

УДК 541.128.13

## РУТЕНИЙ-УГЛЕРОДНЫЙ НАНОКОМПОЗИТ

© 2009 Н.Б. Шитова<sup>1</sup>, П.Г. Цырульников<sup>1</sup>, Д.А. Шляпин<sup>1</sup>, П.С. Барбашова<sup>1</sup>,  
Д.И. Кочубей<sup>2,3\*</sup>, В.И. Зайковский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 21 декабря 2008 г.

С использованием методов ПЭМ, РФА, EXAFS показано, что в процессе пиролиза  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3](\text{Cl})_2$  образуются плоские, двумерные наночастицы металлического рутения, стабилизированные в углеродной матрице.

**Ключевые слова:** рутений, комплексы, пиролиз, композит, наночастицы.

## ВВЕДЕНИЕ

Включение различных элементов, в том числе металлических, в состав углеродных материалов расширяет область их практического применения. Металл-углеродные композиты с наноразмерными частицами металла, встроенными в углеродную матрицу, получают в основном следующими методами:

— электродуговой метод с использованием модифицированных металлами углеродных электродов позволяет получать  $\text{M@C}$  композиты, где  $\text{M}$  — большинство металлических элементов Периодической системы. Таким методом получены нанокapsулы из графита и из аморфного углерода, в центре которых находятся частицы металла [ 1, 2 ]. Дуговым методом получают также заполненные нанотрубки [ 3 ];

— химический метод получения  $\text{M@C}$  композитов путем введения в готовый углеродный материал, например, неграфитизированный углерод, соли капсулируемого металла с последующими термообработками в атмосфере водорода [ 4, 5 ];

— получение  $\text{M@C}$  из предшественников углеродной матрицы, например, каталитический синтез углеродного волокна с включенными в него металлическими частицами при пиролизе углеводородов на нанесенных металлических катализаторах [ 6 ]. В данном случае нет готового исходного углерода, он образуется в процессе пиролиза органических веществ.

В настоящей работе предпринята попытка получения  $\text{M@C}$  композита путем пиролиза комплексов металла с объемными органическими лигандами, содержащими большое количество атомов углерода вокруг центрального атома металла. Ожидалось, что в процессе пиролиза прочного металлоорганического комплекса могут иметь место формирование углеродной матрицы при деструкции органического лиганда и одновременно восстановление металла. Это может способствовать образованию связей восстановленного металла с углеродом и, как следствие, стабилизации металла в виде наночастиц. Это предположение реализовано при получении  $\text{Ru@C}$  композита путем пиролиза комплексного соединения рутения(II) с дипиридилем, в котором  $[\text{C}]:[\text{Ru}] = 30$ . Наночастицы рутения и графитоподобная углеродная матрица получены в процессе пиролиза комплекса  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]_2\text{A}_2$  ( $\text{A} = \text{OH}^-, \text{Cl}^-$ ). Продукт пиролиза —  $\text{Ru@C}$  — изучен методами ПЭМ, РФА, EXAFS.

\* E-mail: kochubey@catalysis.ru

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез**  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3](\text{Cl})_2$  проведен из  $\text{RuCl}_3\text{OH}$  по методике, описанной в работе [7], с той разницей, что в качестве восстановителя использован гидроксилламин серноокислый.  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3](\text{OH})_2$  получен из  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3](\text{Cl})_2$ . Для этого раствор последнего пропускали через колонку с анионитом АВ-18, находящимся в  $\text{OH}^-$ -форме. Для перевода анионита в  $\text{OH}^-$ -форму исходный АВ-18- $\text{Cl}^-$  сначала промывали требуемым количеством раствора  $\text{KNO}_3$  для получения АВ-18- $\text{NO}_3^-$ , затем пропускали раствор  $\text{KOH}$  в количестве, достаточном для замены  $\text{NO}_3^-$  и получения АВ-18- $\text{OH}^-$ . По-видимому, имел место неполный анионный обмен, и небольшая часть  $\text{NO}_3^-$  сохранилась в анионите. Это привело к образованию примеси  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{NO}_3)_2$ , что проявилось, как рассмотрено ниже, в присутствии среди продуктов терморазложения полученного таким образом  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{OH})_2$  небольших количеств оксидов азота.

**Пиролиз** рутений-дипиридилного комплекса проводили в проточном кварцевом реакторе, помещенном в трубчатую печь, при температуре в зоне реакции 400—700 °С и при малой скорости потока гелия — 2 мл/мин. Температуру поднимали до требуемого значения со скоростью 10 °С/мин и выдерживали 4 ч после ее достижения. Полученный образец охлаждали до комнатной температуры в атмосфере гелия.

**Процесс терморазложения** дипиридилного комплекса рутения  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{OH})_2$  исследован с помощью синхронного термического анализатора STA 449C Jupiter (NETZSCH), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C. Навеску образца массой 5—15 мг помещали в корундовый тигель и прокачивали со скоростью нагрева 10 К/мин в потоке  $\text{Ar}$  (70 мл/мин). Чистота газа — 99,993 %. С помощью масс-спектрометра был проанализирован диапазон масс от 12 до 156 м/е.

**Рентгеновские дифрактограммы** продуктов пиролиза  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]\text{A}_2$  получены на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения.

**EXAFS-спектры.** К-края поглощения рутения регистрировали на станции EXAFS спектроскопии Сибирского центра СИ. Спектры снимали при энергии электронов 2 ГэВ и токе 80 мА в режиме "на пропускание" в накопителе ВЭПП-3. Спектрометр имеет двухкристальный разрезной монохроматор Si(111) и пропорциональные камеры в качестве детекторов. Обработку данных вели по стандартной методике с использованием для выделения осциллирующей части коэффициента поглощения программы VIPER [8] и теоретических параметров, рассчитанных с использованием программы FEFF6 [9]. Спектры моделировали в интервале волновых чисел 3—14 Å<sup>-1</sup> для данных в виде  $k^3\chi(k)$ .

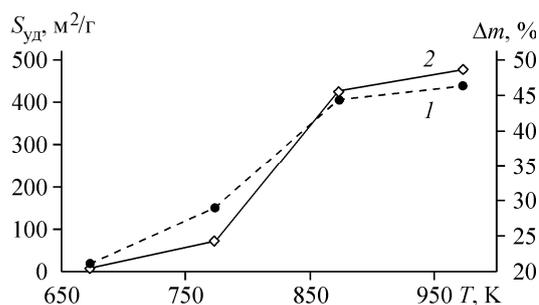
**Электронная микроскопия** выполнена на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 фирмы Jeol с ускоряющим напряжением 200 кВ.

**Величины удельной поверхности** рутений-углеродных образцов определены по одноточечной адсорбции азота при температуре 77 К на приборе "Sorpty 1750" фирмы Carlo Erba.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом термогравиметрии показано, что разложение дипиридилного комплекса рутения(II) в инертной среде является сложным, многоступенчатым процессом. Анализ термогравиметрических кривых и сопряженных с ними данных масс-спектрометрии позволяет предположить следующую схему разложения  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{OH})_2$ . В интервале температур 30—330 °С идет дегидратация образца и окисление комплекса примесным  $\text{NO}_3^-$  с выделением  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ . В области 330—600 °С происходит активное разрушение комплекса с отщеплением сначала дипиридилных фрагментов, затем пиридилных колец. Параллельно идет осмоление. Около 600 °С заканчивается интенсивное разложение  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{OH})_2$  с выделением его фрагментов — пиридина и дипиридила, которые фиксируются в масс-спектре в виде соответствующих ионов. В интервале 600—800 °С наблюдается глубокая деструкция образующегося конденсированного продукта с выделением легких углеводородов, проявляющихся в масс-спектре в виде частиц  $\text{C}_2\text{H}_n^+$  ( $n = 2\div 6$ ). Общая потеря массы составляет 36,2 %.

Рис. 1. Влияние температуры пиролиза на потерю массы (1) и величину удельной поверхности (2) продуктов пиролиза  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{OH})_2$  в атмосфере гелия



При проведении пиролиза  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{OH})_2$  в атмосфере гелия при температурах от 400 до 600 °С наблюдается увеличение потери массы образца с ростом температуры в соответствии с данными термогравиметрии. Увеличение потери массы практически прекращается в области 600—700 °С (рис. 1). При этом по мере роста температуры пиролиза наблюдается увеличение удельной поверхности формирующегося рутений-углеродного материала. Следует отметить, что  $S_{\text{уд}}$  для  $\text{Ru}@C$ , полученного при температуре 600 и 700 °С, достигает достаточно высоких значений: 424 и 477 м<sup>2</sup>/г соответственно.

На величину  $S_{\text{уд}}$  образцов  $\text{Ru}-C$  заметно влияет природа внешнесферного аниона. Замена  $\text{OH}^-$  на  $\text{Cl}^-$  приводит к значительному снижению площади удельной поверхности  $\text{Ru}$ -композиата от 477 м<sup>2</sup>/г для  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3](\text{OH})_2$  до 127 м<sup>2</sup>/г для  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]\text{Cl}_2$  при проведении пиролиза в одинаковом режиме (700 °С, 4 ч).

На дифрактограммах образцов, полученных при 400 и 500 °С, наблюдаются интенсивные рефлексы при  $2\theta = 11$  и  $12^\circ$  соответственно. Они могут быть отнесены к слоистым асфальтеноподобным ассоциатам, образование которых вероятно в данной температурной области. Начиная с 600 °С эти рефлексы исчезают.

Близкие значения потери массы в процессе пиролиза  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{OH})_2$  при 873 и 973 К, близкие величины удельной поверхности продуктов пиролиза, а также исчезновение пиков при  $2\theta = 11$  и  $12^\circ$  указывает на то, что, начиная с температуры ~873 К,  $\text{Ru}@C$  композит практически сформирован. Учитывая это, а также данные термогравиметрического анализа, наиболее детально изучали  $\text{Ru}@C$ , полученный при 700 °С. Показано, что он характеризуется большим содержанием рутения — 22 % мас. При получении композита потерь рутения не происходит, практически весь рутений, содержащийся в исходном  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{OH})_2$ , сохраняется в  $\text{Ru}@C$ . Как показано далее методом EXAFS, рутений в процессе пиролиза переходит в восстановленное состояние. В качестве восстановителя может выступать водород, образующийся при деструкции органического лиганда. Аналогичное явление наблюдали при изучении стадий термического разложения фенантролиновых [10] и дипиридилных [11] комплексов хлоридов кобальта(II) и никеля(II) в инертной атмосфере. В этих работах методом РФА показано наличие в конечных продуктах металлического кобальта и никеля. При этом продукты разложения этих комплексов практически не охарактеризованы, их структура не изучена.

По данным РФА рутений в  $\text{Ru}-C$ -композите находится в высокодисперсном состоянии, несмотря на его большую концентрацию. В соответствии с этим дифракционные максимумы в дифрактограммах РФА  $\text{Ru}-C$ , относящиеся к металлическому рутению, либо вообще отсутствуют даже в области  $2\theta \approx 44-45^\circ$ , где находится самый интенсивный рефлекс, соответствующий отражению от плоскости (101) металлического рутения, либо этот рефлекс проявляется в виде широкой малоинтенсивной линии. Это свидетельствует о том, что большая часть рутения находится в рентгеноаморфном состоянии и не детектируется методом РФА. Ориентировочная оценка размера областей когерентного рассеяния рутения для таких образцов дает  $d_{\text{ср}} \approx 2,0 - 2,5$  нм.

На снимках ПЭМ высокого разрешения  $\text{Ru}@C$  композита (рис. 2) видны частицы рутения размером 1,5—2,0 нм (преобладает межплоскостное расстояние 0,21 нм, которое может быть отнесено как к  $d_{101} = 0,206$  нм, так и к  $d_{002} = 0,214$  нм металлического рутения с учетом ошибки измерения расстояния  $\approx 5$  % методом электронной микроскопии в данном случае). Следует отметить, что частицы металла довольно равномерно распределены в углеродной матрице, и их размеры мало отличаются друг от друга. Углеродная матрица состоит из взаимно разупорядоченных углеродных слоев, сформированных вокруг частиц рутения. Межслоевое расстояние

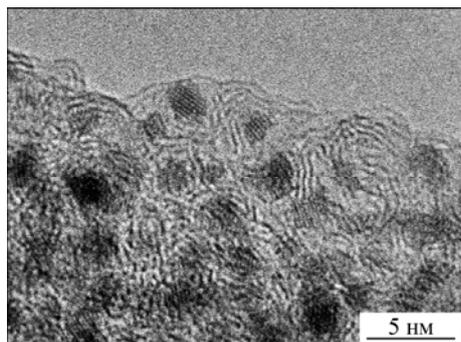


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок композита Ru@C

( $d = 0,35$  нм) характерно для графитоподобной турбостратной структуры углерода [12]. Видно, как параллельно расположенные углеродные слои огибают частицы Ru, и ближайшие слои тесно прилегают к поверхности металла. Рутений располагается в центре. Таким образом, мы наблюдаем образование Ru—C-нанокompозитов с размерами частиц (рутений + слои углерода) около 5 нм. В этом случае сильное Ru—C-взаимодействие стабилизирует

высокодисперсные частицы рутения от спекания в жестких условиях пиролиза (700 °C).

Данные EXAFS указывают на образование множества связей Ru—C. В спектре Ru@C композита проявляются два расстояния: Ru—Ru (0,267 нм, координационное число 4,0) и Ru—C (0,206 нм, координационное число 10,0). При этом интенсивность сигнала, соответствующего расстоянию Ru—Ru, сравнительно мала. В основном представлено расстояние Ru—C. Следует отметить, что наблюдающийся набор расстояний вокруг атомов рутения не отвечает стехиометрическому карбиду рутения RuC, в котором согласно рентгеноструктурным данным рутений окружен шестью атомами углерода на расстоянии 0,219 нм и шестью атомами рутения на расстоянии 0,291 нм [13]. Наблюдаемые структуры не соответствуют структуре карбида как по величине межатомных расстояний, так и по величине координационных чисел. Координационное число окружения рутения углеродом в изученных системах равно  $\sim 10$ , что не типично для обычных стехиометрических соединений рутения.

Такое высокое координационное число по связи Ru—C не может наблюдаться для наночастиц металла, наблюдаемых методом электронной микроскопии, поскольку для частиц размерами 2 нм усредненное координационное число, определенное методом EXAFS для расстояния Ru—C, составляет 0,4. Возможны две модели строения композита Ru—C, объясняющие данные EXAFS. Первая модель заключается в том, что частично рутений находится в виде металлических частиц, наблюдаемых методами РФА и ПЭМ, а остальной рутений находится в атомарном состоянии и распределен в объеме аморфного углерода. Эта модель противоречит тому, что в исследованных образцах, различающихся по условиям приготовления (температура восстановления 600 и 700 °C; время восстановления 2 и 4 ч) наблюдаемые координационные числа по расстояниям Ru—C и Ru—Ru полностью совпадают, хотя их дифрактограммы по отношению к металлическому рутению могут различаться.

Более вероятной является вторая модель, согласно которой большая часть рутения находится в виде двумерных монослойных частиц малого диаметра, имеющих плотнейшую упаковку. Образование таких частиц при интеркаляции в кристаллический графит палладия и никеля с образованием "гексагональной" структуры, образованной плотноупакованной плоскостью (111), описано в литературе [14—16]. Однако для рутения, даже интеркалированного в графит и, тем более, в пироуглерод, таких данных нет.

Согласно этой модели рутений находится в виде плоских частиц малого диаметра, поскольку наблюдаемое расстояние Ru—Ru (2,67 Å) характерно для металла, но координационное число рутения здесь мало, не 12, как в Ru<sub>мет</sub>, а  $\sim 4$ . Частицы являются монослойными, поскольку только такое строение позволяет получить наблюдаемое координационное число для расстояния Ru—C. Это объясняет величины координационных чисел как для расстояния Ru—Ru, так и для расстояния Ru—C. Малая величина координационного числа для расстояния Ru—Ru связана с тем, что частицы плоские, толщиной в один слой атомов рутения, и малого диаметра. Максимальное координационное число для расстояния Ru—Ru равно 6 для частиц большого диаметра и уменьшается с уменьшением размера. Метод EXAFS позволяет оценить только нижнюю границу диаметра таких частиц, поскольку регистрируется усредненное координационное число, которое зависит от доли внешних атомов, т.е. от формы частиц, и от степени разупорядоченности расстояний, фактора Дебая—Уоллера. Такая оценка с учетом погрешности расчета показывает, что диаметр таких частиц не менее 1,2 нм. В случае плоской, однослойной,

металлической частицы все атомы рутения доступны для контакта с атомами углерода, который образует также гексагональные структуры, блокирующие атомы рутения с обеих сторон по данным электронной микроскопии. Согласно литературным данным, в слоистых соединениях графита с переходными металлами атомы металла образуют с сетками графита *p*-комплексы ароматического, олефинового или аллильного типа [17]. Такие данные имеются для слоистых соединений графита с хромом, молибденом, палладием. Для координации рутения в пирографите таких данных нет. В зависимости от типа связи координационное число для расстояния Ru—C будет различным. Исходя из полученного значения координационного числа 10, можно предположить что рутений образует с пироуглеродом связи, соответствующие расположению атома металла в центре между двумя шестичленными кольцами углерода. Малый диаметр частиц углерода позволяет осуществить такую координацию для большинства атомов, входящих в частицу металла без графитизации углерода. Понижение координационного числа с 12 до 10, по-видимому, объясняется неточным соответствием решеток углерода и рутения, что вызывает смещение атомов рутения из центра углеродного кольца и появление набора расстояний Ru—C.

Таким образом, результаты, полученные методами РФА, ПЭМВР и EXAFS при изучении продуктов пиролиза комплексов рутения, свидетельствуют о том, что образуется рутений-углеродный композит, содержащий плоские наночастицы металлического рутения, стабилизированные углеродом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seraphin S., Zhou D., Jiao J. // J. Appl. Phys. – 1996. – **80**. – P. 2097.
2. Saito Y., Nishikubo K., Kawabata K. et al. // Ibid. – P. 3062.
3. Guerret-Piecourt C., Bouar Y.L., Loiseau A. et al. // Nature. – 1994. – **372**. – P. 761.
4. Harris P.J.F., Tsang S.C. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **293**. – P. 53.
5. Harris P.J.F., Tsang S.C. // Carbon. – 1998. – **36**. – P. 1859.
6. Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайцева Н.А. // Кинетика и катализ. – 1998. – **39**, № 3. – С. 407.
7. Liu C.F., Bailar J.C. // Inorg. Chem. – 1964. – **3**. – P. 1085.
8. Klementiev K.V. VIPER for Windows, freeware: [www.desy.de/~klmn/viper.html](http://www.desy.de/~klmn/viper.html); Klementev K.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – **34**. – P. 209.
9. Rehr J.J., Ankudinov A.L. // Rad. Phys. Chem. – 2004. – **70**. – P. 453.
10. Крятова О.П., Машикин О.А., Калибачук В.А. // Журн. неорганической химии. – 1995. – **40**, № 12. – С. 1973.
11. Крятова О.П., Калибачук В.А. // Там же. – 1998. – **43**, № 1. – С. 112.
12. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
13. Kempter C.P., Nadler M.R. // Ref. J. Chem. Phys. – 1960. – **33**. – P. 1580.
14. Walter J., Shioyama H. // Phys. Lett. A. – 1999. – **254**. – P. 65.
15. Walter J., Heiermann J., Dyker G. et al. // J. Catal. – 2000. – **189**. – P. 449.
16. Lamber R., Jaeger N., Schulz-Ekloff G. // Surf. Sci. – 1988. – **197**. – P. 402.
17. Тремел В., Хоффманн Р., Вольфин М.Е., Новиков Ю.Н. // Металлоорганическая химия. – 1988. – **1**, № 6. – С. 1370.