

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.723

СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ
И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И НИКЕЛЯ НА ГРАФИТЕ

© 2019 г. М. В. Гришин^{1*}, А. К. Гатин¹, Н. В. Дохликова¹,
Н. Н. Колченко¹, С. Ю. Сарвадий¹, Б. Р. Шуб¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.03.2018;

после доработки 21.03.2018;

принята в печать 20.04.2018

Представлены результаты исследований взаимодействия H_2 , O_2 и CO с единичными наночастицами золота и окисленного никеля, образующих двухкомпонентное покрытие на графите. Установлено, что на золоте, в отличие от никеля, водород и окись углерода образуют частицы HCO , которые впоследствии могут мигрировать и адсорбироваться на наночастицах никеля. Кислород окисляет преимущественно те частицы HCO , которые связаны с золотом. Среди продуктов взаимодействия перечисленных выше газов обнаружены также молекулы H_2O и CO_2 .

Ключевые слова: наночастицы, золото, никель, водород, монооксид углерода, кислород, адсорбция, взаимодействие.

DOI: 10.1134/S0207401X18120063

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе смесей наночастиц двух типов представляют значительный интерес. Установлено, что биметаллические катализаторы можно успешно использовать для гидрирования CO [1, 2] и ароматических нитросоединений [3], крекинговых процессов [4], синтеза метанола [5] и других процессов. Показано, что в ряде случаев биметаллические системы значительно превосходят монометаллические [6–12]. Одними из наиболее перспективных оказались катализаторы типа $Au-Me$ (Me – второй металл), которые позволяют создавать новые системы, физические и химические свойства которых могут резко отличаться от свойств исходных наночастиц [13–16]. Например, обнаружено, что катализаторы на основе Au и Ni наночастиц могут быть эффективнее монометаллических (на основе только Au или только Ni) в сотни раз [17]. В то же время оказалось, что химические, в частности каталитические, свойства биметаллических систем могут резко отличаться от свойств монометаллических катализаторов, состоящих из отдельных компонентов системы, что вызывает необходимость их дополнительных исследований.

Как правило, для выявления структуры и электронного строения нанесенных наночастиц применяются методы просвечивающей электронной

микроскопии, рентгенофазового анализа (РФЭС), ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области [18, 19], а также зондовые методы, позволяющие исследовать отдельные наночастицы. Зондовые методы используются преимущественно для изучения процессов роста нанокластеров [20, 21], их формы [22], распределения на поверхности подложки [23–25] и т.п. Однако информация, получаемая зондовыми методами, помимо структуры может содержать данные и о локальном электронном строении наночастиц, в том числе на различных этапах химических взаимодействий, что невозможно получить другими способами. Для этого топографические измерения дополняются спектроскопическими. Например, благодаря использованию методов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии можно определять не только размеры и форму отдельных наночастиц, но также получать информацию об их электронном строении с высоким пространственным разрешением и идентифицировать адсорбированные на них молекулы [26, 27].

Цель данной работы – установление морфологии и особенностей локального электронного строения покрытий на основе золотых и никелевых наночастиц на графите, а также закономерностей взаимодействия таких покрытий с газами – H_2 , O_2 , и CO . Экспериментальные исследования дополняются квантово-химическим моделирова-

нием биметаллических систем с использованием метода теории функционала плотности (ТФП).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты проведены в условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов $P \leq 2 \cdot 10^{-10}$ Торр). Это позволило исключить неконтролируемое изменение химического состава образцов за счет остаточных газов и обеспечило достоверность получаемой информации.

Для синтеза покрытия на основе золотых и/или никелевых наночастиц использовался метод пропитки. Водные растворы HAuCl_4 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией металла $2.4 \cdot 10^{-5}$ г/мл наносились на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), высушивались и прогревались в течение нескольких часов при $T = 500\text{--}750$ К в сверхвысоком вакууме.

Для анализа особенностей структуры и электронного строения единичных наночастиц применялся метод сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. С целью выявления результатов химического взаимодействия использовались методы сканирующей туннельной спектроскопии — измерение вольт-амперных характеристик наноконтактов СТМ, содержащих нанесенные на подложку наночастицы (далее — ВАХ наночастиц). В результате химического воздействия ВАХ наночастиц могли претерпевать качественные изменения. Например, до взаимодействия с водородом ВАХ наноконтакта СТМ, содержащего наночастицу золота, имели типичную для наночастиц металлов форму с отличной от нуля производной в окрестности нуля (так называемая S-образная ВАХ). После экспозиции в водороде на ВАХ появляется участок с проводимостью, близкой к нулю. Такая Z-образная ВАХ типична для наночастиц, состоящих из полупроводниковых материалов. Эффект S–Z-изменения формы ВАХ — удобный для экспериментов в СТМ способ обнаружения факта изменения химического состава поверхности наночастиц. В некоторых случаях происходили яркие качественные изменения формы ВАХ — появление локальных максимумов. Связь между локальными максимумами на ВАХ наночастиц, покрытых адсорбированными молекулами, и электронно-колебательным возбуждением последних обсуждалась нами ранее [28]. Для этого рассматривалась модель туннелирования электронов через энергетические уровни центров захвата $E_{1,2}(U)$, которые находятся в области туннельного контакта. При условии достаточно большого времени пребывания электрона на центре резонансного туннелирования сопровождается многоквантовыми колебательными переходами, в результате чего на ВАХ появляются локальные максимумы, расстояние между которыми, dU , численно равно харак-

терному колебательному кванту адсорбированной частицы, $h\nu$. В некоторых случаях экспериментально измеренные значения энергий квантов электронно-колебательного возбуждения оказываются больше значений, измеренных другими методами, например, с помощью ИК-спектроскопии. В том случае, если молекула адсорбировалась на окисленной поверхности, падение напряжения, приложенного к наноконтакту СТМ, приходится на вакуум и слой оксида, что и приводит к кажущемуся увеличению измеряемой величины. Таким образом, по электронно-колебательным спектрам единичных адсорбатов оказалось возможным определить их элементный состав, что принципиально невозможно сделать иными спектроскопическими методами. Кроме того, различия между “измеренными” и “табличными” значениями квантов электронно-колебательного возбуждения позволяют оценить толщину непроводящей пленки. Эти методы являются неразрушающими и, в некоторых случаях, обеспечивают проведение измерений *in situ*.

Оже-спектроскопия позволяет корректно интерпретировать результаты спектроскопических измерений в СТМ.

Контроль химического состава газовой среды сверхвысоковакуумной камеры на всех этапах работы, включая: синтез биметаллических покрытий, напуск газообразных реагентов и выделение продуктов их взаимодействия, осуществлялся с помощью масс-спектрометрии.

При проведении экспериментов по определению адсорбционных характеристик образцы, содержащие наночастицы золота и никеля, экспонировались в H_2 , O_2 , CO при $P = 1 \cdot 10^{-6}$ Торр и $T = 300$ К в течение 30 мин. Экспозиция измерялась в L (Ленгмюрах, $1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6}$ Торр · с). Все дальнейшие топографические и спектроскопические измерения проводились после удаления газа из установки.

Для квантовохимического моделирования структуры были использованы мощности суперкомпьютерного центра РАН и электронного строения наночастиц применялись программные пакеты QuantumEspresso-5.1, 5.4 с дискретизацией на базисе плоских волн [28] и OpenMX-3.7 [29], использующий для базисного набора атомноцентрированные численные орбитали. В последнем случае для золота был взят базис $s2p2d1$, для водорода $s1p1$ (приблизительно удвоенный минимальный набор). В вычислениях использовались учитывающие релятивистский характер движения внешних валентных электронов золота псевдопотенциалы, обобщенное градиентное приближение и обменно-корреляционный функционал PBE [30]. Корректность выбора тестировалась сравнением с известными данными по энергии и длине связи для димеров Au–H и Au–Au. Атомное стро-

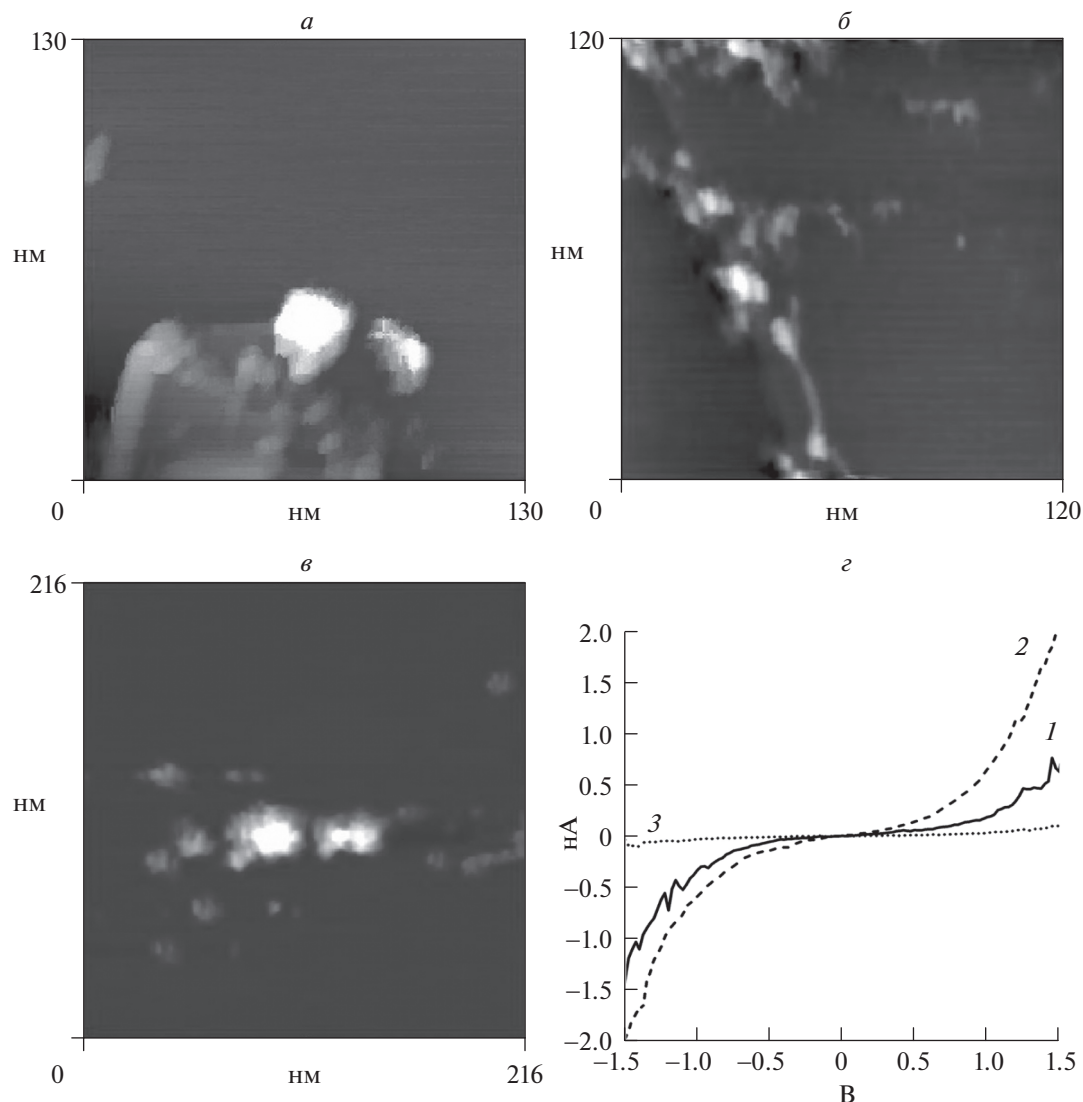


Рис. 1. Топографическое изображение и электронное строение наночастиц, образующих моно- и биметаллические покрытия: *a* – Au, *б* – Ni, *в* – AuNi; *г* – вольт-амперные характеристики наночастиц и подложки: кривая 1 – высокоупорядоченный пиролитический графит, кривая 2 – Au, кривая 3 – Ni.

ение кластера золота Au_{13} оптимизировалось с помощью квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология наноструктурированных покрытий

Анализ морфологии получившихся покрытий в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) показал, что наночастицы образуются только в том случае, когда на поверхность ВОПГ наносится вначале раствор HAuCl_4 , а затем $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, либо оба раствора вместе. В результате использования описанной выше методики на подложке появились почти сферические наночастицы с диаметра-

ми 2–3 и 4–6 нм, расположенные преимущественно вблизи границ террас графита. Степень заполнения поверхности подложки наночастицами составляла 5–7%. Большая часть наночастиц входит в состав скоплений, которые могли состоять как из близких по диаметру наночастиц (гомогенные скопления), так и из наночастиц, различающихся своими диаметрами (гетерогенные скопления). В результате спектроскопических исследований в СТМ установлено, что наночастицы размером 4–6 нм состоят из золота, а наночастицы размером 2–3 нм – из никеля и покрыты оксидной пленкой. Этот вывод можно сделать на основе анализа ВАХ наночастиц Au и Ni. Вопрос о существовании собственно золото-никелевых наночастиц в наших экспериментах остался откры-

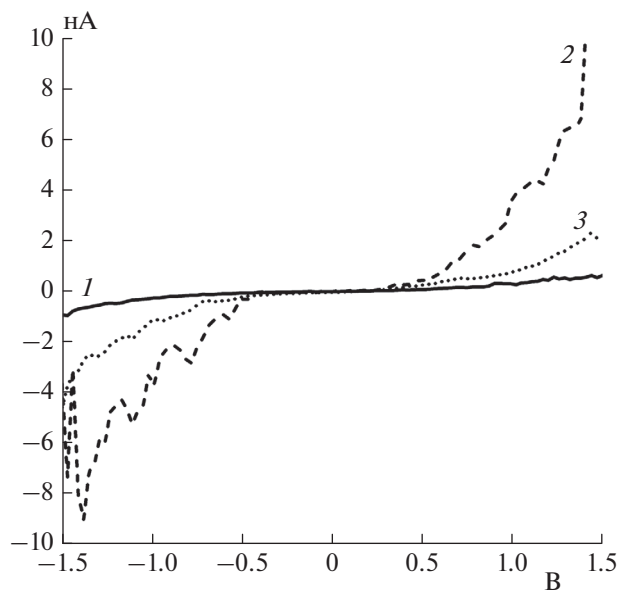


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики наночастиц золота после экспозиции в различных газах: 1 – H_2 , кривая 2 – CO , кривая 3 – O_2 .

тым, однако в работе [31] такая возможность исключается. Результаты топографических и спектроскопических измерений приведены на рис. 1.

Адсорбционные и каталитические свойства моно- и биметаллических покрытий

Адсорбционные и каталитические свойства моно- и биметаллических покрытий на основе наночастиц Au и Ni определены по отношению к водороду, кислороду, монооксиду углерода.

Ранее нами было установлено, что в результате диссоциативной адсорбции водорода на золотых наночастицах происходит перестройка их электронного строения: в спектре энергий электронов появляется щель шириной 0.5–1 эВ и более. Результаты квантово-химического моделирования адсорбционных комплексов, в которых моделью наночастицы на подложке являлась система $\text{Au}_{13}\text{C}_{54}$, представляющая собой 13-атомный икосаэдрический изомер кластера золота, помещенный над чешуйкой графена, состоящей из 54 атомов, полностью подтвердили экспериментальные наблюдения. Атомы водорода встраиваются в данную систему по периметру золотого кластера, причем энергия связи Au–H составляет около 4 эВ. Воздействие адатома на электронную подсистему кластера золота сильно, но локально, т.е. в наибольшей степени трансформируется плотность электронных состояний ближайшего к атому водорода атома золота, а влияние водорода на прочие атомы золотого кластера минимально. Следует отметить, что в условиях эксперимента время

установления конечного (стационарного) состояния системы весьма велико (до суток). Это указывает на наличие существенных активационных барьеров как для актов поверхностной миграции адатомов водорода, так и для процессов структурной перестройки наночастицы. Также показано, что адсорбция водорода активирует наночастицы золота, т.е. делает возможным адсорбцию на нем и взаимодействие между собой других газов.

Ранее нами также было установлено, что на активированном золоте возможна адсорбция кислорода, который в результате взаимодействия с повторно напущенным в камеру водородом образует молекулы воды. В результате замены водорода на дейтерий во время повторного напуска синтезируются молекулы тяжелой воды. Наблюдавшийся изотопный эффект доказывает правильность использованной в наших экспериментах методики – сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. В данной работе этими же методами изучалось взаимодействие наночастиц золота с CO . Установлено, что в отсутствие адсорбированного водорода каких-либо изменений в состоянии наночастиц Au в результате взаимодействия с CO и O_2 нет. Последующие эксперименты с образцами, содержащими золотые наночастицы, выполнялись только после их предварительной выдержки в водороде, экспозиция 2000 Л. После экспозиции в CO на ВАХ наночастиц появились особенности – серии локальных максимумов, расположенных через равные интервалы по напряжению dU , которые в описываемых экспериментах равны 0.2 и 0.3 В (см. рис. 2, кривая 2). В результате сравнения данных зондовых измерений с данными ИК-измерений [31] установлено, что наблюдается электронно-колебательное возбуждение связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}$ соответственно. Сравнение результатов наших экспериментов с литературными данными работы [32] позволило заключить, что произошло образование частиц HCO , адсорбированных на золоте. Экспозиция частиц образца в O_2 привела к почти полному исчезновению серий локальных максимумов с интервалами $dU_1 = 0.3$ В с одновременным значительным увеличением числа подобных кривых с $dU_2 = 0.2$ В. По данным работы [33] такое значение электронно-колебательного кванта соответствует также возбуждению связей $\text{C}=\text{O}$ в молекуле CO_2 . Следовательно, можно заключить, что частицы HCO окислились с образованием молекул H_2O , которые затем полностью десорбировались, и CO_2 , часть из которых адсорбировалась на поверхности наночастиц. Экспериментально измеренная нами верхняя граница энергии связи CO_2 –Au составляет приблизительно 0.8 эВ. По-видимому, столь большое значение энергии связи обусловлено тем обстоятельством, что один из

атомов кислорода имеет сильную связь с наночастицей.

Изначально после приготовления образца наночастицы никеля, нанесенные на ВОПГ, покрыты слоем оксида. Этот факт детектировался по наличию на ВАХ никелевых наночастиц запрещенной зоны шириной около 3 эВ, что близко к ширине запрещенной зоны кристалла NiO — 3.4 эВ. Некоторое отличие значения этого параметра от табличного обусловлено присутствием в оксидной пленке дефектов — кислородных вакансий. Полученные в СТМ данные совпали с результатами измерений спектра Оже-электронов образца, на котором имелись сигналы углерода, никеля и кислорода. Экспозиция образца в СО привела к заметному сокращению ширины запрещенной зоны до ~1 эВ. Энергетический барьер реакции $\text{CO} + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_2$ составляет всего 0.4 эВ, поэтому она могла проходить в условиях нашего эксперимента. Последующая экспозиция образца в кислороде привела к окислению никеля, что проявилось в увеличении запрещенной зоны на ВАХ наночастиц до примерно 2.6 эВ. Взаимодействие окисленных наночастиц никеля последовательно с водородом, СО и кислородом исследовалось на новом образце. После экспозиции образца в H_2 , а затем в СО ширина запрещенной зоны на ВАХ наночастиц никеля уменьшилась с исходных 3 до 0 эВ, т.е. произошло восстановление оксида никеля. Признаков взаимодействия между собой СО и Н не отмечалось. В результате выдержки образца в кислороде произошло повторное окисление никелевых наночастиц, восстановленных на предыдущих этапах эксперимента. На ВАХ наночастиц Ni появилась запрещенная зона, ширина которой составила 2 эВ. Следует отметить, что окисление никеля оказалось не полным, так как ширина запрещенной зоны не вернулась к исходному значению — 3 эВ (см. ВАХ на рис. 3).

Исследовано взаимодействие покрытия, состоящего из наночастиц золота и никеля, с водородом, кислородом и СО. Взаимодействие биметаллического покрытия с водородом протекало так же, как и взаимодействие золотых и никелевых наночастиц по отдельности. Электронное строение наночастиц Au изменилось с металлического на полупроводниковое, оксид на поверхности наночастиц Ni частично восстановился. Однако экспозиция в кислороде выявила новые эффекты, которые резко отличаются биметаллическое покрытие от монометаллических. На ВАХ наночастиц Au, расположенных на периферии плотноупакованных гетерогенных скоплений, наблюдались серии локальных максимумов с $dU_3 = 0.4$ и $dU_4 = 0.2$ В, причем на одной группе кривых наблюдались локальные максимумы с dU_3 , на другой группе — кривые с dU_3 и dU_4 . Они с точностью до размерного множителя (заряда электрона

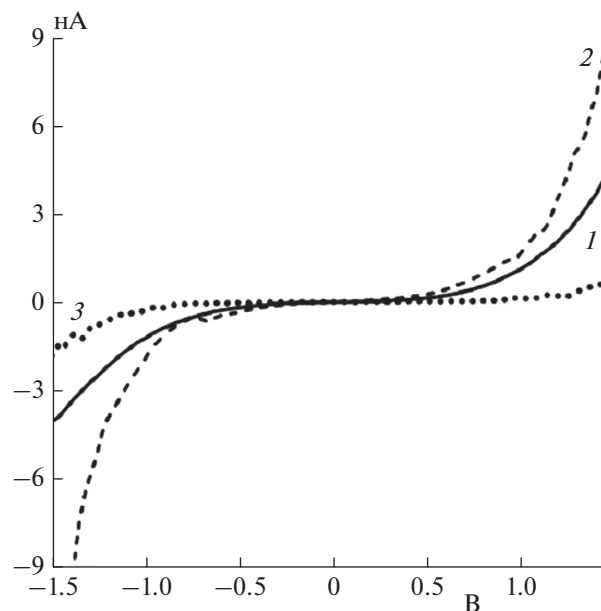


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики наночастиц никеля после экспозиции в различных газах: 1 — H_2 , кривая 2 — СО, кривая 3 — O_2 .

$e = 1$) совпадают с энергией кванта колебательно-возбуждения О—Н связи и деформационного колебания молекулы H_2O . Кроме того, на наночастицах Ni обнаружилось довольно большое количество ВАХ с сериями максимумов с $dU_5 = 0.5$ и $dU_6 = 0.6$ эВ. Перечисленные выше данные позволяют сделать вывод о том, что на золотых и никелевых наночастицах в результате взаимодействия с водородом произошло образование молекул H_2O и/или ОН-групп. Причина того, что энергии квантов электронно-колебательного возбуждения одного и того же типа могут различаться, приведена выше в разделе “Эксперимент”. Отметим, что подобные кривые на удаленных от кластеров наночастицах в настоящем эксперименте не замечены. При прогреве в вакууме при $T = 500$ К в течение 4 ч и последующем повторном измерении ВАХ установлено, что количество молекул H_2O (и ОН-групп) на наночастицах заметно возрастает. Оценка энергии связи по Френкелю дает величину в 1.5 эВ. В результате экспозиции биметаллического покрытия в СО образовалось значительное количество частиц формил-радикала ($\text{НСО}\cdot$). Они адсорбировались не только на золотых, но и на окисленных наночастицах никеля. Формил-радикалам, адсорбированным на золоте, соответствуют ВАХ наночастиц с сериями локальных максимумов с $dU_1 = 0.3$ В, а формил-радикалам, адсорбированным на окисленном никеле — аналогичные серии с $dU_7 = 0.35$ В. Большая часть формил-радикалов локализована на золоте, а меньшая — на оставшихся, частично окислен-

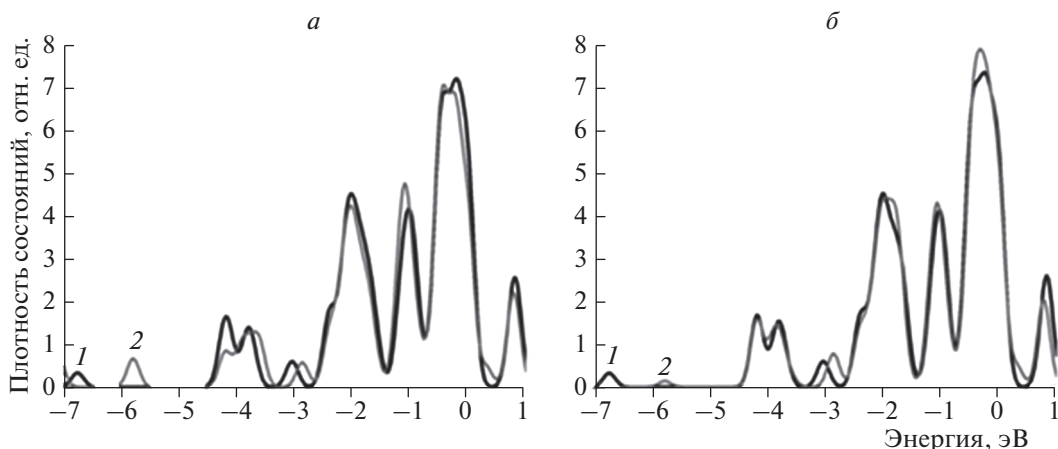


Рис. 4. Спроектированные плотности состояний: *а* – на атоме никеля, взаимодействующим с атомом водорода, *б* – на атоме никеля, ближайшем к взаимодействующему с водородом атомом никеля. Кривые 1 соответствуют исходным спроектированным плотностям состояний атомов кластера Ni13; кривые 2 соответствуют спроектированным плотностям состояний атомов никеля кластера Ni13H.

ных наночастицах никеля. Последовавшая затем экспозиция образца в кислороде привела к окислению формил-радикалов с образованием воды и диоксида углерода, т.е. число ВАХ с сериями локальных максимумов с $dU_1 = 0.3$ В упало почти до нуля, доли ВАХ с сериями локальных максимумов с $dU_8 = 0.2$ и $dU_5 = 0.5$ В, напротив, возросли. Часть формил-радикалов, адсорбированных на частично окисленном никеле, сохранилась. Таким образом, эффект от добавления никелевых наночастиц к золотым наночастицам проявляется в том, что, во-первых, на биметаллическом покрытии в заметном количестве синтезируется вода и, во-вторых, частично предотвращается окисление формил-радикала.

Квантовохимическое моделирование

В рамках теории функционала плотности было проведено моделирующее адсорбцию исследование взаимодействия водорода с кластерами золота и никеля. Для моделирования наночастиц выбраны 13-атомные икосаэдрические изомеры Au₁₃ и Ni₁₃.

Эффекты взаимодействия водорода с кластером золота описаны выше. Показано, что энергия связи Au–Н составляет порядка 4 эВ. При этом происходит значительное уменьшение околофермиевской плотности электронных состояний золота вблизи места адсорбции водорода, что соответствует появлению на измеренных экспериментально ВАХ наночастиц золота запрещенной зоны.

Взаимодействие атома Н с наночастицей Ni₁₃ протекает иначе. Для установления наиболее энергетически выгодного положения водорода на поверхности кластера никеля проведены расчеты энергии связи для трех сайтов адсорбции атома водорода: atop (над одним атомом никеля), bridge

(над двумя атомами никеля), hollow (над гранью, образованной тремя атомами никеля). Оказалось, что энергия связи Н–Ni максимальна для положения bridge $E_{св} = 3.91$, а минимальное значение $E_{св} = 3.68$ эВ принимает для положения atop. Положение hollow характеризуется $E_{св} = 3.88$ эВ. Таким образом, наиболее стабильными оказываются сайты над двумя и тремя атомами никеля, при этом различия в значениях энергии связи между ними невелики.

Для того чтобы определить, насколько сильно адсорбция водорода влияет на электронную структуру кластера, а именно энергетический спектр атомов, проведен расчет спроектированных плотностей состояний для атомов никеля вблизи сайта адсорбции, результаты которого приведены на рис. 4. Из него видно, что взаимодействие с водородом не вызывает снижения плотности состояний на атоме никеля. Таким образом, взаимодействие водорода с кластерами никеля значительно отличается от взаимодействия водорода с кластерами золота, в которых происходит существенное снижение плотности состояний в околофермиевской области энергий. Результаты зондовых измерений, а именно неизменность формы ВАХ наночастиц никеля после экспозиции в водороде, совпадают с данными квантовохимических расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что золото-никелевое покрытие на графите состоит из наночастиц Au и Ni, входящих в состав гомо- и гетерогенных скоплений. Установлено, что в большинстве случаев взаимодействие газов – водорода, кислорода и оксида углерода – между собой и с наночастица-

ми протекает так, как будто второй компонент покрытия отсутствует. Например, синтез частиц НСО из водорода и оксида углерода и их окисление кислородом наблюдаются только на наночастицах Au, но не на наночастицах Ni. Результаты адсорбции водорода и кислорода также не зависят от присутствия второго компонента покрытия. В частности, как в моно-, так и в биметаллических покрытиях, адсорбция кислорода на золоте оказывается возможной только после предварительной адсорбции водорода. Однако образование молекул H₂O в биметаллической Au–Ni системе происходит в результате двухстадийного процесса (экспозиция вначале в H₂, а затем в O₂), в отличие от трехстадийного (экспозиция последовательно в H₂, O₂ и повторно в H₂), протекающего на наноструктурированном покрытии из золота. Это означает, что в исследованной нами системе латеральное взаимодействие между золотыми и никелевыми наночастицами не носит принципиального характера. Квантовохимическое моделирование выявило существенное различие в механизмах взаимодействия атомарного водорода с наночастицами золота и никеля.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема 45.9, 0082-2014-0011, АААА-А17-117111600093-8), а также при частичной поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты №№ 16-03-00046, 17-03-00275, 18-03-00060, 16-29-05119). При расчетах использовались ресурсы Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В. // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 10. С. 1.
2. Потемкин Д.И., Сапарбаев Э.С., Задесенец А.В. и др. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 5. С. 383.
3. Образцова И.И., Ерёменко Н.К., Сименюк Г.Ю., Ерёменко А.Н., Трясунов Б.Г. // Химия твердого топлива. 2012. № 6. С. 36.
4. Вутолкина А.В., Кардашев С.В., Кардашева Ю.С. и др. // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 6 (598). С. 10.
5. Мерчински П., Чешельски Р., Кедзьора А., Манукевич В., Манецки Т. // Катализ в промышленности. 2017. № 1. С. 6.
6. Sinflet J.H. Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications. New York: Wiley, 1983.
7. Sachtler W.M.H. // Le Vide. 1979. V. 163. P. 19.
8. Augustine S.N., Sachtler W.M.H. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 5953.
9. Huang Y.Y., Sachtler W.M.H. // J. Catal. 1999. V. 188. P. 215.
10. Bonarowska M., Malinowski A., Karpinski Z. // Appl. Catal., A. 1999. V. 188. P. 145.
11. Barnett A.E., Carter J.L., Sinfelt J.H. Inhibition of hydrogenolysis: Патент США 3617518. 1971.
12. Diaz G., Gomezcortes A., Benaisa M. // Catal. Lett. 1996. V. 38. P. 63.
13. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. // Chem. Rev. 2008. V. 108. Issue 3. P. 845.
14. Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В. и др. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 10. С. 885.
15. Wang A., Liu X.Y., Mou C.-Y., Zhang T. // J. Catal. 2013. V. 308. P. 258.
16. Ashraf I., Skandary S., Khaywah M.Y. et al. // Photonics. 2015. V. 2. P. 838.
17. Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 10. С. 2215.
18. Бухтияров В.И., Слывко М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
19. Николаев С.А., Голубина Е.В., Кустов Л.М. и др. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 3. С. 326.
20. Gai Z., Howe J.Y., Guo J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 023107.
21. Abbott H.I., Aumer A., Lei Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 17099.
22. Napetschnig E., Schmid M., Varga P. // Surf. Sci. 2007. V. 601. P. 3233.
23. Santra A.K., Yang F., Goodman D.W. // Surf. Sci. 2004. V. 548. P. 324.
24. Park J.B., Ratliff J.S., Ma S., Chen D.A. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 2913.
25. Davies R.J., Bowker M., Davies P.R., Morgan D.J. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 9018.
26. Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 11–12. С. 45.
27. Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 8. С. 1696.
28. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502.
29. Ozaki T. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 155108.
30. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
31. Wohar M.M., Jagodzinski P.W. // J. Mol. Spectrosc. 1991. V. 148. P. 13.
32. Rothaemel M., Zanthoff H.W., Baerns M. // Catal. Lett. 1994. V. 28. P. 321.
33. Fastow M., Kosirovski Y., Folman M. // J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena. 1993. V. 64–65. P. 643.