

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.023.5+539.232

МОРФОЛОГИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ  
НА ОСНОВЕ ПЛАТИНОВЫХ И БОРОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

© 2019 г. В. А. Харитонов<sup>1\*</sup>, М. В. Гришин<sup>1</sup>, С. А. Уласевич<sup>2</sup>, С. Ю. Сарвадий<sup>1</sup>, Б. Р. Шуб<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Белоруссия

\*E-mail: vch.ost@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2018;

после доработки 23.03.2018;

принята в печать 20.04.2018

Морфология двухкомпонентных нанокатализаторов, образованных борорганическими наночастицами и наночастицами платины, нанесенными на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, установлена методами сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Методом сканирующей туннельной спектроскопии установлены электронное строение и проводимость наночастиц, образующих покрытия.

*Ключевые слова:* сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, карбораны, платина, наноструктурированные покрытия.

DOI: 10.1134/S0207401X19010084

ВВЕДЕНИЕ

Использование нескольких наноструктурированных компонентов в одном функциональном покрытии позволяет комбинировать и усиливать их полезные свойства, а также получать качественно новые материалы, существенно отличные от исходных компонентов, что позволяет создавать нанокатализаторы с повышенной селективностью, активностью и стабильностью [1, 2]. В то же время, разработка, рациональное использование и применение новых нанокатализаторов требуют глубокого понимания обуславливающих их свойства причин [3–5]. Примеры использования нескольких компонентов для получения уникальных каталитических свойств широко распространены в области нанокатализа. В частности, сочетание наночастиц платины с одним или двумя другими металлическими компонентами позволяет создавать нанокатализаторы с высокими селективностью, каталитической активностью и стабильностью для процессов гидрирования C=C [6–8], C=O [9–11] и N=O [12] связей, дегидрирования алканов [13, 14], разложения аммиака [15, 16] и диамида [17], окисления CO [18–20], конверсии водяного газа [21–24] и CH<sub>4</sub> [25–27], и др.

Ранее нами впервые была обнаружена способность борорганических наночастиц (БОН) состава (C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub> проявлять каталитические свойства в реакциях разложения аммиака и гидрирования этилена [28, 29]. Кроме того, было установлено,

что проводимость и электронное строение БОН зависят от их геометрических характеристик, а химические свойства системы в реакции разложения аммиака определяются в том числе взаимодействием с подложкой [30]. Было показано, что влияние подложки в этой реакции связано с зарядением наночастиц, и что каталитическими свойствами наноструктурированной системы также можно управлять за счет электрического поля, возникающего при приложении к подложке внешнего электрического потенциала [31, 32]. Среди хорошо изученных и распространенных в промышленности катализаторов, качественно схожими свойствами обладают покрытия, образованные наночастицами платины. Наночастицы платины катализируют гидрирование этилена [33] и разложение аммиака [34], и подобно БОН способны менять свои каталитические свойства под влиянием электрического поля, возникающего при приложении потенциала, с той лишь разницей, что для наночастиц платины ненулевой потенциал любой полярности, приложенный к подложке с наночастицами, приводит к увеличению каталитической активности, тогда как БОН увеличивают свою активность только в случае положительного потенциала [35]. При этом, наночастицы платины, являясь более распространенными и изученными гетерогенными нанокатализаторами, обладают рядом недостатков по сравнению с БОН. В частности, катализируя разложение аммиака, наночастицы платины

отравляются продуктами реакции, что постепенно приводит к снижению каталитической активности [33, 35]. Это делает интересным исследование свойств двухкомпонентных систем на основе наночастиц платины и БОН.

Морфология и электронное строение многокомпонентных нанокатализаторов исследуется с помощью стандартных для физики поверхности методов. Однако макроскопические методы: оже-спектроскопия и РФЭС [36], спектроскопия рассеяния медленных ионов [37], дифракция медленных электронов [38], используемые для определения элементного состава и периодических характеристик поверхностной структуры, не дают высокого латерального разрешения и усредняют информацию о поверхности по большим ансамблям наночастиц. Этому недостатка лишены зондовые методы, такие как атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и спектроскопия (СТС), используемые в данной работе. Эти методы позволяют получать данные о структуре и электронном строении отдельных наночастиц с атомарным разрешением. Зондовые методы используются для изучения процессов роста многокомпонентных наноструктурированных систем [39, 40], их формы [41–43], особенностей распределения по поверхности [44–46] и т.п. Применение методов СТМ в сочетании со сканирующей туннельной спектроскопией и позволяет определять не только морфологию систем, но также получать информацию об электронном строении и атомарной структуре [47–49], степени окисления [50, 51], элементном составе поверхности нанокатализаторов [49], и протекающих на ней адсорбционных процессах [52–58] с высоким пространственным разрешением. В связи с этим целью данной работы было получение и исследование морфологических особенностей и электронной структуры покрытий на основе наночастиц платины и БОН на ВОПГ методами АСМ и СТМ микроскопии с целью создания эффективного нанокатализатора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двухкомпонентные покрытия создавались последовательным нанесением обоих компонентов на поверхность атомно-ровного носителя – подложек высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Платиносодержащий компонент покрытия создается путем нанесения водного раствора прекурсора  $H_2[PtCl_6]$ , и последующим прогревом подложки с нанесенным раствором до 700 К в сверхвысоком вакууме  $2 \cdot 10^{-10}$  Торр. Концентрация раствора прекурсора подбиралась последовательным разбавлением исходного раствора таким образом, чтобы после высыхания капли на поверхности образца оставался визуально неразличимый слой прекурсора. В условиях экспе-

римента этим требованиям отвечал раствора прекурсора с концентрацией металла  $2 \cdot 10^{-8}$  г/мл, при латеральном размере капли порядка 2 мм.

Борорганический компонент покрытия создавался путем нанесения БОН, синтезированных по описанной в работе [59] методике из карборана  $C_2B_{10}H_{12}$ , на поверхность подложки из коллоидной дисперсии в  $CCl_4$ . Концентрация дисперсии БОН также подбиралась последовательным разбавлением до возможности создания визуально неразличимого покрытия на поверхности, что в условиях эксперимента достигалось при концентрации 5 мг БОН на 100 мл  $CCl_4$ . Для создания более равномерного покрытия капля дисперсии объемом 1–2 мл наносилась на поверхность образца, а затем излишки капли удалялись, и для полного высыхания оставался тонкий смачивающий поверхность слой дисперсии.

Подготовленные покрытия исследовались с помощью набора зондовых методов: атомно-силовой микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии.

Исследования методом АСМ проводились с помощью высоковакуумного комплекса HV Solver (NT-MDT, Россия), включающего сканирующий зондовый микроскоп с возможностями атомно-силовой микроскопии. Для получения топографических изображений использовались высокочувствительные бесконтактные зонды HA\_NC ETALON с кремниевым корпусом, поликремниевой (поликристаллической кремниевой) балкой и кремниевыми остриями высокого разрешения. Использовались преимущественно зонды с собственной резонансной частотой  $140 \pm 14$  кГц. Общая высота острия лежит в диапазоне 9–16 мкм, угол раскрытия конуса острия составляет не более  $22^\circ$ , радиус кривизны острия составляет 10 нм. Исследования проводились в режиме полуконтактной атомно-силовой микроскопии с применением стандартных методик, при этом при интерпретации результатов простого сканирования в полуконтактном режиме дополнительно использовалась методика фазового контраста для получения дополнительных морфологических характеристик.

Экспериментальная установка, в которой производились СТМ-измерения, а также синтез платиновых наночастиц, укомплектована сканирующим туннельным микроскопом “Омикрон” (Германия) и оборудованием для прогрева покрытий в вакууме при температурах до 700 К, а также дополнительным вспомогательным оборудованием. Давление остаточных газов в камере установки не превышает  $P = 2 \cdot 10^{-10}$  Торр [47].

Структура и электронное строение борорганических наночастиц были установлены с использованием стандартных топографических и спектро-

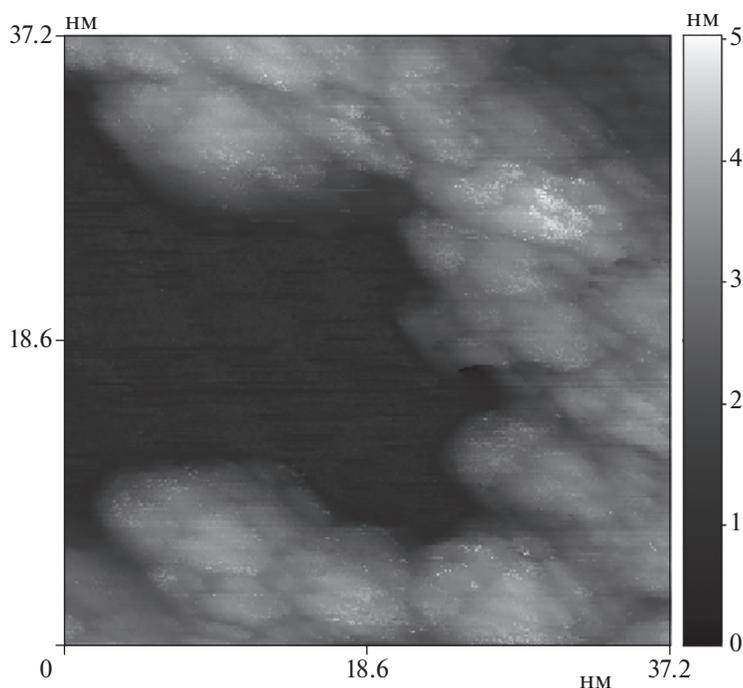


Рис. 1. Изображение СТМ нанокластеров и наночастиц платины на ВОПГ.

скопических методик сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. При работе с СТМ использовались зонды двух типов: вольфрамовые острия для исследования покрытий на основе наночастиц платины, и платиново-иридиевые для исследования БОН-содержащих покрытий — БОН/ВОПГ и БОН/Pt/ВОПГ. Вольфрамовые острия изготавливались по методике описанной в работе [60]. Для изготовления вольфрамовых острий с радиусом закругления 10–20 нм использовался метод электрохимического травления вольфрамовой проволоки ( $d = 0.25$  мм) в 0.1 М водном растворе КОН при плотности по току 50–100 мкА. Готовые острия промывались в дистиллированной воде. Платиново-иридиевые острия вырезались из проволок диаметром 0.2–0.4 мм, при этом натянутые проволоки перерезались ножницами под углом  $45^\circ$  к оси проволоки.

Подготовленные острия тестировались сканированием поверхности чистого ВОПГ. В дальнейшем использовались только те из них, которые позволяли достичь высокого разрешения поверхности ВОПГ и воспроизводимых S-образных вольт-амперных зависимостей туннельного наноконтакта СТМ, характерных для контакта чистых металлов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для того чтобы подобрать оптимальный порядок и режим нанесения компонентов для создания двухкомпонентных покрытий, предварительно

исследовались морфология и электронное строение наноструктурированных покрытий, образованных нанесением по отдельности каждого из компонентов на поверхность ВОПГ. Полученные при заданных параметрах синтеза покрытия из наночастиц представляют собой чередующиеся участки чистого графита и кластеров из наночастиц. Переход между заполненными и свободными от наночастиц областями поверхности является более четким и резким для покрытий из наночастиц платины, тогда как для покрытий из БОН этот переход плавный.

На рис. 1 приведено топографическое изображение покрытия платиновых наночастиц на ВОПГ, образованное округлыми наночастицами с латеральными размерами 1–3 нм и высотой 0.5–1.5 нм. Наночастицы собираются в кластеры наночастиц с размерами от 10 до 50 нм и средней высотой 5–7 нм. Для кластеров наночастиц платины характерна однородность размеров, при этом они могут входить в агломерации с существенно различными размерами и формой.

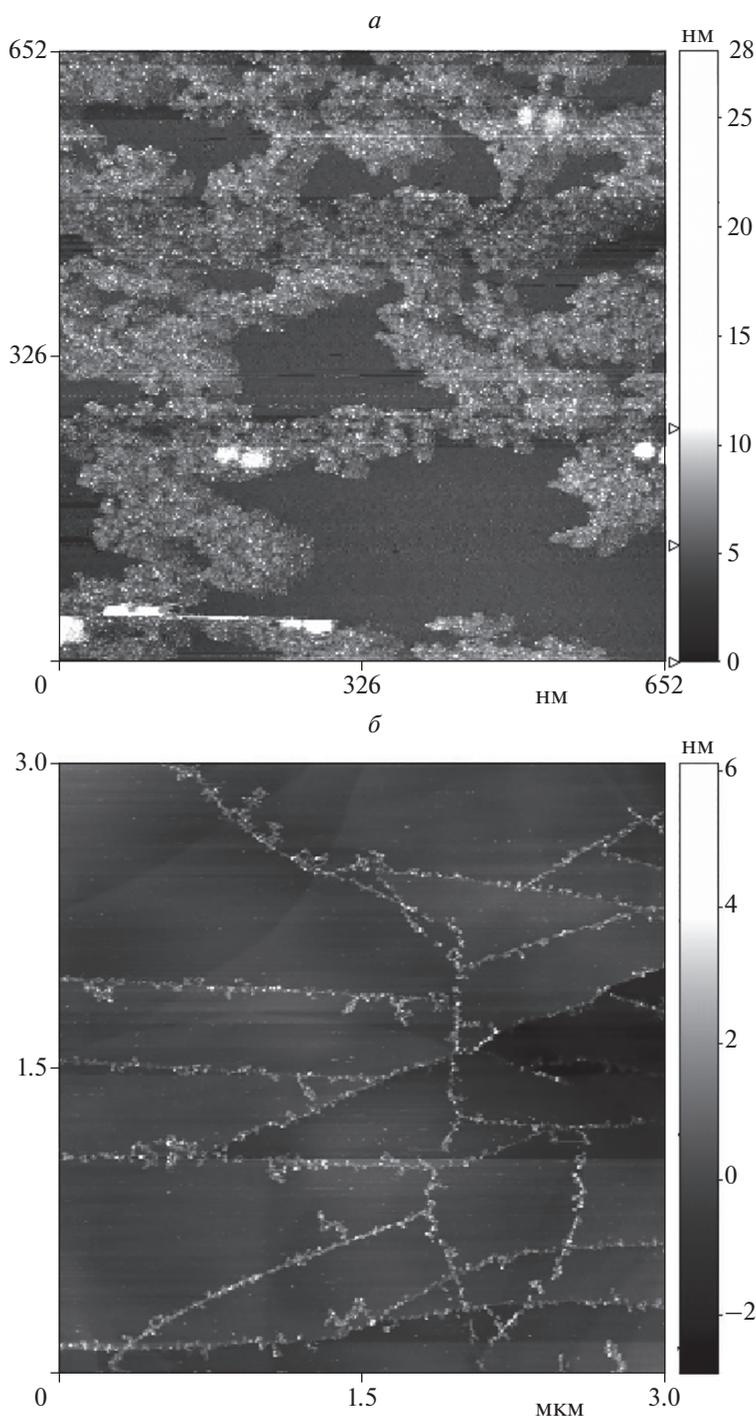
Большая часть (до 95%) кластеров наночастиц платины объединены в крупные протяженные разветвленные структуры с различной морфологией, определяемой степенью заполнения подложки, которая для данного покрытия составляла от 10% до 70% в различных местах образца. Степень заполнения поверхности наночастицами определяется количеством нанесенного раствора прекурсора и концентрацией молекул прекурсора

в растворе, а также свойствами поверхности [61]. Неоднородность степени заполнения поверхности в пределах одного образца возникает, по всей видимости, в процессе высыхания нанесенной капли раствора прекурсора. Распределение наночастиц по поверхности по степени заполнения является макроскопическим — области с максимальной и минимальной степенью заполнения разнесены далеко друг от друга с плавным переходом между ними. Плотность заполнения, равная 70%, характерна для значительной части поверхности нанесения (рис. 2*а*). В этом случае, поверхность образца заполнена крупными скоплениями кластеров наночастиц платины (100–500 нм), объединенных в развитые ветвистые образования и промежутками между ними. Для такого покрытия из наночастиц платины характерно более однородное и сплошное распределение частиц по поверхности на масштабе микронов и сотен нанометров, т.е. на уровне агломераций кластеров наночастиц. Агломерации кластеров обладают близкими по порядку величины размерами, равномерно расположены на поверхности ВОПГ и разделены областями чистого графита примерно такого же характерного размера. Меньшие плотности заполнения поверхности ВОПГ наночастицами наблюдаются по краям покрытия (рис. 2*б*). Такое покрытие образовано цепочками из отдельных наночастиц, кластеров наночастиц или их скоплений, расположенных преимущественно вдоль террас на поверхности, и разделенных между собой обширными участками чистого графита.

Борорганические наночастицы образуют на графите отдельные агломерации различных латеральных размеров и высоты (рис. 3*а*). В некоторых случаях агломерации представляют собой протяженные в определенном направлении структуры, что может быть связано с процессами переноса вещества при высыхании капли. В отличие от покрытий с наночастицами платины, для покрытий с БОН характерен существенный (вплоть до порядков) разброс по размерам скоплений, в которые собираются наночастицы. Протяженность крупных скоплений БОН может составлять до нескольких микрометров при высоте кластеров до 50 нм. Одновременно с ними присутствуют кластеры меньших размеров — порядка сотен и десятков нанометров, а также единичные наночастицы. Анализ топографии отдельных БОН показывает, что покрытия имеют в своем составе три известные по литературным данным формы БОН: шарообразные, линзовидные и аморфные наночастицы [47]. Пример СТМ изображения единичной линзовидной БОН приведен на рис. 3*б*. В основном единичные БОН собираются вдоль неровностей поверхности — террас или дефектов ВОПГ, но чаще БОН образуют крупные агломерации наночастиц.

По всей видимости, БОН имеют меньшее сродство к поверхности, чем наночастицы платины, что объясняет их склонность собираться в большие образования на поверхности и распределяться гораздо менее равномерно, чем наночастицы платины. Кроме того, было установлено, что покрытия из БОН менее различимы в СТМ и АСМ на уровне небольших кластеров и отдельных наночастиц, а при исследовании в СТМ подвержены миграции, что еще раз говорит в пользу сравнительно небольшой энергии связи с поверхностью. Поэтому для создания двухкомпонентных покрытий была выбрана схема, при которой на ВОПГ сначала создается однокомпонентное покрытие платины, после чего на систему Pt/ВОПГ осаждаются борорганические наночастицы из раствора. Во избежание засорения поверхности большими агломерациями БОН, капля лиозоля БОН в  $CCl_4$  смачивала подложку, после чего большая часть капли удалялась до полного высыхания.

Полученные с помощью АСМ топографические изображения образца до и после нанесения борорганического компонента на систему Pt/ВОПГ представлены соответственно на рис. 4*а* и 4*б*. Общие черты крупных агломераций наночастиц сохраняются после нанесения второго компонента, но увеличиваются их латеральные размеры и высота, при этом они теряют четкость и детализацию своих границ; переход между агломерациями и чистым графитом становится плавным, а небольшие до 50–100 нм черты первоначального рисунка покрытия сглаживаются и укрупняются. Эти изменения можно объяснить фиксацией БОН в неровностях разветвленной структуры платинового компонента. На рис. 4*в* сопоставляются профили одного и того же участка поверхности (указан на рис. 4*а* и 4*б*) до и после нанесения БОН. Сопоставление профилей показывает, что перепад высот 2.0–2.5 нм внутри агломерации платиновых наночастиц, соответствующий промежуткам между кластерами наночастиц платины, после нанесения БОН становится меньше и составляет 0.5–1.0 нм. Это говорит о том, что БОН заполняют пространство между кластерами наночастиц платины. Также сопоставление относительных размеров агломерации платиновых наночастиц до и после нанесения БОН, свидетельствует о том, что БОН покрывают агломерации сверху слоем толщиной 1–2 нм, и 10–20 нм по краям агломерации. Эти размеры соответствуют характерным вертикальным и латеральным размерам единичных БОН при их осаждении на подложку, известным из литературы [47], что позволяет говорить о том, что в двухкомпонентном покрытии агломерации платиновых наночастиц покрыты многослойным БОН. Подобный результат выглядит многообещающим, так как наиболее существенные модификации свойств в двухкомпонентных на-

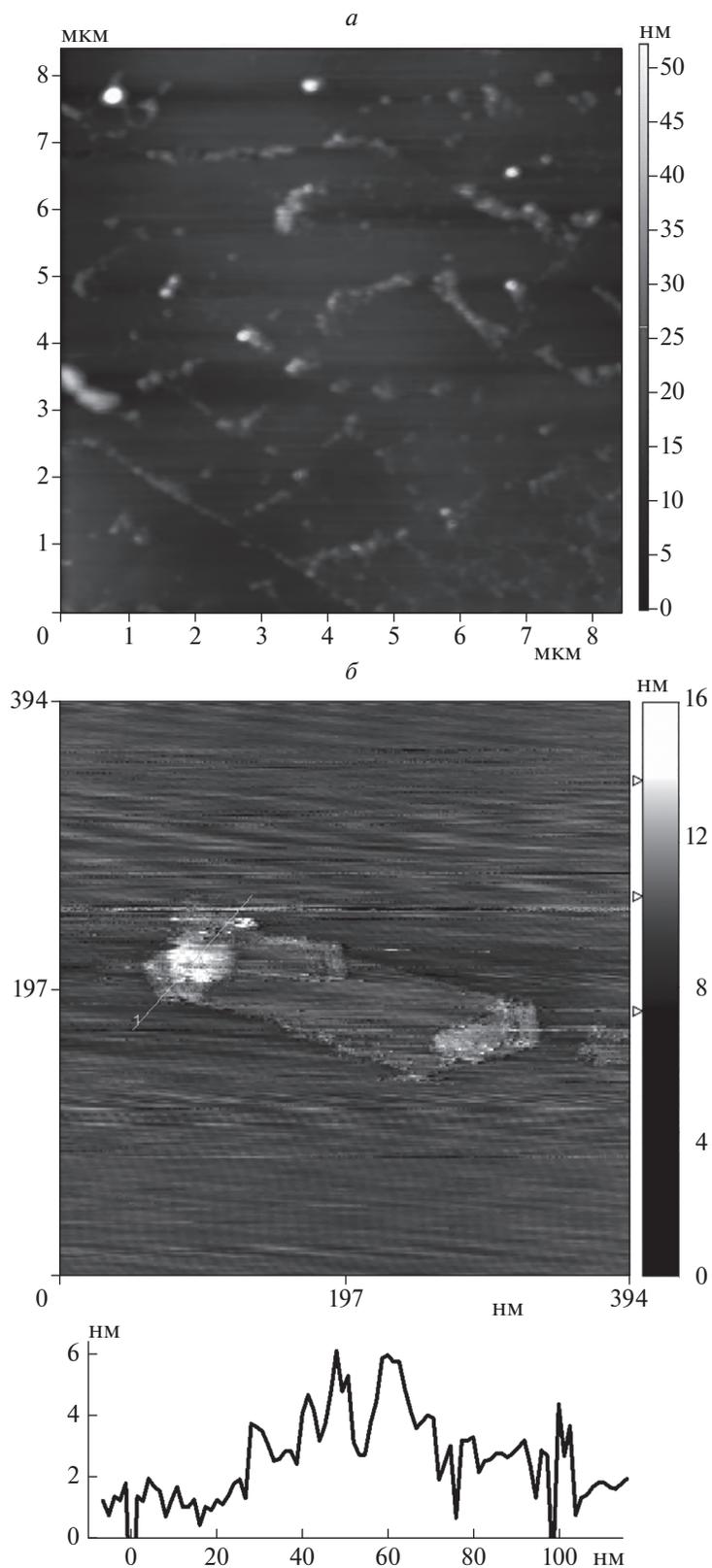


**Рис. 2.** *a* – СТМ-топография поверхности ВОПГ с нанесенными наночастицами Pt, степень заполнения поверхности 70%;  
*б* – СТМ-топография поверхности ВОПГ с нанесенными наночастицами Pt, степень заполнения поверхности (10%).

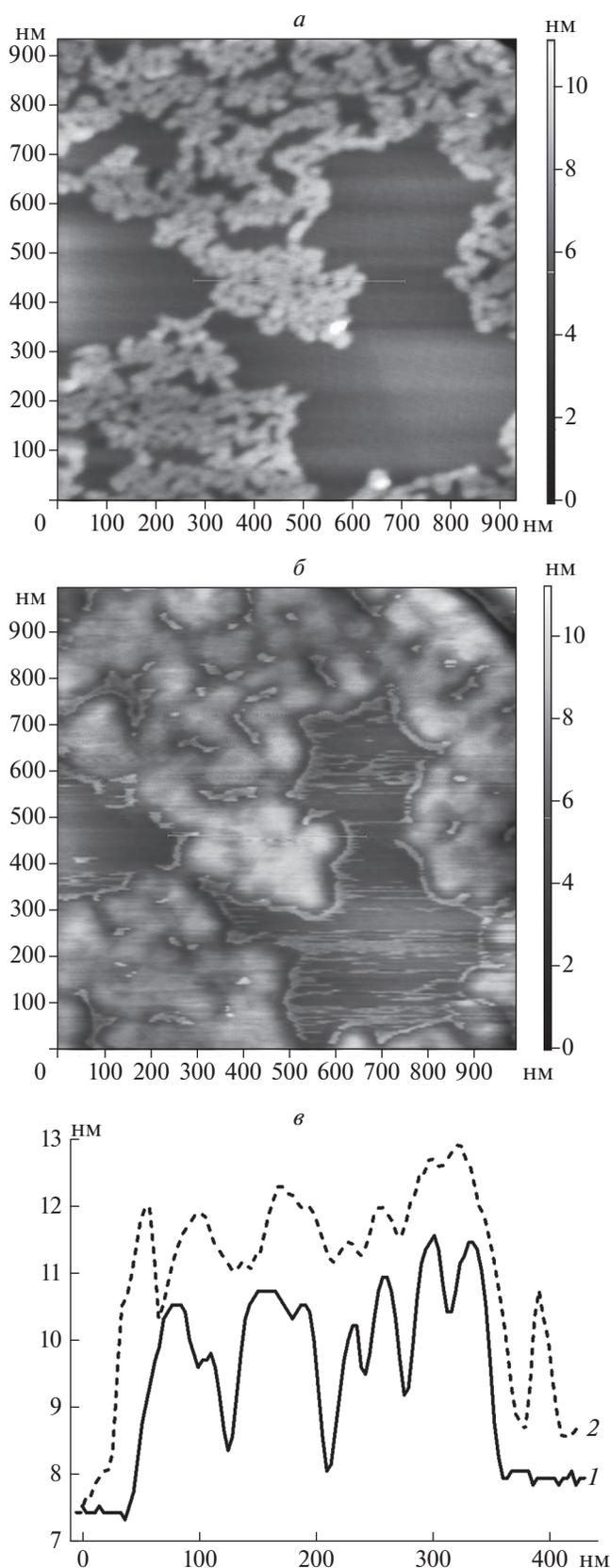
нокатализаторах возникают, как правило, в конфигурациях с нанесением верхнего компонента порядка одного монослоя и меньше [1, 2].

На рис. 4б вблизи границы агломераций наночастиц на графите наблюдается “нанос” – контрастные светлые (выступающие) участки по-

верхности. Это явление наблюдается практически на всех границах агломераций наночастиц и в небольших углублениях между агломерациями. На профиле после нанесения БОН (рис. 4в, кривая 2) это отражено пиком в правой части графика высотой 2 нм и шириной порядка 20 нм что, как было сказано выше, соответствует размерам



**Рис. 3.** *a* – АСМ-топография участка поверхности ВОПГ с нанесенными БОН; *б* – СТМ-топография единичной линзовидной БОН.



**Рис. 4.** *a* – АСМ-топография образца до нанесения БОН; *б* – после нанесения БОН; *в* – соответствующие профили поверхности вдоль указанной линии.

единичных БОН. Подобные контрастные объекты на границе, по всей видимости, также обусловлены осаждением БОН на неровностях поверхности – в двугранных углах, образованных поверхностью ВОПГ и склонами агломераций наночастиц. Согласно форме пунктирного профиля на рис. 4*в*, а также топографическим контрастам на изображении рис. 4*б*, “нанос” не является частью агломераций наночастиц и отделен от них бороздой размером около 2 нм. Подобная борозда может быть как реальным топографическим объектом, так и артефактом измерительного процесса, связанным с резким переходом зонда между участками поверхности с разной жесткостью – от БОН на ВОПГ к БОН на платине. Кроме того, “наносы” продлеваются в горизонтальном направлении на незаполненном платиной графите, что также является артефактом измерения, и отражает факт миграции БОН по поверхности графита под действием зонда. В связи с этим практически полное отсутствие горизонтальных артефактов на поверхности агломераций наночастиц свидетельствует о том, что БОН имеют существенно лучшее сродство к платиновому компоненту покрытия, чем к чистому ВОПГ.

Таким образом, полученное описанным способом двухкомпонентное покрытие сохраняет в целом общие морфологические характеристики нанесенного первоначально компонента – покрытия платины – особенно на уровне разветвленной структуры кластеров. Борорганические наночастицы при этом покрывают систему Pt/ВОПГ тонким слоем и заполняют неровности между кластерами наночастиц платины в агломерациях. Благодаря этому слой БОН распределен равномернее, с лучшей адгезией, чем в случае нанесения борорганического компонента на чистый ВОПГ. Толщина нанесенного на платину покрытия БОН соответствует одному слою монокристаллов. На поверхности не наблюдалось многослойных агломераций БОН, характерных для покрытия БОН на ВОПГ, что позволяет предположить увеличение удельной поверхности БОН в случае их нанесения поверх наночастиц платины.

Спектроскопические измерения средствами туннельной микроскопии показывают, что наночастицы платины в покрытии имеют различную проводимость, в зависимости от степени окисления: от металлической до полупроводниковой. Борорганические наночастицы в основном демонстрируют металлический тип проводимости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены морфологические характеристики однокомпонентных покрытий на основе БОН и наночастиц платины и их электронное строение. На основе результатов исследования подобран оптимальный режим для создания двухкомпонентных

покрытий: на ВОПГ сначала создается однокомпонентное покрытие платины, после чего на систему Pt/ВОПГ осаждаются борорганические наночастицы из раствора.

Методами АСМ, СТМ и СТС исследованы морфология и электронная структура двухкомпонентных покрытий на основе наночастиц платины и БОН на ВОПГ. Покрытие представляет собой разветвленную структуру, образованную агломерациями из кластеров размерами 10–50 нм и высотой 5–7 нм, состоящих из округлых наночастиц платины с латеральными размерами 1–3 нм и высотой 0.5–1.5 нм, покрытую слоем из БОН, которые заполняют промежутки между агломерациями платинового компонента и покрывают их одним–двумя монослоями сверху. Результаты топографических измерений свидетельствуют, что данный способ создания двухкомпонентных покрытий обеспечивает уменьшение миграции БОН, их более равномерное распределение по поверхности. По сравнению с нанесением на чистый ВОПГ отсутствуют многослойные агломерации БОН.

Показано, что наночастицы платины имеют различную проводимость, в зависимости от степени окисления — от металлической до полупроводниковой. Борорганические наночастицы в основном демонстрируют металлический тип проводимости.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 17-53-04014 и БРФФИ № X17PM-004, а также в рамках государственного задания ФАНО России (тема 45.9, 0082-2014-0011, АААА-А17-117111600093-8).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu W., Porosoff M.D., Chen J.G. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 11. P. 5780.
2. Chen J.G., Menning C.A., Zellner M.B. // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63. № 5. P. 201.
3. Cuenya B.R. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127
4. Cuenya B.R., Behafarid F. // Surf. Sci. Rep. 2015. V. 70. P. 135.
5. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
6. Hammer B., Nørskov J.K. // Adv. Catal. 2000. V. 45. P. 71.
7. Goda A.M., Neurock M., Barteau M.A., Chen J.G. // Surf. Sci. 2008. V. 602 P. 2513.
8. Khan N.A., Zellner M.B., Chen J.G. // Surf. Sci. 2004. V. 556. P. 87.
9. Murillo L.E., Goda A.M., Chen J.G. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 22. P. 7101.
10. Zheng R., Humbert M.P., Zhu Y., Chen J.G. // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. P. 638.
11. Zheng R., Zhu Y., Chen J.G. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 578.
12. Liu X.M., Chen J.R., Zhao S.L., Li X.J. // Chin. J. Catal. 2005. V. 26. P. 323.
13. Siri G.J., Ramallo-Lopez J.M., Casella et al. // Appl. Catal., A. 2005. V. 278. P. 239.
14. Ren H., Humbert M.P., Menning C.A. et al. // Appl. Catal., A. 2010. V. 375. P. 303.
15. Hansgen D.A., Vlachos D.G., Chen J.G. // Nat. Chem. 2011. V. 2. P. 484.
16. Hansgen D.A., Thomanek L.M., Chen J.G., Vlachos D.G. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 184701.
17. Singh S.K., Xu Q.A. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 6148.
18. Ma T., Fu Q., Cui Y. et al. // J. Catal. 2010. V. 31. P. 24.
19. Ma T., Fu Q., Su H.-Y. et al. // ChemPhysChem. 2009. V. 10. P. 1013.
20. Mu R., Fu Q., Liu H. et al. // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 7296.
21. Choung S.Y., Ferrandon M., Krause T. // Catal. Today. 2005. V. 99. P. 257.
22. Sato Y., Terada K., Hasegawa S., Miyao T., Naito S. // Appl. Catal., A. 2005. V. 296. P. 80.
23. Yu Q., Chen W., Li Y., Jin M., Suo Z. // Catal. Today. 2010. V. 158. P. 324.
24. Kugai J., Miller J.T., Guo N., Song C. // J. Catal. 2011. V. 277. P. 46.
25. Borko L., Guczi L. // Top. Catal. 2006. V. 39. P. 34.
26. Persson K., Ersson A., Colussi S., Trovarelli A., Jaras S.G. // Appl. Catal., B. 2006. V. 66. P. 175.
27. Persson K., Jansson K., Jaras S.G. // J. Catal. 2007. V. 245. P. 401.
28. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 6. С. 73.
29. Корчак В.Н., Гришин М.В., Гатин А.К. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 45.
30. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 3.
31. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 85.
32. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю. и др. // Рос. нанотехнол. 2016. Т. 11. № 1. С. 12.
33. Корчак В.Н., Гришин М.В., Быховский М.Я. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 29.
34. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю. и др. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 224.
35. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 16.
36. Chen J.G., Menning C.A., Zellner M.B. // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63. P. 201.
37. O'Connor D.J., Sexton B.A., Smart R.C. // Surface analysis methods in materials science. 2nd ed., N.Y.: Springer, 2003.
38. Masel R.I. // Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. N.Y.: Wiley., 1996.
39. Gai Z., Howe J.Y., Guo J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 023107.
40. Abbott H.I., Aumer A., Lei Y., Asokan et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 17099.
41. Napetschnig E., Schmid M., Varga P. // Surf. Sci. 2007. V. 601. P. 3233.
42. Behafarid F., Cuenya B.R. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 5290.

43. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др. // Рос. нанотехнол. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 49.
44. Santra A.K., Yang F., Goodman D.W. // Surf. Sci. 2004. V. 548. P. 324.
45. Park J.B., Ratliff J.S., Ma S., Chen D.A. // Ibid. 2006. V. 600. P. 2913.
46. Davies R.J., Bowker M., Davies P.R., Morgan D.J. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 9018
47. Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 8. С. 1815.
48. Yao Y., Fu Q., Wang Z., Tan D., Bao X. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 17069.
49. Kitchin J.R., Khan N.A., Barteau M.A. et al. // Surf. Sci. 2003. V. 544. P. 295.
50. Гатин А.К., Гришин М.В., Кирсанкин А.А., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Рос. нанотехнол. 2013. Т. 8. № 1–2. С. 39.
51. Кирсанкин А.А., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Замота П.Ф., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 79.
52. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 7. С. 1525.
53. Grishin M., Gatin A., Kharitonov V., Shub B. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 133104.
54. Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А. и др. // Рос. нанотехнол. 2015. № 10. С. 18.
55. Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 8. С. 1696.
56. Hrbek J., Hoffmann F.M., Park J.B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 17272.
57. Valden M., Lai X., Goodman D.W. // Science. 1998. V. 281. P. 1647.
58. Lemire C., Meyer R., Shaikhutdinov S., Freund H.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 118.
59. Слуцкий В.Г., Гришин М.В., Харитонов В.А. и др. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 6. С. 85.
60. Гришин М.В., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Гатин А.К., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 7. С. 15.
61. Todorova S., Kadinov G., Tenchev K., Kalvachev Y., Kostov-Kytin V. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 3315.