

УДК 544.77

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВОДОРОДОМ И МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА

© 2022 г. А. К. Гатин¹, Н. В. Дохликова¹, Р. Г. Мухутдинова¹, С. А. Озерин¹, М. В. Гришин¹, *

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, д. 4, Москва, 119334 Россия

*e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022 г.

После доработки 20.05.2022 г.

Принята к публикации 20.05.2022 г.

Представлены результаты исследований взаимодействия нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита окисленных наночастиц платины с H_2 и CO . При малых экспозициях (порядка 100 Ленгмюр) этот процесс начинается с вершины наночастиц. Таким образом химические свойства периферии и вершины наночастиц платины по отношению к H_2 и CO существенно различаются. Выявлена зависимость результатов взаимодействия газов с окисленными наночастицами от диаметра последних.

DOI: 10.31857/S0023291222600110

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе благородных металлов, таких как Pt, Pd, Rh, Ir, являются одними из наиболее широко используемых в промышленности [1–3]. Как правило, такие катализаторы представляют собой наноструктурированные покрытия на подложках различной природы [4, 5]. При этом подложка, на которую они нанесены, оказывается одним из важнейших факторов, влияющих на их активность [6–10]. Взаимодействие с подложкой оказывает существенное влияние на структуру и электронное строение наночастиц катализатора, что, в свою очередь, может существенно изменить их активность [11–20]. Таким образом, определение результатов воздействия подложки на наночастицы является одной из важнейших фундаментальных задач физики и химии.

Для определения особенностей морфологии и электронного строения наноструктурированных систем применяются различные экспериментальные методики. Среди них: рентгеновская абсорбционная спектроскопия [14, 21, 22], инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье [23], спектроскопия диффузного отражения в ультрафиолетовом свете [24] и другие. Особую роль при изучении наночастиц играют методики, обладающие высоким пространственным разрешением – просвечивающая электронная микроскопия [18, 25] и сканирующая туннельная микроскопия. Последняя позволяет не только определять физические характеристики наноструктурированных

покрытий и нанесенных единичных наночастиц, но и выявлять единичные адсорбированные молекулы и частицы [26, 27], единичные структурные дефекты [28], результаты и продукты адсорбции и последующего взаимодействия молекул из газовой фазы на поверхности наночастиц [29–32].

Как видно из вышеизложенного, системы на основе наночастиц платины являются одними из наиболее популярных катализаторов. В то же время механизмы элементарных актов химического взаимодействия даже простейших реакций остаются все еще недостаточно изученными, что делает процесс повышения эффективности катализаторов на основе наночастиц платины достаточно трудоемким, поскольку опираться приходится, в основном, на эмпирические данные. Понимание особенностей протекания элементарных актов химических взаимодействий на поверхности нанесенных платиновых наночастиц позволит существенно упростить это процесс. Цель настоящей работы состояла в установлении особенностей взаимодействия окисленных наночастиц платины, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), с молекулярным водородом и монооксидом углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Эксперименты выполняли в условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов не пре-

вышает 2×10^{-10} торр), что позволяет исключить неконтролируемое воздействие посторонних газов на образец и обеспечивает однозначную интерпретацию полученных результатов. Измерения производили с помощью сканирующего туннельного микроскопа (Omicron UHV STM VT), Оже-спектрометра (Omicron CMA-100), сканирующего электронного микроскопа (Hitachi SU-8000), масс-спектрометра (Hiden Analytical HAL 301 PIC) и прочего вспомогательного оборудования. Детальный анализ элементного состава образцов проводили в ЦКП ИОХ РАН.

Экспериментально исследованы три образца с наноструктурированным покрытием из платины на ВОПГ. Нанесение наночастиц платины на поверхность ВОПГ осуществляли методом пропитки. Для этого на подложку наносили водный раствор H_2PtCl_6 с концентрацией металла $2-2.5 \times 10^{-5}$ г/мл и высушивали. Затем подготовленный образец помещали в сверхвысоковакуумную камеру и в течение 28–30 ч прокачивали при температуре около 700 К, в том числе несколько часов в присутствии молекулярного водорода.

Морфология и электронное строение единичных наночастиц платины на поверхности ВОПГ изучали методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Для этого использовали стандартные методики сканирования в режиме “постоянного тока” с одновременным измерением вольт-амперных характеристик (ВАХ) наноконтакта, образованного острием СТМ и участком поверхности образца, с находящимися на ней наночастицами. Как известно [33–37], кривая ВАХ наноконтакта, образованного металлами, имеет характерную S-образную форму. Адсорбция и последующее химическое взаимодействие адсорбата с поверхностью, как правило, приводит к изменению формы кривой ВАХ наноконтакта, содержащего адсорбционный комплекс. Например, взаимодействие наночастиц металлов с кислородом, приводящее к образованию на поверхности слоя оксида, обладающего полупроводниковой электронной структурой, приводит к появлению на кривой ВАХ участка нулевого тока, который с точностью до размерного множителя равен ширине запрещенной зоны полупроводника [34–37]. Хемосорбция водорода на поверхности золотых наночастиц приводит к появлению на ВАХ участка нулевого тока шириной 0.5–1.0 В [38]. Таким образом, измерения ВАХ на разных стадиях эксперимента и анализ полученных кривых служат надежным маркером изменения химического состава поверхности наночастиц.

В экспериментах с СТМ использовались вольт-амперные острия, приготовленные методом электрохимического травления [39] и дававшие воспроизводимые S-образные кривые ВАХ при скани-

ровании на свободном от наночастиц участке поверхности ВОПГ.

Элементный анализ образцов проводили методами Оже-спектроскопии (общий) и сканирующей электронной микроскопии (детальный) с использованием оборудования ЦКП ИОХ РАН.

Состав газовой среды в сверхвысоковакуумной установке на всех этапах эксперимента контролировали методом масс-спектроскопии, включая напуск сверхчистых молекулярных кислорода и водорода, а также монооксида углерода. Во время напуска давление этих газов составляло 1×10^{-6} торр. Экспозиция образцов в тестовых газах измерялась в Ленгмюрах, 1 Ленгмюр = 1×10^{-6} торр с. Температура образцов во время взаимодействия с тестовыми газами (H_2 и CO) составляла 293 К.

Моделирование наносистем, имитирующих наночастицу Pt, нанесенную на графитовую подложку, проводилось в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного пакета Quantum Espresso (QE) [40]. Для расчета электронной структуры использовано приближение LDA с функционалом PZ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены (а) топографическое изображение участка поверхности графита с группой нанесенных наночастиц, (б) профиль поверхности образца вдоль указанной на рис. 1а линии, (в) усредненные вольт-амперные зависимости, измеренные на бездефектном участке поверхности ВОПГ (кривая А) и наночастицах (кривая В) и (г) гистограмма распределения наночастиц по латеральному размеру. Наночастицы платины, синтезированные методом пропитки на поверхности ВОПГ, имели сферическую форму с характерным латеральным диаметром 2–12 нм с максимумом распределения около 4 нм. Большинство наночастиц входило в состав скоплений, которые группировались вблизи краев террас. ВАХ туннельного контакта, включающего нанесенные наночастицы (ниже – ВАХ наночастиц), а также ВАХ бездефектного участка поверхности ВОПГ (ниже – ВАХ графита) имели характерный S-образный вид, соответствующий ВАХ металлическому типу проводимости, т.е. наночастицы платины не содержат на своей поверхности слой оксида.

Для получения на поверхности наночастиц платины пленки оксида образец выдерживали в кислороде при температуре 700 К и давлении 1×10^{-6} торр до достижения экспозиции 2000 Л. На рис. 2 представлены ВАХ наночастиц платины после экспозиции в кислороде и ВАХ графита. Из рис. 2 в видно, что электронное строение наночастиц и подложки сильно различается. На этом рисунке кривая А соответствует точкам на поверхности на-

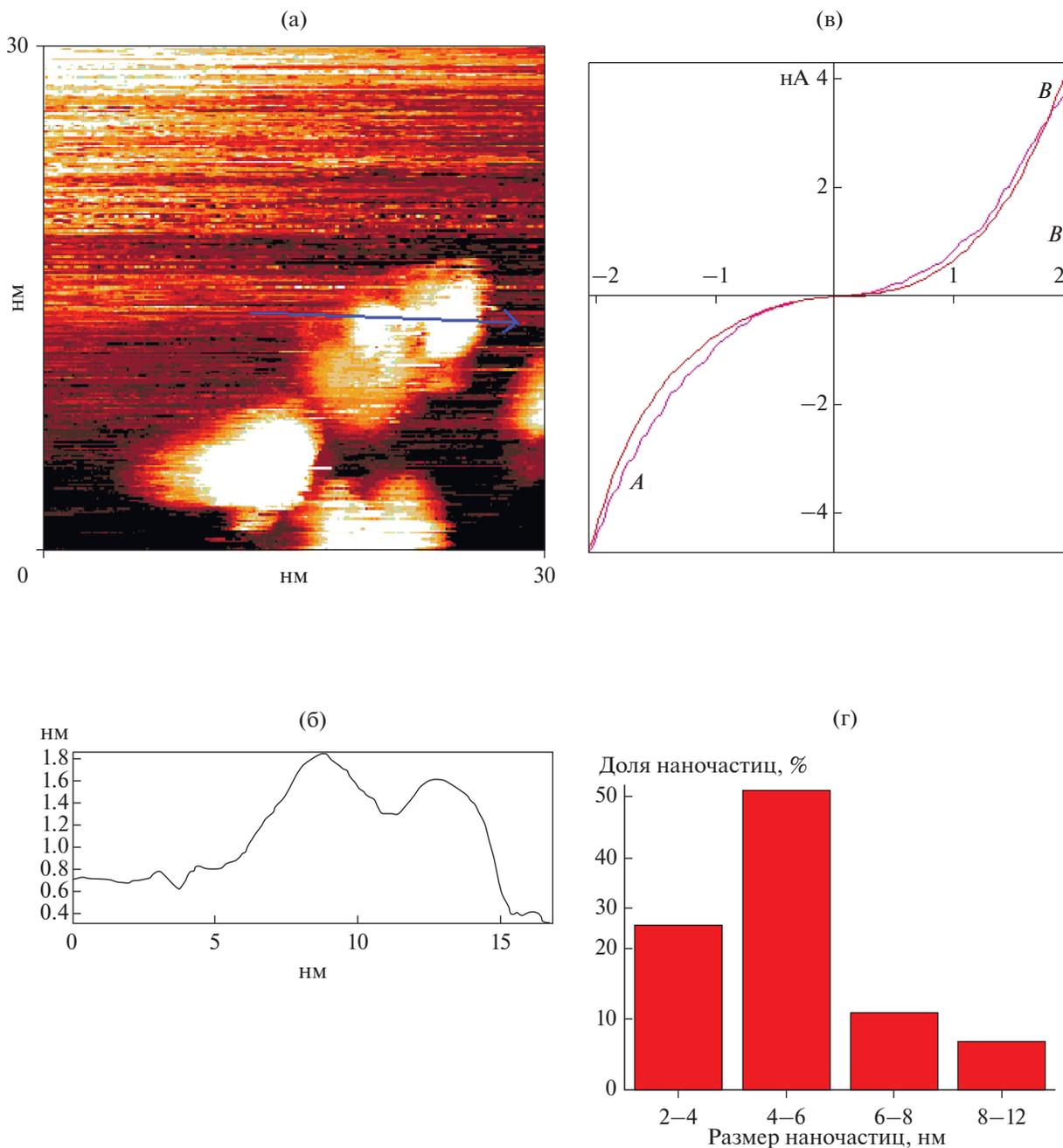


Рис. 1. Наночастицы платины на поверхности ВОПГ: а – топографическое изображение, б – профиль вдоль указанной на (а) стрелки, в – ВАХ графита (кривая *A*) и ВАХ синтезированных наночастиц платины (кривая *B*), г – гистограмма распределения наночастиц по латеральным размерам.

наночастицы (ВАХ наночастицы), кривая *B* – точкам на поверхности графита (ВАХ графита). ВАХ наночастицы содержит участок нулевого тока шириной 2.6 В (см. рис. 2). Это означает, что она покрыта слоем полупроводника, который характеризуется запрещенной зоной шириной 2.6 эВ. Сравнение данных, полученных нами в результате измерений в СТМ, и литературных данных [41] с учетом условий эксперимента позволяет заклю-

чить, что на поверхности наночастиц образовался слой оксида PtO, возможно, нестехиометрического. ВАХ, измеренные на различных участках поверхности наночастиц, практически не имели различий, т.е. оксидная пленка на поверхности наночастиц достаточно однородна. Результаты исследований ОС и СЭМ подтверждают выводы, сделанные на основе спектроскопических измерений в СТМ.

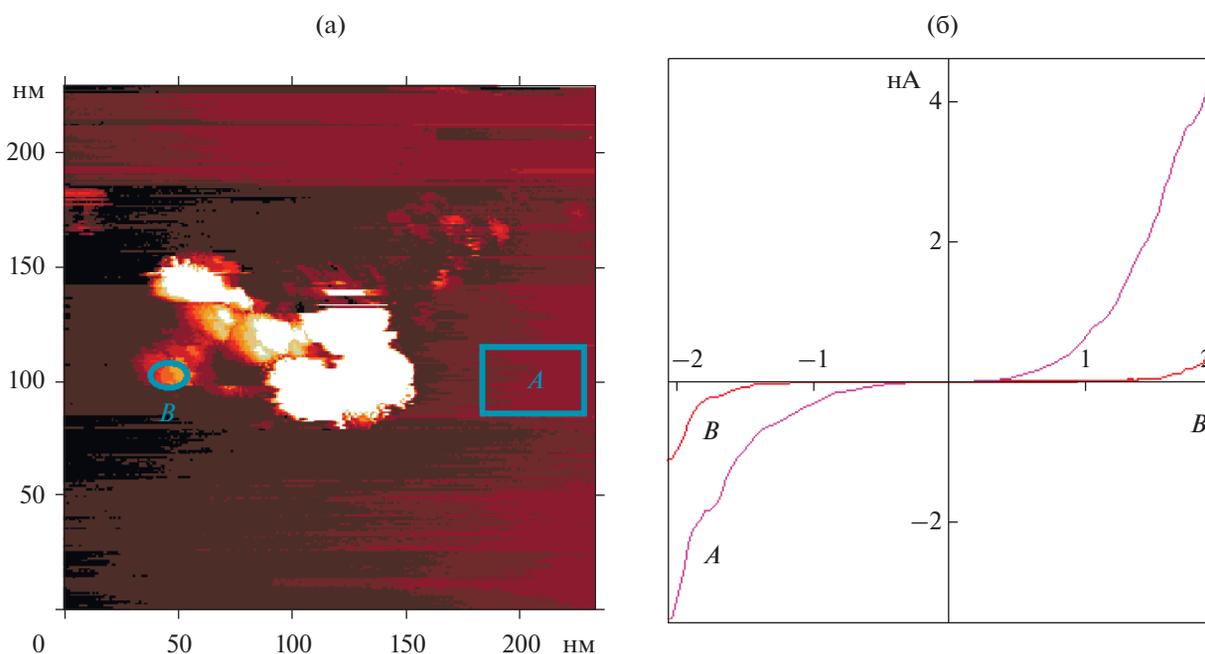


Рис. 2. Окисление наночастиц платины: а – топографическое изображение участка поверхности образца с областями усреднения ВАХ; б – ВАХ графита (кривая А) и ВАХ окисленных наночастиц платины (кривая В).

Затем образец экспонировали в H_2 , величина экспозиции – 100 Л. После удаления газа из камеры образец вновь исследовали в сканирующем туннельном микроскопе.

На рис. 3 продемонстрировано изменение состояния наночастиц после экспозиции в водороде. На рис. 3а представлено топографическое изображение участка поверхности ВОПГ со скоплением наночастиц, а также указаны области измерения ВАХ на различных участках поверхности одной наночастицы, по которым проводилось усреднение. Усредненные кривые, соответствующие этим областям, а также ВАХ графита представлены на рис. 3б. Из рисунка следует, что кривые А, измеренные на графите, и В, измеренные в центральной части наночастицы, практически совпадают и соответствуют наноконтакту, образованному двумя металлами. В то же время на кривой С, измеренной в периферийной области наночастиц, наблюдается участок нулевого тока, ширина которого составляет порядка 2.5 эВ. Таким образом, в результате выдержки образца в молекулярном водороде электронное строение нанесенных наночастиц платины стало неоднородным: на их поверхности выделились две обособленные области – “вершина” и “периферия”, которые резко различаются своим электронным строением. При этом после экспозиции в H_2 “вершина” освободилась от исходного оксида, а на периферийной области наночастиц этот оксид сохранился, поскольку электронное строение “периферии” фактически не отличается от начального. Подобные результаты

получены в работе [42]. В ней методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии с временным разрешением обнаружено, что восстановление нанесенных на оксид алюминия наночастиц оксидов платины PtO_x начинается с вершины – области максимально удаленной от интерфейса частица–подложка.

Перед следующей серией экспериментов наночастицы вновь подверглись окислению кислородом. При этом на их поверхности произошло повторное образование пленки оксида PtO , свойства которой были охарактеризованы нами ранее. После окисления образец выдерживали в CO (экспозиция – 100 Л), после чего также произошло существенное изменение состояния наночастиц. Полученные результаты продемонстрированы на рис. 4. На нем представлены (а) изображение участка поверхности графита с наночастицами, на котором отмечены области измерения ВАХ (А – на поверхности ВОПГ, В – на вершине и С – на периферийной области наночастицы), а также (б) соответствующие этим областям усредненные кривые. Из рис. 4б видно, что кривые А (ВАХ графита) и В (ВАХ вершины наночастицы) практически совпадают. Они не содержат участка нулевого тока. Т.е. кривые соответствуют наноконтактам, образованными металлами. В то же время кривая С, полученная после спектроскопических измерений на периферии наночастицы, резко отличается от кривых А и В за счет наличия участка нулевого тока шириной 2.5 эВ. Т.е. на периферийной области

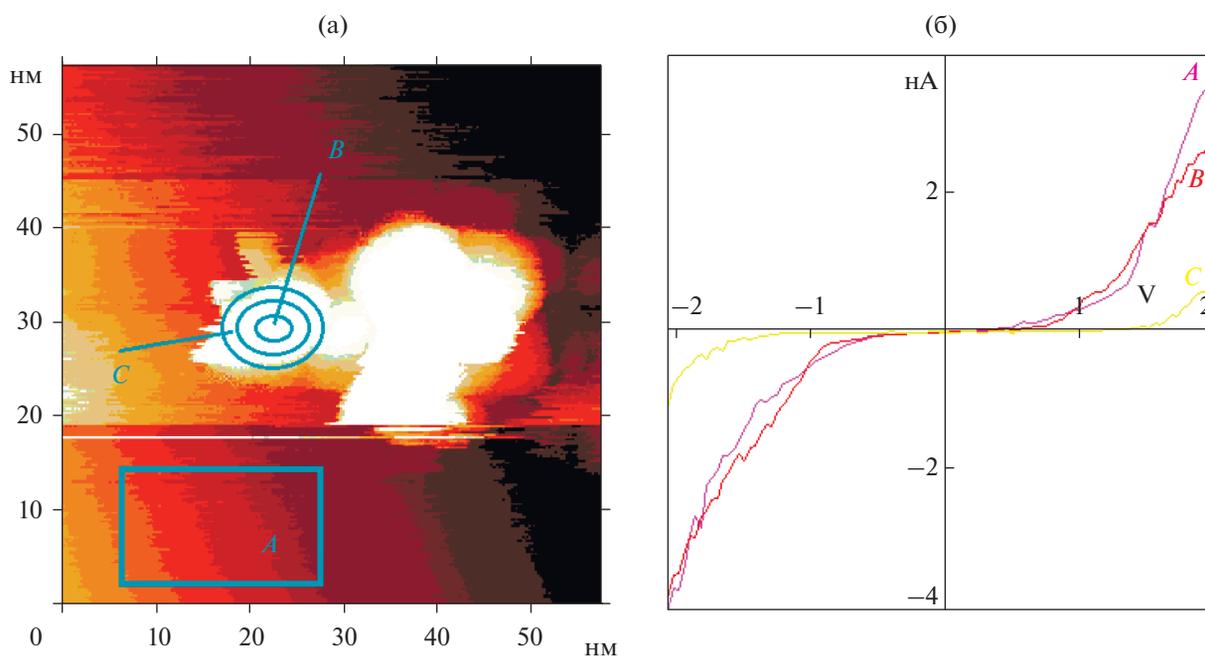


Рис. 3. Результаты взаимодействия с H_2 : а – топографическое изображение участка поверхности образца с областями усреднения ВАХ; б – ВАХ графита (кривая А) и ВАХ различных участков поверхности наночастиц платины (кривые В и С).

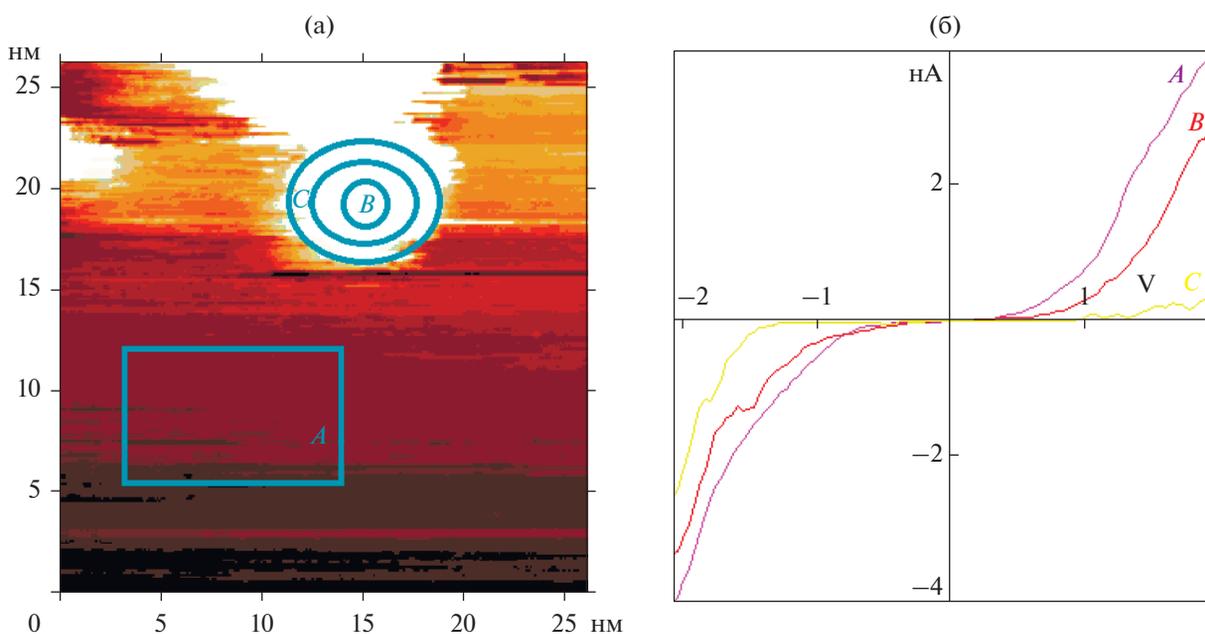


Рис. 4. Результаты взаимодействия с CO : а – топографическое изображение участка поверхности образца с областями усреднения ВАХ; б – ВАХ графита (кривая А) и ВАХ различных участков поверхности наночастиц платины (кривые В и С).

наночастицы сохранилось покрытие, образованное полупроводником – оксидом PtO.

При анализе экспериментальных результатов выявлен размерный эффект, который проявился в зависимости результатов взаимодействия H_2 и CO

с наночастицами платины от диаметра последних. На рис. 5 представлены (а) топографическое изображение участка ВОПГ с группой наночастиц разного размера и (б) ВАХ различных участков наночастиц и ВОПГ после вдержки в H_2 до экспози-

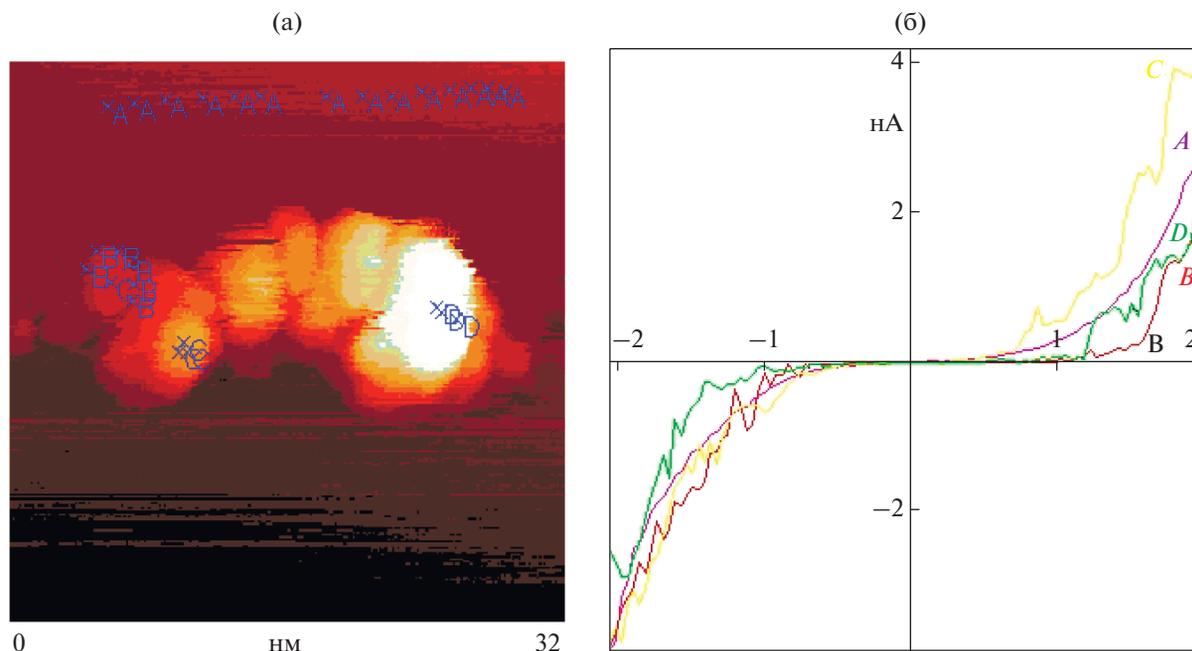


Рис. 5. Размерный эффект при взаимодействии H_2 с окисленными наночастицами платины: а – топографическое изображение с указанием точек (A, B, C, E) измерения ВАХ на различных участках образца; б – усредненные ВАХ, соответствующие указанным точкам.

ции 100 Л; маркировка усредненных кривых на рис. 5б соответствует точкам, указанным на рис. 5а. Из рисунка видно, что ВАХ в точках на вершине наночастиц диаметром 4 нм – кривая C, также как и ВАХ ВОПГ, не содержат участка нулевого тока. В то же время ВАХ периферийной области наночастиц диаметром 4 нм – кривая B и ВАХ вершины наночастицы диаметром 12 нм – кривая E имеют участок нулевого тока шириной 2.5 В. Это означает, что оксид на поверхности наночастиц платины диаметром 12 нм и более, нанесенных на поверхность ВОПГ, в условиях нашего эксперимента не восстанавливается.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДСОРБАТА С НАНОЧАСТИЦАМИ Pt

Для выяснения причин описанных выше эффектов проведено моделирование адсорбционных комплексов, включавших нанесенные на графит

наночастицы и связанные с ними атомы кислорода. Моделирование проводили двумя способами: с оптимизацией атомной структуры изучаемого адсорбционного комплекса, либо без оптимизации, когда положение его атомов фиксировалось.

Модель подложки представляла собой пластину графита из двух графеновых плоскостей. Атомная структура верхней плоскости графена содержала следующие дефекты: вакансия, дефект Стоуна–Уэльса, обрывы плоскостей “зигзаг” и “кресло”. В качестве исходной модели наночастицы Pt использовался 13-ти атомный икосаэдрический изомер Pt_{13} (табл. 1). Для каждой системы проводилось моделирование адсорбции O в окрестности интерфейса кластер–графит ($s2, s2^*$) и на вершине ($s1, s1^*$) кластера при фиксированном ($s1, s2$) и оптимизированном ($s1^*, s2^*$) расположении атомов.

Расчет изменения спроектированной плотности состояний отдельных атомов вблизи сайта адсорб-

Таблица 1. Величины энергий связи ($E_{\text{св}}$) кластера Pt_{13} с подложками графита без дефекта (1), с вакансией (2), с дефектом Стоуна–Уэльса (3), обрыв плоскости графена типа “кресло” (4), обрыв плоскости графена типа “зигзаг” (5)

Кластер	$E_{\text{св}}$, эВ					Заряд
	1	2	3	4	5	
Pt_{13}	-0.36	-0.53	-0.44	-2.78	-1.94	Отрицательный

ции адатомов является важной частью исследования, поскольку позволяет провести сопоставление результатов экспериментов и моделирования. Показано, что при небольших значениях напряжения смещения именно состояния в окрестности уровня Ферми вносят основной вклад в изменение туннельного тока при измерении ВАХ [43]. Это позволяет сопоставить изменение вольт-амперных характеристик локальной области образца, например, при адсорбции, с изменениями плотности состояний вблизи уровня Ферми при взаимодействии с адатомами.

Предварительные расчеты изменения плотности состояний атомов металла свободного кластера Pt_{13} при взаимодействии с O показали, что плотность состояний вблизи уровня Ферми образована в основном d -электронами. Взаимодействие с O вызывает ее незначительное снижение (рис. 6а). Энергия связи свободного кластера Pt_{13} с O составляет -4.34 эВ. Несмотря на то, что энергия связи Pt_{13} с подложками графита достаточно большая (табл. 1), согласно расчетам плотности состояний атомов Pt вблизи уровня Ферми по-прежнему расположена “зона” d -орбиталей, благодаря чему антисвязывающее состояние σ_{sd}^* поверхностного адсорбционного комплекса не заполнено и взаимодействие адсорбата с кластером сильное (рис. 6б). Энергия связи O для кластеров на подложке больше энергии связи O для свободных кластеров, что может быть обусловлено, в том числе, накоплением отрицательного заряда на кластере Pt_{13} , согласно анализу заселенности по Малликену (табл. 1). Дефекты подложки не оказывают заметного влияния на качественное поведение плотности состояний при адсорбции. По-видимому, благодаря сильному взаимодействию подложка–кластер плотность d -состояний вблизи уровня Ферми, в основном определяющая величину энергии связи [44], изменяется и вблизи интерфейса, и на вершине кластера. В среднем на подложках с единичными дефектами и без дефектов энергия связи на вершине кластеров составляет -4.35 ($s1$) и -4.38 эВ ($s1^*$), а на интерфейсе -4.22 ($s2$) и -4.22 эВ ($s2^*$), то есть адсорбция на вершине слабо деформированного кластера энергетически выгоднее (рис. 6в).

Однако, энергия связи между кластером платины и подложкой с обрывами плоскости графена “кресло” и “зигзаг” значительно выше (табл. 1, колонки 4 и 5), и они подвергаются значительно большей трансформации атомной структуры и, следовательно, электронного строения. Это служит важнейшим фактором, кардинально меняющим вышеуказанную тенденцию: энергия связи на интерфейсе становится больше, чем на вершине (табл. 2). Согласно результатам эксперимента наночастицы платины на подложке ВОПГ преимущественно группируются вдоль обрывов плоско-

Таблица 2. Величины энергий связи ($E_{св}$) атома O с системой Pt–подложка с обрывом плоскости графена типа “кресло” и “зигзаг”

Сайт		$E_{св}$, эВ	
		кресло	зигзаг
Вершина кластера	$s1$	-4.03	-4.02
	$s1^*$	-4.28	-4.18
Интерфейс кластер–подложка	$s2$	-4.23	-3.9
	$s2^*$	-4.78	-4.07

стей графена. Можно предположить, что преобладающая доля кластеров на обрывах плоскостей дает наиболее заметный вклад в поверхностную адсорбцию и десорбцию, благодаря большей реакционной способности образовавшегося в ходе реакции поверхностного адсорбционного комплекса. Оставшаяся доля наночастиц, нанесенная на поверхность ВОПГ без обрывов плоскостей графена, может участвовать в реакции поверхностной адсорбции опосредованно, через диффузию образовавшихся адсорбционных комплексов по поверхности наноструктуры.

Таким образом, наблюдаемые нами эффекты, по-видимому, объясняются тем обстоятельством, что на вершинах исследуемых нами наночастиц значение энергии связи между атомами платины и кислорода несколько меньше, чем значение того же параметра на периферии наночастицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные и теоретические результаты демонстрируют общую тенденцию: адсорбционные свойства наночастиц, нанесенных на графит, существенно различаются в областях “вершины” и “периферии”. Эта тенденция проявляется в том, что восстановление окисленных наночастиц платины молекулярным водородом и монооксидом углерода начинается с вершины наночастицы за счет меньшей прочности связи между платиной и кислородом на вершине. Рассчитанное методами квантовой химии значение энергии связи в системе O– Pt_{13} оказалось несколько ниже для атомов, адсорбированных на вершине наночастицы, по сравнению с атомами, находящимися на периферийной области. Обнаружен размерный эффект: для наночастиц с латеральным диаметром 12 нм и больше существенного различия в процессах восстановления поверхностного оксида в различных областях частиц не выявлено.

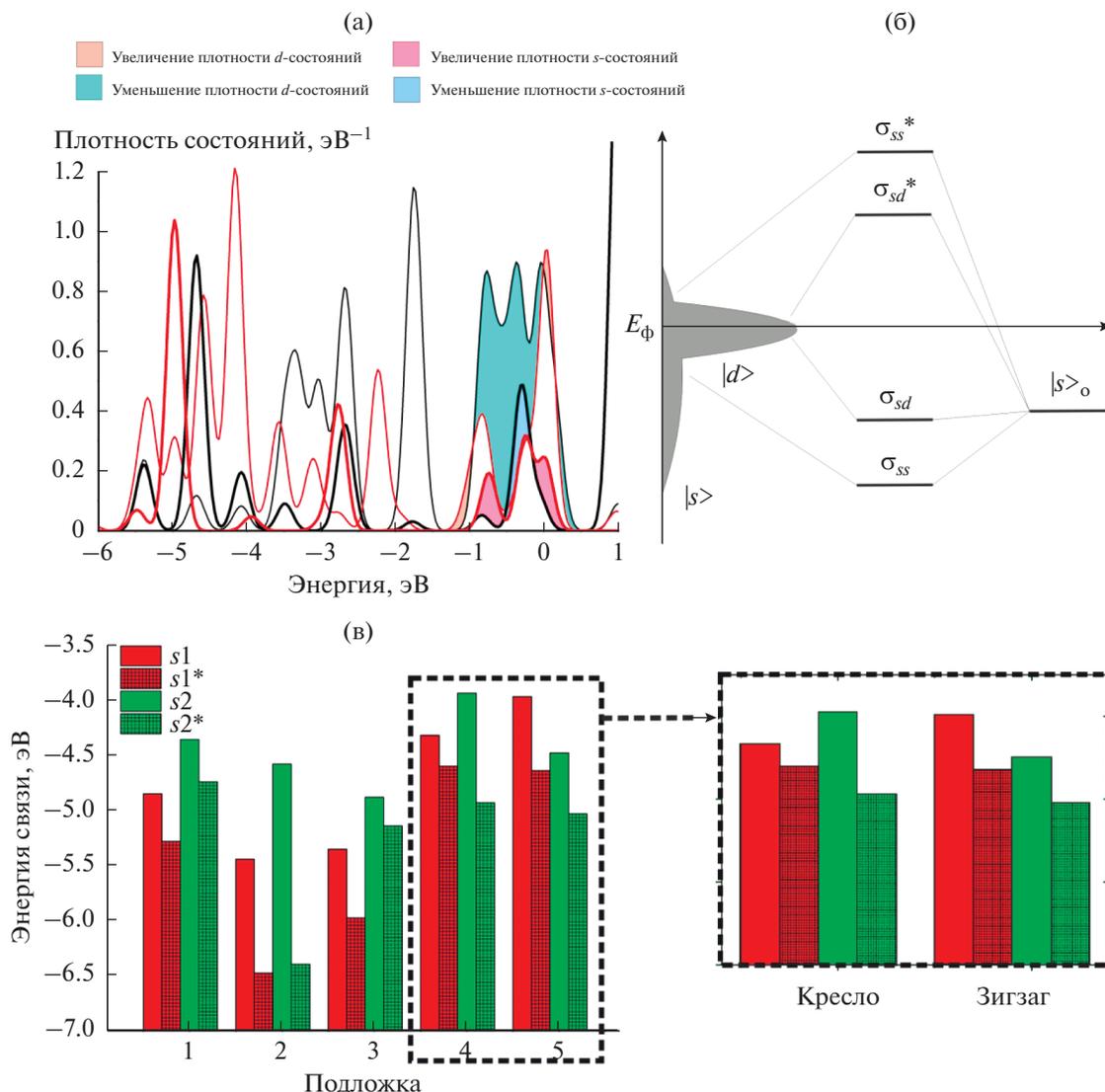


Рис. 6. Моделирование адсорбционного комплекса $O + Pt_{13}$: а – спроектированные плотности состояний атомов платины при адсорбции кислорода, черная линия – до адсорбции, красная линия – после адсорбции, толстая линия – s -состояния, тонкая линия – d -состояния; б – конфигурационная диаграмма адсорбционного комплекса платины и кислорода; в – величины энергии связи при различных положениях атома кислорода в системе Pt–графит, $s1$, $s1^*$ – на вершине, $s2$, $s2^*$ – на интерфейсе с фиксированными и нефиксированными атомами Pt соответственно.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bradford M.C.J., Vannice M.A. CO₂ reforming of CH₄ // Catal. Rev. 1999. V. 41. № 1. P. 1–42. <https://doi.org/10.1081/cr-100101948>
2. Ratnasamy C., Wagner J.P. Water gas shift catalysis // Catal. Rev. 2009. V. 51. № 3. P. 325–440. <https://doi.org/10.1080/01614940903048661>
3. Wang J., Chen H., Hu Z., Yao M., Li Y. A review on the Pd-based three-way catalyst // Catal. Rev. 2014. V. 57. № 1. P. 79–144. <https://doi.org/10.1080/01614940.2014.977059>
4. Roldan Cuenya B. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: size, shape, support, composition, and oxidation state effects // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 12. P. 3127–3150. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018>
5. Roldan Cuenya B., Beharfarid F. Nanocatalysis: size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity // Surface Science Reports. 2015. V. 70. № 2. P. 135–187. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.01.001>
6. Zhai Y., Pierre D., Si R., Deng W., Ferrin P., Nilekar A.U., Peng G., Herron J.A., Bell D.C., Saltsburg H. Alkali-stabilized Pt–OH_x species catalyze low-temperature wa-

- ter-gas shift reactions // *Science*. 2010. V. 329. № 5999. P. 1633–1636.
<https://doi.org/10.1126/science.1192449>
7. *Cargnello M., Doan-Nguyen V.V., Gordon T.R., Diaz R.E., Stach E.A., Gorte R.J., Fornasiero P., Murray C.B.* Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts // *Science*. 2013. V. 341. № 6147. P. 771–773.
<https://doi.org/10.1126/science.1240148>
 8. *Lira E., Merte L.R., Behafarid F., Ono L.K., Zhang L., Roldan Cuenya B.* Role and evolution of nanoparticle structure and chemical state during the oxidation of NO over size- and shape-controlled Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts under operando conditions // *ACS Catal.* 2014. V. 4. № 6. P. 1875–1884.
<https://doi.org/10.1021/cs500137r>
 9. *Ahmadi M., Mistry H., Roldan Cuenya B.* Tailoring the catalytic properties of metal nanoparticles via support interactions // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. Iss. 17. P. 3519–3533.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01198>
 10. *Jayabal S., Saranya G., Geng D., Lin L.-Y., Meng X.* Insight into the correlation of Pt–support interactions with electrocatalytic activity and durability in fuel cells // *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. № 12. P. 9420–9446.
<https://doi.org/10.1039/d0ta01530j>
 11. *Mansour A., Cook J., Jr., Sayers D., Emrich R., Katzer J.* Determination of support and reduction effects for Pt/Al₂O₃ and Pt/SiO₂ by X-ray absorption spectroscopy // *J. Catal.* 1984. V. 89. № 2. P. 462–469.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90322-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90322-1)
 12. *Vaarkamp M., Miller J.T., Modica F.S., Koningsberger D.C.* On the relation between particle morphology, structure of the metal-support interface, and catalytic properties of Pt/ γ -Al₂O₃ // *J. Catal.* 1996. V. 163. № 2. P. 294–305.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0330>
 13. *Kwak J.H., Hu J., Mei D., Yi C.-W., Kim D.H., Peden C.H., Allard L.F., Szanyi J.* Coordinatively unsaturated Al³⁺ centers as binding sites for active catalyst phases of platinum on γ -Al₂O₃ // *Science*. 2009. V. 325. № 5948. P. 1670–1673.
<https://doi.org/10.1126/science.1176745>
 14. *Sanchez S.I., Menard L.D., Bram A., Kang J.H., Small M.W., Nuzzo R.G., Frenkel A.I.* The emergence of nonbulk properties in supported metal clusters: negative thermal expansion and atomic disorder in Pt nanoclusters supported on γ -Al₂O₃ // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 20. P. 7040–7054.
<https://doi.org/10.1021/ja809182v>
 15. *Mei D., Kwak J.H., Hu J., Cho S.J., Szanyi J., Allard L.F., Peden C.H.* Unique role of anchoring penta-coordinated Al³⁺ sites in the sintering of γ -Al₂O₃-supported Pt catalysts // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. № 18. P. 2688–2691.
<https://doi.org/10.1021/jz101073p>
 16. *Matos J., Ono L.K., Behafarid F., Croy J.R., Mostafa S., DeLaRiva A.T., Datye A.K., Frenkel A.I., Roldan Cuenya B.* *In situ* coarsening study of inverse micelle-prepared Pt nanoparticles supported on γ -Al₂O₃: pretreatment and environmental effects // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. № 32. P. 11457–11467.
<https://doi.org/10.1039/c2cp41339f>
 17. *Li L., Wang L.L., Johnson D.D., Zhang Z., Sanchez S.I., Kang J.H., Nuzzo R. G., Wang Q., Frenkel A.I., Li J., Ciston J., Stach E.A., Yang J.C.* Noncrystalline-to-crystalline transformations in Pt nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 35. P. 13062–13072.
<https://doi.org/10.1021/ja405497p>
 18. *Murata K., Mahara Y., Ohshima J., Yamamoto Y., Arai S., Satsuma A.* The metal-support interaction concerning the particle size effect of Pd/Al₂O₃ on methane combustion // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2017. V. 56. P. 15993–15997.
<https://doi.org/10.1002/anie.201709124>
 19. *Dessal C., Len T., Morfin F., Rousset J.-L., Aouine M., Afanasiev P., Piccolo L.* Dynamics of single Pt atoms on alumina during CO oxidation monitored by operando X-ray and infrared spectroscopies // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 6. P. 5752–5759.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00903>
 20. *Dessal C., Sangnier A., Chizallet C., Dujardin C., Morfin F., Rousset J.-L., Aouine M., Bugnet M., Afanasiev P., Piccolo L.* Atmosphere-dependent stability and mobility of catalytic Pt single atoms and clusters on γ -Al₂O₃ // *Nanoscale*. 2019. V. 11. P. 6897–6904.
<https://doi.org/10.1039/C9NR01641D>
 21. *Singh J., Lamberti C., van Bokhoven J.A.* Advanced X-ray absorption and emission spectroscopy: *in situ* catalytic studies // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. № 12. P. 4754–4766.
<https://doi.org/10.1039/c0cs00054j>
 22. *Asakura H., Hosokawa S., Ina T., Kato K., Nitta K., Uera K., Uruga T., Miura H., Shishido T., Ohshima J., Satsuma A., Sato K., Yamamoto A., Hinokuma S., Yoshida H., Machida M., Yamazoe S., Tsukuda T., Teramura K., Tanaka T.* Dynamic behavior of Rh-species in Rh/Al₂O₃ model catalyst during three-way catalytic reaction: an operando X-ray absorption spectroscopy study // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 1. P. 176–184.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b07114>
 23. *Groppo E., Lamberti C., Bordiga S., Spoto G., Zecchina A.* *In situ* FTIR Spectroscopy of key intermediates in the first stages of ethylene polymerization on the Cr/SiO₂ Phillips catalyst: solving the puzzle of the initiation mechanism? // *J. Catal.* 2006. V. 240. № 2. P. 172–181.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.006>
 24. *Yoshida H., Kakei R., Fujiwara A., Uchida Y., Machida M.* Redox dynamics of Pd supported on CeO₂–ZrO₂ during oxygen storage/release cycles analyzed by time-resolved *in situ* reflectance spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. № 49. P. 28173–28181.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09543>
 25. *Carrillo C., Johns T.R., Xiong H., DeLaRiva A., Challa S.R., Goeke R.S., Artyushkova K., Li W., Kim C.H., Datye A.K.* Trapping of mobile Pt species by PdO nanoparticles under oxidizing conditions // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. № 12. P. 2089–2093.
<https://doi.org/10.1021/jz5009483>
 26. *Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Слущкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р., Кулак А.И.* Физико-химические свойства наночастиц. Взаимодействие нанесенных наночастиц платины с газообразными реагентами // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 2. С. 224–230.
<https://doi.org/10.7868/S0453881118020107>

27. Гатин А.К., Гришин М.В., Дохликowa Н.В., Озерин С.А., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. Адсорбционные свойства пленки, образованной золотыми и медными наночастицами на графите // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 9–10. С. 3–13.
28. Бельшeва Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В., Иким М.И., Матюк В.М., Сарвадий С.Ю., Трахтенберг Л.И., Шуб Б.Р. Структура и физико-химические свойства наноструктурированных пленок оксидов металлов – чувствительного слоя газовых сенсоров // Химическая физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 56–67. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15090046>
29. Gatin A., Grishin M., Dokhlikova N., Ozerin S., Sarvadii S., Kharitonov V., Shub B. Effect of size on hydrogen adsorption on the surface of deposited gold nanoparticles // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 3. № article 344. <https://doi.org/10.3390/nano9030344>
30. Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V., Sarvadii S.Yu., Shub B.R. Hydrogenation of HOPG-supported gold nanoparticles: features of initial stages // *Crystals*. 2019. V. 9. № 7. № article 350. <https://doi.org/10.3390/cryst9070350>
31. Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Слуцкий В.Г., Шуб Б.Р., Кулак А.И., Ростовщикова Т.Н., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А. Морфология и адсорбционные свойства биметаллических наноструктурированных покрытий на пиролитическом графите // Химическая физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 63–71. <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070067>
32. Gatin A.K., Sarvadii S.Y., Dokhlikova N.V., Kharitonov V.A., Ozerin S.A., Shub B.R., Grishin M.V. Oxidation of supported nickel nanoparticles at low exposure to O₂: charging effects and selective surface activity // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 7. № article 1038. <https://doi.org/10.3390/nano12071038>
33. I. General principles and applications to clean and adsorbate-covered surfaces / Scanning Tunneling Microscopy / Ed. Guntherodt H.J., Wiesendanger R. Berlin: Springer, 1994.
34. Binnig G., Rohrer H., Berber C., Weibel E. Tunneling through a controllable vacuum gap // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 40. № 2. P. 178–180. <https://doi.org/10.1063/1.92999>
35. Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R. Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer, 2004
36. Hamers R.J., Wang Y.J. Atomically-resolved studies of the chemistry and bonding at silicon surfaces // *Chem. Rev.* 1996. V. 96. № 4. P. 1261–1290. <https://doi.org/10.1021/cr950213k>
37. Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E. Surface electronic structure of Si(111)-(7x7) resolved in real space // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 56. № 8. P. 1972–1975. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1972>
38. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликowa Н.В., Курсанкин А.А., Кулак А.И., Николаев С.А., Шуб Б.Р. Адсорбция и взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных кристаллических наночастиц золота // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 539–546. <https://doi.org/10.7868/S0453881115040085>
39. Li B., Zhang Y., Wang J., Jia Z., Shi C., Ma Y., Ma L. Fabricating ultra-sharp tungsten STM tips with high yield: double-electrolyte etching method and machine learning // *SN Applied Sciences*. 2020. V. 2. № 7. № article 1246. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3017-4>
40. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017. V. 29. № 46. № article 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
41. van Spronsen M.A., Frenken J.W.M., Groot I.M.N. Observing the oxidation of platinum. // *Nature Communications*. 2017. V. 8. № 1. № article 429. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00643-z>
42. Kikkawa S., Teramura K., Asakura H., Hosokawa S., Tanaka T. In situ time-resolved XAS study on metal-support-interaction-induced morphology change of PtO₂ nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ under H₂ reduction // *Catalysis Today*. 2022. (in press). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.02.012>
43. Дохликowa Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В., Гатин А.К., Шуб Б.Р. Влияние подложки на адсорбцию водорода на золотом кластере // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 54–59.
44. Hammer B., Nørskov J.K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces // *Surf. Sci.* 1995. V. 343. № 3. P. 211–220. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)80007-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)80007-0)