

УДК 544.723.23;544.47;544.77.022

## АДСОРБЦИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ЕДИНИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

© 2015 г. М. В. Гришин<sup>1,\*</sup>, А. К. Гатин<sup>1</sup>, Н. В. Дохликова<sup>1</sup>, А. А. Кирсанкин<sup>1</sup>,  
А. И. Кулак<sup>2</sup>, С. А. Николаев<sup>3,\*\*</sup>, Б. Р. Шуб<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991, Россия  
\*E-mail: mvgrishin68@mail.ru

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, Минск, 220072, Республика Беларусь  
E-mail: kulak@igic.bas-net.by

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет, Москва, 119991, Россия  
\*\*E-mail: serge2000@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.10.2014 г.

Методом пропитки получены нанесенные на графит и окисленный кремний кристаллические наночастицы Au размером 4–5 нм. С помощью методов сканирующей туннельной микроскопии, Оже- и масс-спектрометрии исследована специфика адсорбции и взаимодействия H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на поверхности Au. Водород на единичных наночастицах Au адсорбируется диссоциативно, энергия связи Au–H составляет ~1.7 эВ. Кислород на единичных наночастицах Au адсорбируется после адсорбции водорода. Тип подложки оказывает существенное влияние на реакционную способность адсорбированных на поверхности наночастиц Au молекул H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Так, достаточным условием для образования воды из кислорода и водорода на Au/SiO<sub>2</sub>/Si является последовательная экспозиция Au/SiO<sub>2</sub>/Si сначала в H<sub>2</sub>, затем в O<sub>2</sub>. В отличие от Au/SiO<sub>2</sub>/Si, вода на поверхности Au/графит образуется исключительно в результате последовательной адсорбции H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>.

DOI: 10.7868/S0453881115040085

Первое упоминание о катализе на золоте датируется 1906 г., когда было обнаружено образование воды при пропускании кислорода и водорода над нагретой золотой сеткой [1]. Активность золотой сетки оказалась невысокой, что в целом согласовывалось с известными представлениями о низкой каталитической активности массивного золота. В течение последующих 60–70 лет работы по катализу на золоте носили эпизодический характер [2, 3]. Ситуация резко изменилась в 1987 г., когда было убедительно продемонстрировано, что 3–4-нм кластеры золота являются эффективными катализаторами окисления CO [4]. Это открытие послужило отправной точкой для ряда исследований, в ходе которых были разработаны эффективные золотосодержащие катализаторы гидрирования [5, 6], изомеризации [7, 8], гидродеchlorирования [9, 10], окисления [11] и конверсии углеводородов [12, 13].

Несмотря на значительное число экспериментальных и расчетных работ, природа активных центров нанесенных наночастиц золота до конца не понята [14–19]. Ряд авторов связывает вы-

сокую активность наночастиц золота с ростом координационно ненасыщенных атомов в малых кластерах нульвалентного золота, другие коллективы приводят данные о преимущественном участии в катализе ионов золота и вторичном значении размерного эффекта. Наконец, есть ряд работ, связывающих активность золота исключительно с атомами на границе раздела фаз металл–подложка [20–22].

В последнее время становится очевидным, что для идентификации активных центров катализатора необходимо использовать модельные системы, близкие по своей структуре к реальным катализаторам, но обладающие фиксированными размером, формой и распределением наночастиц по поверхности подложки [23–27]. Помимо этого важно использовать методы анализа, позволяющие получать максимально подробную и достоверную информацию о структуре и электронных свойствах единичных наночастиц. Этому требованию отвечает метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), применяемый совместно с Оже- и масс-спектрометрией [28–32].

Ранее нами были установлены морфологические и электронные особенности единичных аморфных наночастиц золота  $Au_{\text{аморф}}$ , осажденных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) методом лазерного электродиспергирования [33]. Реакционная способность наночастиц  $Au_{\text{аморф}}$  была изучена в реакции образования воды из кислорода и водорода [29–31]. Наиболее значимые результаты этих исследований суммированы ниже: 1) наночастицы  $Au_{\text{аморф}}$  имеют сферическую форму со средним размером 3–4 нм, 2) диссоциативная адсорбция водорода на наночастицах  $Au_{\text{аморф}}$  протекает уже при 300 К, энергия связывания  $H_2$  с этими наночастицами равна 1.6 эВ, 3) активация кислорода на поверхности наночастиц  $Au$ , осажденных на ВОПГ, требует присутствия предварительно адсорбированного водорода, 4) последовательная экспозиция наночастиц  $Au_{\text{аморф}}$  сначала в водороде, затем в кислороде и вновь в водороде приводит к образованию молекул воды, энергия связывания  $H_2O$  с наночастицами  $Au_{\text{аморф}}$  равна 1.8 эВ.

Представляло интерес сравнить изученные нами ранее свойства наночастиц  $Au_{\text{аморф}}$  со свойствами кристаллических наночастиц  $Au_{\text{крист}}$ , которые можно получить классическим методом пропитки подложки водным раствором  $HAuCl_4$ . Цель настоящей работы состояла в получении методом пропитки наночастиц  $Au_{\text{крист}}$  на подложках различной природы (ВОПГ и  $SiO_2/Si$ ), выявлении морфологических и электронных особенностей нанесенных единичных наночастиц  $Au_{\text{крист}}$ , установлении особенностей адсорбции и взаимодействия простейших тестовых молекул ( $H_2$  и  $O_2$ ) на поверхности единичных кристаллических наночастиц  $Au_{\text{крист}}$  с помощью методов СТМ и Оже- и масс-спектрометрии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллические наночастицы золота, нанесенные на ВОПГ (“AIST-NT”, Россия, мозаичность менее  $0.4^\circ$ ) или  $SiO_2/Si$  (“MaTeck”, Германия) получали методом пропитки. Исходно поверхность ВОПГ представляла собой обширные атомно-гладкие террасы  $C(0001)$ , а пластина  $Si(001)$  была покрыта нанометровым слоем оксида кремния. Для формирования наночастиц на подложку ( $10 \times 10 \times 1$  мм) помещали 3 капли водного раствора  $HAuCl_4$  (“Аурат”, Россия) с концентрацией золота  $2.5 \times 10^{-5}$  мг/л. Предшественник сушили, помещали в вакуумную установку СТМ и прокачивали в условиях сверхвысокого вакуума ( $2 \times 10^{-10}$  Торр) при 500 К в течение 6 ч. Такая обработка, согласно данным [34], приводит к разложению прекурсора золота с образованием кристаллических наночастиц металла.

Эксперименты по определению морфологических, электронных, адсорбционных и каталитических свойств образцов  $Au_{\text{крист}}/ВОПГ$  и  $Au_{\text{крист}}/SiO_2/Si$  проводили в установке, снабженной сканирующим туннельным микроскопом (“Omicron”, Германия), Оже-спектрометром СМА-100 (“Omicron”) и масс-спектрометром НАЛ-301 (Великобритания), и коммуникациями для ввода водорода и кислорода. Давление остаточных газов в камере СТМ не превышало  $2 \times 10^{-10}$  Торр. В работе использовали вольфрамовые зонды СТМ, предварительно очищенные путем электрохимического травления в 0.1 М водном растворе КОН. После установки в камеру СТМ зонды подвергали обработке ионами аргона для удаления оксидного слоя.

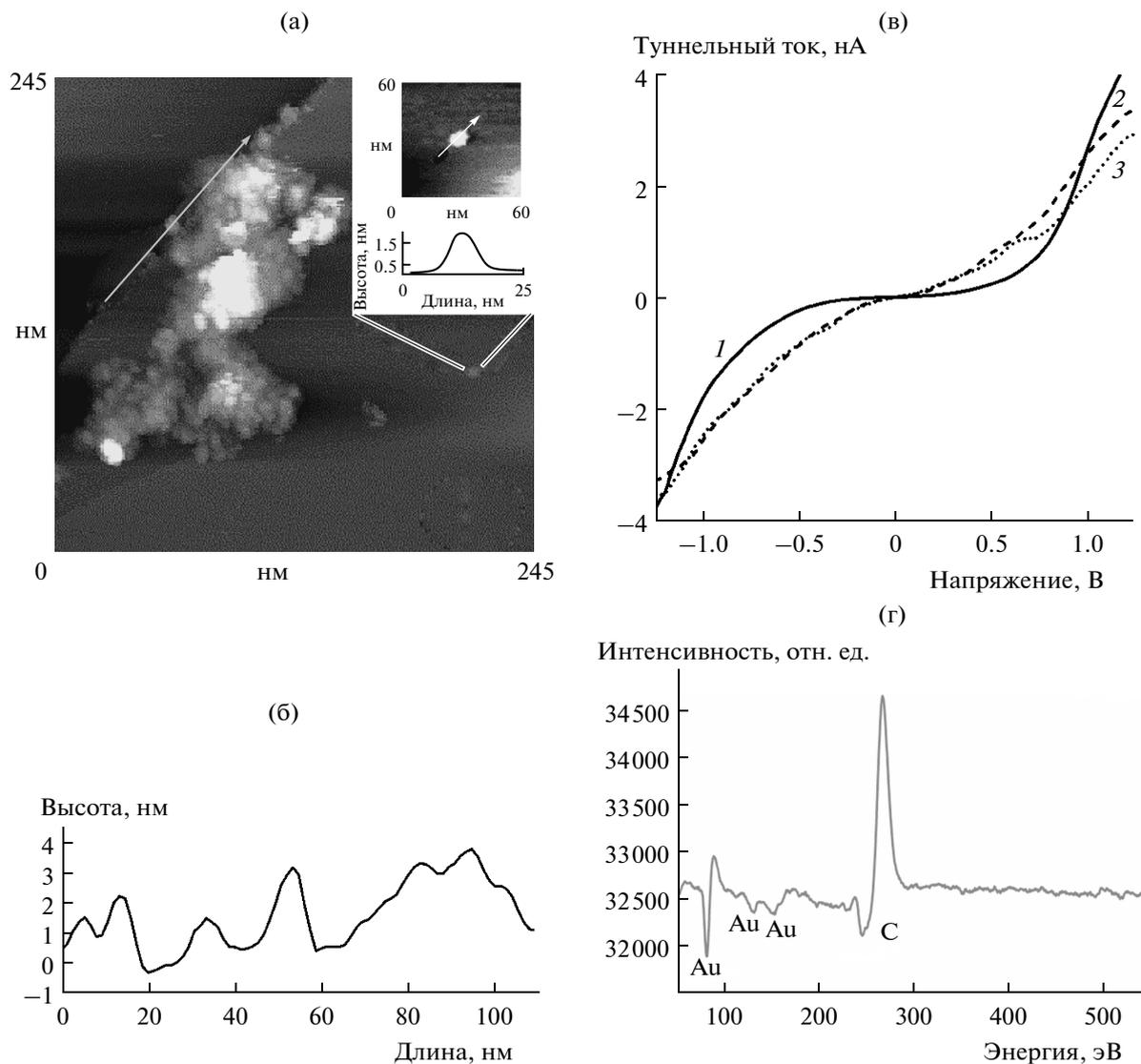
Морфологию поверхности  $Au_{\text{крист}}/ВОПГ$  и  $Au_{\text{крист}}/SiO_2/Si$  исследовали с помощью СТМ, работающего в топографическом режиме постоянного тока. Электронное строение наночастиц определяли по виду спектров зависимости туннельного тока от напряжения, подаваемого на иглу СТМ. Известно, что при контакте острия СТМ с нульвалентным металлом фиксируется S-образная зависимость туннельного тока от напряжения [35]. Изменение степени окисления или химического состава наночастиц металла приводит к появлению на S-образной кривой участка с нулевой проводимостью, который обычно отождествляется с запрещенной зоной [36].

Адсорбционные и каталитические свойства наночастиц  $Au_{\text{крист}}$  по отношению к водороду и/или кислороду изучали при 300 К и давлении  $1 \times 10^{-6}$  Торр. Качественный анализ продуктов адсорбции тестовых молекул проводили на Оже- и масс-спектрометрах. Образование воды из адсорбированных молекул водорода и кислорода констатировали по вольт-амперным характеристикам (ВАХ) туннельного тока, на которых имеются локальные максимумы, связанные с электронно-колебательным возбуждением валентного ( $E_{\text{он}} = 0.45$  эВ) и деформационного колебаний ( $E_{\text{деф}} = 0.2$  эВ) [37, 38]. Количество образовавшихся из водорода и кислорода молекул воды, адсорбированных на поверхности золота, определяли по числу точек на поверхности наночастиц, в которых измеренные ВАХ содержали локальные максимумы, связанные с электронно-колебательным возбуждением воды.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Кристаллические наночастицы золота на поверхности ВОПГ*

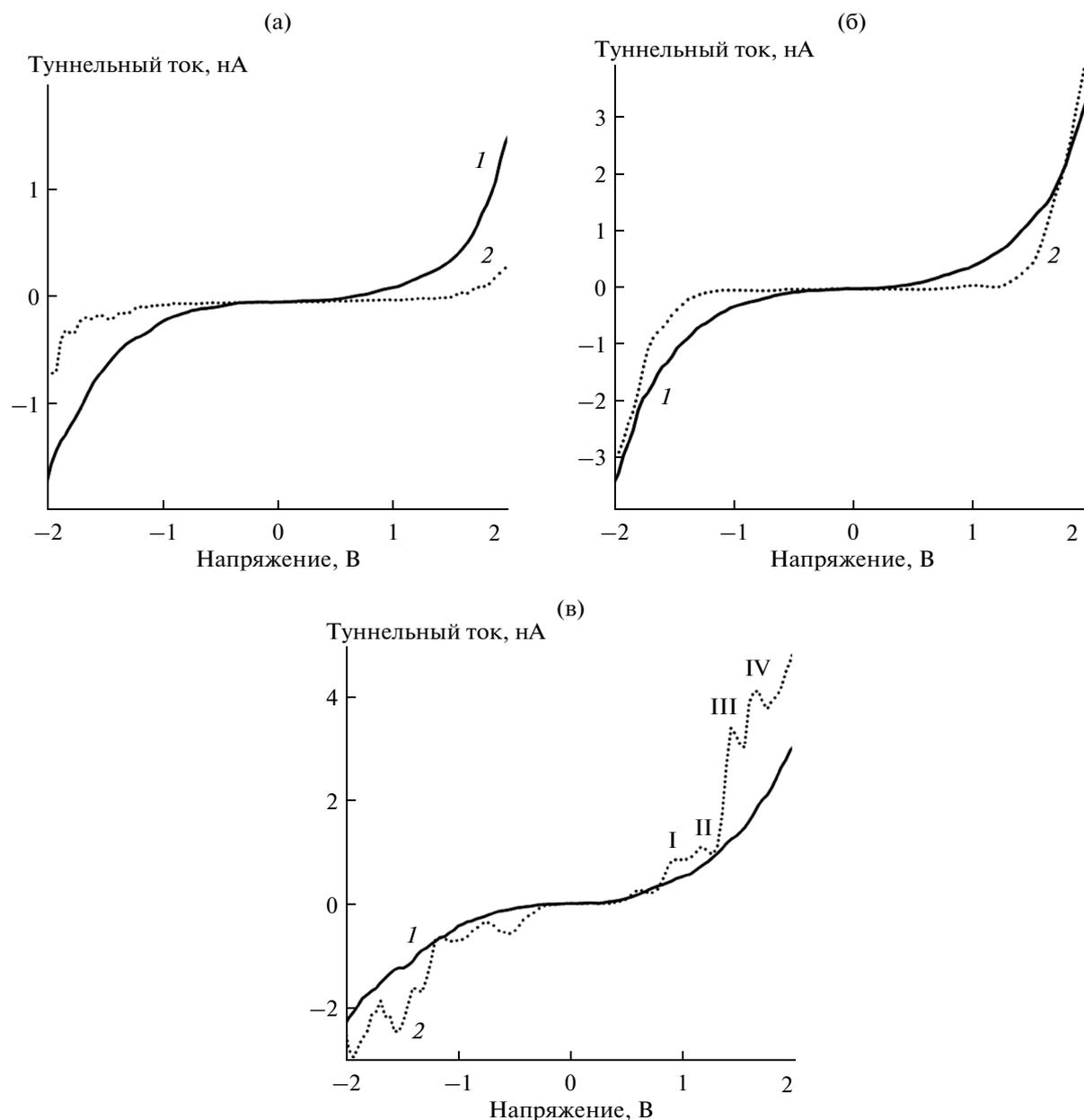
Морфологические и электронные особенности образца  $Au_{\text{крист}}/ВОПГ$  приведены на рис. 1. На Оже-спектре образца  $Au_{\text{крист}}/ВОПГ$  (рис. 1г) присутствуют сигналы нульвалентных золота (при 69, 141 и 150 эВ) и углерода (при 272 эВ). Воз-



**Рис. 1.** Морфологические и электронные особенности поверхности  $Au_{\text{крист}}/ВОПГ$ . а – Изображение наночастиц золота на поверхности ВОПГ, на вставке даны увеличенные изображения и профиль изолированной наночастицы. б – Рельеф кластера золота вдоль линии, обозначенной стрелкой на (а). в – Вольт-амперные зависимости туннельного тока для ВОПГ (1), наночастицы золота из кластера (2) и изолированной наночастицы золота (3). г – Оже-спектр образца.

можные сигналы от хлора, входящего в состав неразложившегося прекурсора, и оксидов золота не выделяются на фоне общего уровня шумов. На рис. 1а представлено топографическое изображение поверхности  $Au_{\text{крист}}/ВОПГ$ . Видно, что формирование наночастиц Au происходит преимущественно вблизи дефектов поверхности ВОПГ (границы террасы и атомные вакансии). Золото на ВОПГ представляет собой либо изолированные наночастицы размером 4–5 нм, либо крупные агрегаты с латеральным размером 40–100 нм, состоящие из отдельных 5-нм наночастиц (рис. 1б). ВАХ туннельного тока для наночастиц Au и ВОПГ (рис. 1в) близки по форме и соответствуют кон-

такту острия СТМ с проводящим субстратом [35, 39]. В диапазоне напряжений от –1.2 В до +0.8 В абсолютные значения туннельного тока, протекающего между острием СТМ, и наночастицами Au оказываются больше абсолютных значений туннельного тока, текущего между поверхностью ВОПГ и острием СТМ (рис. 1в). Этот факт ожидаем, поскольку плотность электронных состояний в золоте выше, чем в графите [40–44]. Хотя, как оказалось, свойства изолированных и входящих в кластеры наночастиц тождественны (рис. 1в, кривые 2 и 3), ниже приводятся результаты измерений только на единичных наночастицах.



**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного тока СТМ на поверхности  $\text{Au}_{\text{крист}}/\text{ВОПГ}$  (1 – для ВОПГ, 2 – для наночастиц золота): а – после экспозиции в водороде, б – после экспозиции в кислороде, в – после повторной экспозиции в водороде, I–IV – особенности ВАХ, возникшие после взаимодействия адсорбированных на золоте молекул водорода и кислорода.

Адсорбция водорода не сопровождается изменением формы и/или размеров наночастиц  $\text{Au}_{\text{крист}}$ , осажденных на ВОПГ. ВАХ туннельного тока, измеренные на наночастицах  $\text{Au}_{\text{крист}}$  после их экспозиции в водороде (рис. 2а), существенно отличаются от зависимостей, полученных на чистых наночастицах  $\text{Au}_{\text{крист}}$  (рис. 1в). Так, на рис. 2а (кривая 2) видно, что на ВАХ туннельного тока для наночастиц Au с адсорбированным водородом присутствует участок с нулевой проводимостью шириной  $\sim 0.8$  В. Аналогичный результат был получен нами ранее после

экспозиции наночастиц  $\text{Au}_{\text{аморф}}$  в водороде [31]. Измеренная с помощью метода термодесорбции нижняя граница энергии связи между водородом и золотом составила 1.7 эВ, что согласуется со значением энергии связи между аморфными наночастицами золота и атомом водорода ( $E = 1.6$  эВ) [31]. В работе [45] изучена диссоциативная адсорбция водорода на поверхности кластеров  $\text{Au}_7$ . Согласно данным [45], диссоциация водорода на поверхности кластеров золота сопровождалась разрывом связи

H—H и образованием гидрида с энергией связи Au—H, равной 1.6 эВ.

Методами компьютерного моделирования в приближении функционала электронной плотности (ФЭП) исследовано электронное строение нанокластеров Au<sub>13</sub>—H<sub>12</sub>. Квантово-химическое моделирование выполняли с использованием программного пакета OpenMX3.7, который представляет собой набор программного обеспечения для моделирования наноразмерных объектов на основе ФЭП [46], сохраняющих норму псевдопотенциалов [47], и псевдоатомных локализованных базисных функций [48]. Типы базисов — численные атомно-центрированные орбитали с псевдопотенциалом атома золота в валентном состоянии (5p)6(5d)10(6s)1 (17 валентных электронов). Использовали обобщенное градиентное приближение (GGA-приближение) и стандартный обменно-корреляционный PBE-функционал. Начальное приближение геометрии системы определяли методами классической молекулярной динамики с заключительной квантово-химической оптимизацией равновесной структуры. Согласно результатам наших квантово-химических расчетов, адсорбция водорода на кластерах Au<sub>13</sub>—H<sub>12</sub> характеризуется разрывом связи H—H и образованием связи Au—H с энергией ~2 эВ. Таким образом, можно сделать вывод о том, что адсорбция водорода на поверхности наночастиц Au<sub>крист</sub>, осажденных на ВОПГ, протекает диссоциативно.

Кислород на чистых наночастицах Au<sub>крист</sub>, осажденных на ВОПГ, не адсорбируется. Его адсорбция на образце Au<sub>крист</sub>/ВОПГ происходит только после предварительной экспозиции Au<sub>крист</sub>/ВОПГ в водороде и не приводит к изменению формы и/или размеров наночастиц. ВАХ туннельного тока, измеренные на наночастицах Au<sub>крист</sub> с последовательно адсорбированными водородом и кислородом (рис. 2б), качественно не отличаются от зависимостей, полученных на наночастицах Au<sub>крист</sub>, покрытых только водородом (рис. 2а). По-видимому, кислород адсорбируется на наночастицах Au<sub>крист</sub>, предварительно покрытых водородом, без разрыва связи O—O.

Известно, что синтез воды на наночастицах аморфного Au, нанесенного на ВОПГ, протекает после экспозиции образца O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Au<sub>аморф</sub>/ВОПГ в водороде [31]. Для оценки реакционной способности Au<sub>крист</sub> образец Au<sub>крист</sub>/ВОПГ, покрытый сначала водородом, а затем кислородом, экспонировали в водороде. ВАХ туннельного тока, измеренные после удаления газа и камеры СТМ, представлены на рис. 2в. На части кривых, измеренных в случае, когда острие СТМ находилось над наночастицей Au<sub>крист</sub>, наблюдаются локальные максимумы I—IV (рис. 2в, кривая 2). Расстояния по оси абсцисс между максимумами I—II и III—IV равны ~0.2 В, а расстояние между максимумами I—III составляет ~0.43 В. Появление осо-

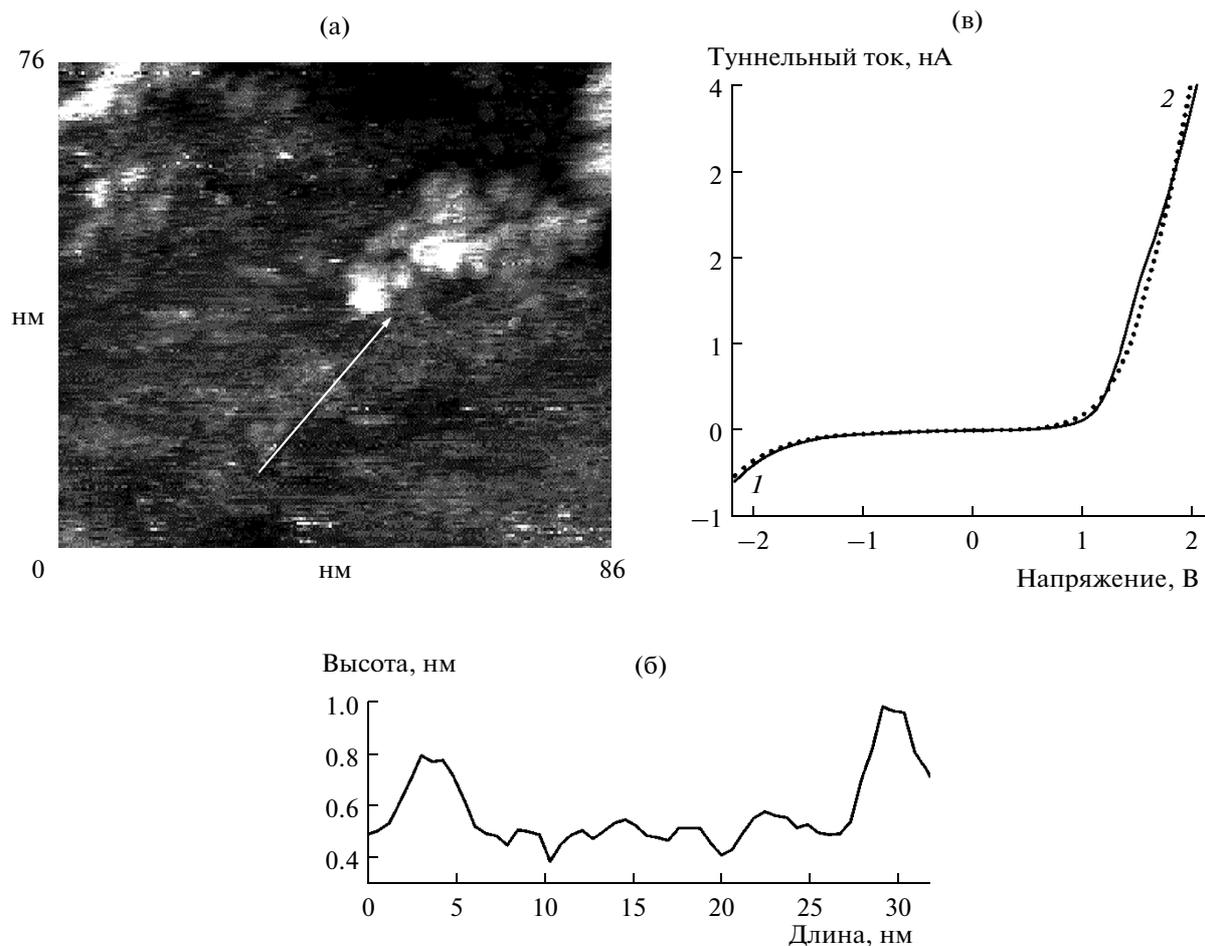
бенностей I—IV на ВАХ объясняется резонансным туннелированием электронов через уровни электронно-колебательного возбуждения адсорбированных молекул [37, 38]. Анализ ВАХ позволил обнаружить образование молекул воды, имеющих характерные значения квантов валентного ( $E_{\text{OH}} = 0.45$  эВ) и деформационного колебаний ( $E_{\text{деф}} = 0.2$  эВ), на единичных наночастицах Au.

Таким образом, качественные закономерности адсорбции и дальнейших превращений водорода и кислорода на поверхности Au<sub>крист</sub>/ВОПГ не отличаются от таковых для Au<sub>аморф</sub>/ВОПГ. Как Au<sub>крист</sub>/ВОПГ, так и Au<sub>аморф</sub>/ВОПГ способны вести каталитическую реакцию образования воды из водорода и кислорода. Стоит отметить, что число адсорбированных на наночастицах Au<sub>крист</sub> молекул воды в 2—3 раза меньше по сравнению с числом молекул воды, образующихся в экспериментах с Au<sub>аморф</sub>, т.е. фиксировали ~1 молекулу воды на 5 наночастиц. Такое отличие обусловлено тем, что, по-видимому, молекулы воды образуются и в дальнейшем адсорбируются на атомах с низким координационным числом, концентрация которых значительно больше на поверхности аморфных наночастиц.

#### *Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного кремния*

На рис. 3 представлены топографическое изображение Au<sub>крист</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (рис. 3а), профиль вдоль кластера наночастиц (рис. 3б) и ВАХ туннельного тока (рис. 3в). Размер единичных наночастиц Au для образца Au<sub>крист</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si составляет 4—5 нм. Сравнение размеров наночастиц золота в образцах Au<sub>крист</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si и Au<sub>крист</sub>/ВОПГ позволяет заключить, что тип подложки не оказывает существенного влияния на морфологию наночастиц золота, осажденного на пластинки ВОПГ и SiO<sub>2</sub>/Si методом пропитки.

ВАХ туннельного тока, измеренные на SiO<sub>2</sub>/Si (рис. 3в, кривая 1) и золоте (рис. 3в, кривая 2), совпадают между собой и резко отличаются от ВАХ, измеренных на золоте для Au<sub>крист</sub>/ВОПГ (рис. 1в, кривая 2). На ВАХ, полученных для наночастиц золота на SiO<sub>2</sub>/Si, ветви, соответствующие положительным и отрицательным значениям напряжения, приложенного к острию СТМ, асимметричны. По своей форме они соответствуют ВАХ для диода типа металл—диэлектрик—полупроводник (МДП-диод). Можно предположить, что, как и в МДП-диоде, на границе раздела золото—оксид кремния—кремний (материалов, имеющих различную работу выхода электронов) происходит перераспределение электронной плотности [49], причем область пространственного заряда локализуется в кремнии. Это означает, что благодаря разности значений работ выхода электрона



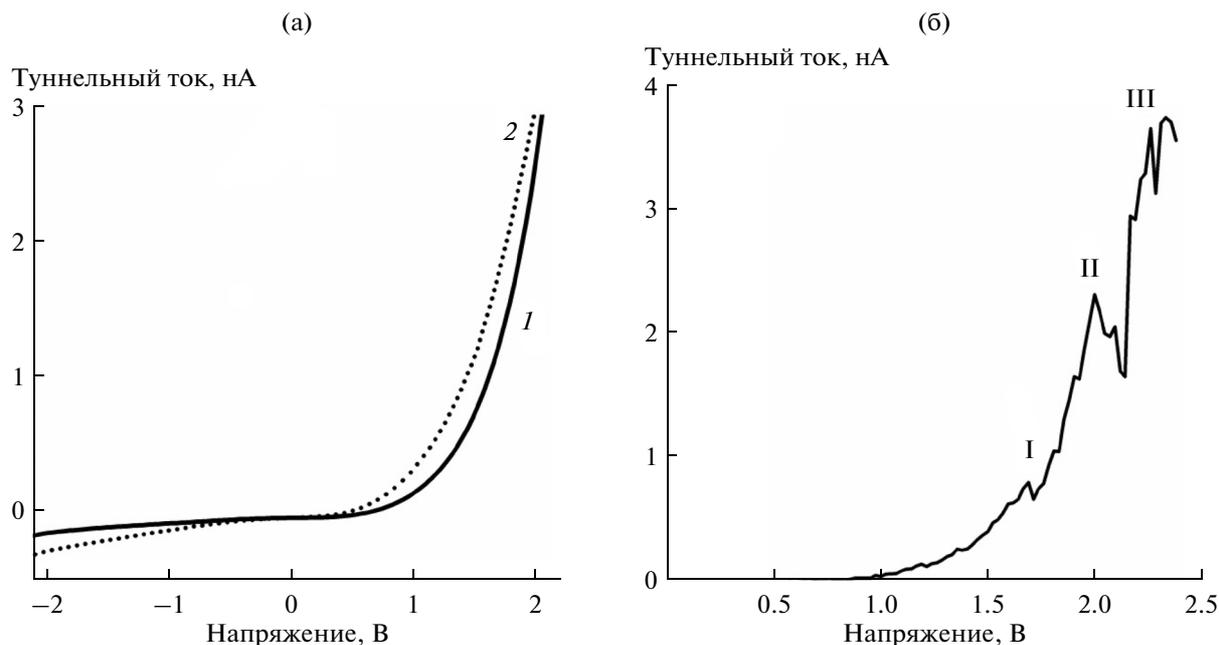
**Рис. 3.** Морфологические и электронные особенности поверхности  $\text{Au}_{\text{крист}}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ : а — изображение наночастиц золота на поверхности  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , б — рельеф кластера наночастиц золота вдоль линии, обозначенной стрелкой на (а), в — вольт-амперные зависимости туннельного тока для  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (1) и наночастицы золота (2).

из кремния ( $\phi = 4.8\text{--}4.9$  эВ [50]) и золота ( $\phi = 5.1\text{--}5.5$  эВ [51]) наночастицы Au заряжаются отрицательно.

ВАХ туннельного тока, измеренные после экспозиции образца  $\text{Au}_{\text{крист}}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  в водороде, приведены на рис. 4а: на поверхности подложки (кривая 1) и на наночастицах Au (кривая 2). Анализ данных ВАХ позволяет сделать вывод о том, что адсорбция водорода на  $\text{Au}_{\text{крист}}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  описывается теми же закономерностями, что и адсорбция водорода на  $\text{Au}_{\text{крист}}/\text{ВОПГ}$ : водород на кластерах Au адсорбируется диссоциативно, а энергия связи Au–H составляет  $\sim 1.7$  эВ.

ВАХ туннельного тока для образца  $\text{Au}_{\text{крист}}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , экспонированного сначала в водороде, а затем в кислороде, приведен на рис. 4б. Видно, что на ВАХ появляются локальные максимумы I–III. Расстояния по оси напряжения между локальными максимумами I–II и II–III равны  $\sim 0.53$  В. Для идентификации адсорбированных молекул, электронно-колебательное возбужде-

ние которых порождает эти особенности, необходимо учесть толщину слоя  $\text{SiO}_2$  в пластинке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Очевидно, что часть падения напряжения между острием СТМ и кристаллическим кремнием приходится на вакуумный зазор, а другая часть — на диэлектрический слой шириной  $s$ . Это приводит к увеличению интервала между локальными максимумами на ВАХ. Принимая во внимание значения диэлектрической проницаемости для диоксида кремния  $\epsilon = 4$  [51] и считая, что величины вакуумного зазора и диэлектрического слоя равны 1 нм [52], можно вычислить истинные расстояния между максимумами I, II и III на кривой рис. 4б. Они равны 0.45 В, что соответствует кванту электронно-колебательного возбуждения связи O–H. Таким образом, можно заключить, что, в отличие от  $\text{Au}_{\text{крист}}/\text{ВОПГ}$ , экспонирование образца  $\text{Au}_{\text{крист}}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  в водороде, а затем в кислороде приводит к образованию воды. Причины наблюдаемого различия в реакционной способности Au/ВОПГ и  $\text{Au}_{\text{крист}}/\text{SiO}_2$  могут быть связаны с хи-



**Рис. 4.** Вольт-амперные характеристики туннельного тока СТМ на поверхности  $\text{Au}_{\text{крист}}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ : а – после экспозиции в водороде (1 – для  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , 2 – для нанесенных наночастиц золота), б – после экспозиции в кислороде (для нанесенных наночастиц золота).

мическими свойствами поверхности подложки. Например, известно [53], что гидроксильные группы оксидных подложек ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.) принимают активное участие в активации наночастиц золота и благоприятствуют превращениям адсорбированных на наночастицах золота субстратов реакции.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пропитки получены осажденные на поверхностях ВОПГ и  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  кристаллические наночастицы Au размером 4–5 нм. Установлено, что водород на наночастицах  $\text{Au}_{\text{крист}}$  адсорбируется диссоциативно, энергия связи Au–H составляет ~1.7 эВ. Кислород на единичных наночастицах  $\text{Au}_{\text{крист}}$  адсорбируется только после предварительной адсорбции водорода. Подложка оказывает существенное влияние на реакционную способность адсорбированных на поверхности наночастица  $\text{Au}_{\text{крист}}$  молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . Так, достаточным условием для образования  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности  $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  является последовательная адсорбция сначала  $\text{H}_2$ , а затем  $\text{O}_2$ . Спецификой образования воды на  $\text{Au}/\text{ВОПГ}$  является последовательная адсорбция из газовой фазы слоев  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 13-03-00391, 13-03-00320, 14-03-00156, 14-03-90012 и 15-03-02126), Минобрнауки РФ (грант № МК-92.2013.3) и БРФФИ (грант № X14P-004).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bone W.A., Wheeler R.V. // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 1906. V. 206. P. 1.
2. Yolles R.S., Wood B.J., Wise H. // *J. Catal.* 1971. V. 21. P. 66.
3. Bond G.C., Sermon P.A. // *Gold Bull.* 1973. № 6. P. 102.
4. Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. // *Chem. Lett.* 1987. P. 405.
5. Николаев С.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Подшибихин В.Л. // *Кинетика и катализ.* 2010. Т. 51. № 3. С. 396.
6. Николаев С.А., Пермяков Н.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Ланин С.Н. // *Кинетика и катализ.* 2010. Т. 51. № 2. С. 305.
7. Simakova I.L., Solkina Yu.S., Moroz B.L., Simakova O.A., Reshetnikov S.I., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N., Murzin D.Yu. // *Appl. Catal. A.* 2010. V. 385. P. 136.
8. Смирнов В.В., Николаев С.А., Муравьева Г.П., Тюрина Л.А., Васильков А.Ю. // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48. № 2. С. 281.
9. Gómez-Quero S., Cárdenas-Lizana F., Keane M.A. // *J. Catal.* 2013. V. 303. P. 41.
10. Cárdenas-Lizana F., Lamey D., Perret N., Gómez-Quero S., Kiwi-Minsker L., Keane M.A. // *Catal. Commun.* 2012. № 21. P. 46.
11. Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // *Успехи химии.* 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
12. Lakshmanan P., Upare P.P., Le N.-T., Hwang Y.K., Hwang D.W., Lee U.-H., Kim H.R., Chang J.-S. // *Appl. Catal. A.* 2013. V. 468. P. 260.

13. *Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chudakova M.V., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Tsodikov M.V.* // J. Catal. 2013. V. 297. P. 296.
14. *Takei T., Akita T., Nakamura I., Fujitani T., Okumura M., Okazaki K., Huang J., Ishida T., Haruta M.* // Adv. Catal. 2012. V. 55. P. 1.
15. *Chen M., Goodman D.W.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 1860.
16. *Jiang H.-L., Xu Q.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 13705.
17. *Singh A.K., Xu Q.* // Chem. Cat. Chem. 2013. V. 5. P. 652.
18. *Бухтияров В.И.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 6. С. 596.
19. *Бухтияров В.И., Слинко М.Г.* // Успехи химии. Т. 70. № 2. С. 179.
20. *Miller J.T., Kropf A.J., Zha Y., Regalbutto J.R., Delannoy L., Louis C., Bus E., van Bokhoven J.A.* // J. Catal. 2006. V. 240. P. 222.
21. *Janssens T.V.W., Clausen B.S., Hvolbæk B., Falsig H., Christensen C.H., Bligaard T., Nørskov J.K.* // Top. Catal. 2007. V. 44. № 1–2. P. 15.
22. *Campbell C.T., Sharp J.C., Yao Y.X., Karp E.M., Silbaugh T.L.* // Faraday Discuss. 2011. V. 152. P. 227.
23. *Бухтияров А.В., Нартова А.В., Квон Р.И.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 5. С. 772.
24. *Бухтияров А.В., Нартова А.В., Квон Р.И., Бухтияров В.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 10. С. 1943.
25. *Demidov D.V., Prosvirin I.P., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I.* // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. P. 1432.
26. *Baumer M., Freund H.-J.* // Prog. Surf. Sci. 1999. V. 61. P. 127.
27. *Choudhary T.V., Goodman D.W.* // Appl. Cat. A. General. 2005. V. 291. P. 32.
28. *Гатин А.К., Гришин М.В., Кирсанкин А.А., Трахтенберг Л.И., Шуб Б.Р.* // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 1–2. С. 20.
29. *Гатин А.К., Гришин М.В., Кирсанкин А.А., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.* // Рос. нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 1–2. С. 39.
30. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 7. С. 1525.
31. *Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кожевин В.М., Колченко Н.Н., Ростовщикова Т.Н., Харитонов В.А., Шуб Б.Р., Явсин Д.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 8. С. 1696.
32. *Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 8. С. 1815.
33. *Kozhevina V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M., Busov V.M., Mikushkin V.M., Nikonov S.Yu., Gurevich S.A., Kolobov A.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2000. V. 18. P. 1402.
34. *Petkov V., Peng Y., Williams G., Huang B., Tomalia D., Ren Y.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 195402.
35. Scanning Tunnelling Microscopy I. General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces / Eds. Güntherodt H.-J., Wiesendanger R. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
36. *Гатин А.К., Гришин М.В., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Колченко Н.Н.* // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 6. С. 17.
37. *Kovalevskii S., Dalidchik F., Grishin M., Kolchenko N., Shub B.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. P. S125.
38. *Гришин М.В., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Шуб Б.Р., Гатин А.К.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 6. С. 33.
39. *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учеб. пособие. Н. Новгород: Изд-во РАН. Ин-т физики микроструктур, 2004. 114 с.
40. *Binnig G., Rohrer H., Berber C., Weibel E.* // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 40. № 2. P. 178.
41. *Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R.* Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer, 2004. P. 311.
42. *Hamers R.J., Wang Y.J.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 4. P. 1261.
43. *Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. № 18. P. 1972.
44. *Lian L., Hackett P.A., Rayner D.M.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 2583.
45. *Stromsnes H., Jusul S., Schimmelpfening B., Wahlgren U., Gropen O.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 567–568. P. 137.
46. *Ozaki T.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 155108.
47. *Morrison I., Bylander D.M., Kleinman L.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 6728.
48. *Ozaki T., Kino H.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 195113.
49. *Родерик Э.Х.* Контакты металл–полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
50. Автоматизация и проектирование матричных КМОП БИС / Под ред. Фомина А.В. М.: Радио и связь, 1991. 256 с.
51. Физические величины. Справ. / Под ред. Григорова Н.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
52. *Суворов А.Л., Богданович Б.Ю., Залужный А.Г., Графутин В.И., Калугин В.В., Нестерович А.В., Проккопьев Е.П., Тимошенко С.П., Чаплыгин Ю.А.* Технологии структур кремний на изоляторе. М.: МИЭТ, 2004. 407 с.
53. *Manzoli M., Chiorino A., Vindigni F., Boccuzzi F.* // Catal. Today. 2012. V. 181. P. 62.