

Взаимодействие аморфных и кристаллических никелевых наночастиц с водородом*

А. К. Гатин,^{а,б} М. В. Гришин,^{а,б*} С. А. Гуревич,^в Н. В. Дохликова,^{а,б} А. А. Кирсанкин,^{а,б} В. М. Кожевин,^в Е. С. Локтева,^г Т. Н. Ростовщикова,^г С. Ю. Сарвадий,^а Б. Р. Шуб,^{а,б} Д. А. Явсин^в

^аИнститут химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4.
Факс: (499) 137 7950. E-mail: grishin@chph.ras.ru

^бНекоммерческое партнерство «Центр диагностики наноструктур и наноматериалов»,
Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4.
Факс: (499) 137 8273

^вФизико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
Российская Федерация, 194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.
Факс: (812) 297 1017

^гМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.
Факс: (495) 932 8846

Никелевые наночастицы нанесены на поверхность высокоориентированного пиро-литического графита методом лазерного электродиспергирования и путем осаждения из раствора обратных мицелл. Эти частицы исследованы методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, а также оже-спектроскопии. Определены элементный состав наночастиц, особенности электронного строения их поверхности и изучена адсорбция молекулярного водорода.

Ключевые слова: наночастицы никеля, водород, восстановление, сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия.

Отличие физико-химических свойств наночастиц от массивных образцов обусловлено в первую очередь их размером и повышенной долей поверхностных атомов. Изучению уникальных характеристик наночастиц посвящены многочисленные работы^{1,2}. Установлено, что наночастицы металлов могут обладать нелинейными оптическими свойствами, увеличенной механической прочностью, высокой диффузионной подвижностью, специфическими магнитными и электрическими свойствами³. В связи с этим открывается широкая перспектива использования наночастиц различных металлов и их оксидов в биотехнологиях⁴, в качестве сенсоров⁵, медицинских диагностических материалов⁶, катализаторов⁷, в различных областях электроники^{8–10}.

Интерес исследователей к наноразмерному никелю обусловлен его уникальными биологическими¹¹, магнитными¹², каталитическими¹³ свойствами, а также возможностью использовать данный материал в электронике и электротехнике¹⁴.

Ранее нами были изучены физическо-химические характеристики и обнаружены необычные адсорбционные и каталитические свойства металлических и неметаллических наночастиц^{15–21}. В частности,

были установлены морфологические и электронные особенности единичных аморфных наночастиц золота Au_{ам}, осажденных на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита (ВОПГ) методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД) и определена их реакционная способность на примере образования воды из кислорода и водорода. Для борорганических наночастиц состава (C₂B₁₀H₄)_n, синтезированных методом высокотемпературного пиролиза, впервые установлены структура, электронное строение и способность катализировать разложение аммиака.

Различия в структуре и каталитических свойствах наночастиц никеля, осажденных на поверхность оксида алюминия методом ЛЭД²² и из коллоидных дисперсий (КД), были детально проанализированы²³. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлено, что размер большинства частиц Ni, осажденных методом ЛЭД на стандартные сетки для ПЭМ, составляет 1.5±0.2 нм. Основная доля получаемых частиц при нанесении из стабилизированной коллоидной дисперсии оказалась крупнее — 4–5 нм, а интервал размеров шире — 2–10 нм. Оказалось, что степень кристалличности Ni, получаемого двумя методами, различна. Так, при диспергировании Ni в коллоидном растворе наблюдали образование отдельных треугольных наночастиц с гранецентрированной кубической решеткой. При нанесении

* Посвящается академику Российской академии наук А. Л. Бучаченко в связи с его 80-летием.

методом ЛЭД признаков кристалличности наночастиц Ni не обнаружено. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), нанесение металла на подложку методом ЛЭД позволяет получать наночастицы, содержащие никель не только в окисленном, но и в металлическом состоянии при относительно низкой концентрации (10^{-2} мас.%), чего практически нельзя достичь при использовании традиционных методов. Такие частицы проявляли высокую начальную активность в гидродехлорировании хлорбензола при температурах выше 370 К. Катализаторы, полученные из КД, в основном (> 95%) состоят из окисленного никеля, и они активны в той же реакции лишь при повышенных температурах 570–620 К.^{22,23}

Цель настоящей работы — выяснить, почему отличаются адсорбционные свойства наночастиц Ni с разной степенью окисления и кристалличности. Для этого методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, а также оже-спектроскопии проанализировано строение наночастиц никеля, нанесенных на поверхность ВОПГ двумя разными методами — ЛЭД и из КД — и исследована адсорбция водорода на наночастицах никеля.

Экспериментальная часть

Наночастицы синтезировали методом ЛЭД в условиях вакуума ($P = 1 \cdot 10^{-5}$ Торр). Под действием излучения YAG:Nd³⁺-лазера происходит абляция металлической мишени и последующее каскадное деление субмикронных капель металла до нанометрового размера. При этом образующиеся наночастицы быстро остывают, они не успевают кристаллизоваться и остаются в аморфном состоянии. Это означает, что расстояния между соседними атомами в наночастице значительно отличаются. В результате на подложке формируется покрытие, состоящее из аморфных наночастиц — образец Ni_{ЛЭД}/ВОПГ²⁰.

Для приготовления кристаллических наночастиц на основе никеля использовали стандартный метод формирования наночастиц из коллоидной дисперсии в гексане, стабилизированной гексадециламином²⁴. Наночастицы никеля, заключенные в органическую оболочку, осаждали на поверхность ВОПГ — образец Ni_{КД}/ВОПГ. Для удаления мицеллярной оболочки покрытие промывали раствором этилового спирта при 350 К.

Морфологические, электронные и адсорбционные свойства образцов Ni_{ЛЭД}/ВОПГ и Ni_{КД}/ВОПГ определяли на установке, которая состояла из сверхвысоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа — (СТМ «Omicron», Германия), оже-спектрометра CMA-100 («Omicron», Германия) и масс-спектрометра HAL-301 («Hiden Analytical», Великобритания). Установка оснащена коммуникациями для напуска газообразных реагентов, а также системой подготовки и транспортировки образцов внутри камеры. Давление остаточных газов в камере СТМ не превышало $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Использовали вольфрамовые зонды СТМ, приготовленные стандартным методом 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 образцов исследовали с помощью СТМ,

работающего в топографическом режиме постоянного тока. Электронное строение единичных наночастиц, в том числе после взаимодействия с тестовыми молекулами, определяли по виду кривых зависимости туннельного тока от напряжения, прикладываемого к наноконтакту СТМ, — вольт-амперных характеристик. Известно, что при контакте острия СТМ с поверхностью металла, не содержащей примесей, фиксируется S-образная зависимость туннельного тока от напряжения²⁵. Изменение химического состава поверхности наночастиц металла приводит к появлению на S-образной кривой участка с нулевой проводимостью, который в некотором приближении отождествляется с запрещенной зоной^{26–30}.

Адсорбционные свойства наночастиц Ni_{ЛЭД} и Ni_{КД} по отношению к молекулярному водороду изучали при температурах 300 и 750 К и давлении $1 \cdot 10^{-6}$ Торр. Время контакта образцов с H₂ измеряли в ленгмюрах (Л), 1 Л = $1 \cdot 10^{-6}$ Торр·с.

Обсуждение полученных результатов

Свойства аморфных наночастиц никеля. На образце Ni_{ЛЭД}/ВОПГ, содержащем нанесенные на графит аморфные наночастицы никеля, степень заполнения поверхности подложки наночастицами составила ~10% (рис. 1). По данным топографических измерений в СТМ определены характерные форма и размеры наночастиц никеля. Как видно на рисунке 1, наночастицы имеют форму, близкую к сферической. Представленная на этом рисунке гистограмма распределения наночастиц по размерам позволила установить, что более 60% всех наночастиц имеют диаметр около 4 нм. Этот размер несколько превосходит размер наночастиц (1.5 нм), установленный из анализа изображений ПЭМ на стандартных сетках²³ и кремниевых подложках^{13,20}. Возможных причин, по которым наночастицы, исследуемые в СТМ, могут выглядеть крупнее, несколько. Во-первых, нельзя исключить увеличения размеров наночастиц за счет прилипания к ним отдельных атомов Ni, которые могут достаточно свободно мигрировать по поверхности ВОПГ — монокристалла с достаточно большими, практически бездефектными гладкими террасами, образованными атомами Ni. Во-вторых, на топографических изображениях видно, что некоторые крупные наночастицы состоят из нескольких мелких. Есть и еще одна вероятная причина, по которой наночастицы, измеренные в СТМ, оказываются немного крупнее частиц, проанализированных методом ПЭМ. Она связана с конечным размером радиуса закругления зонда. Когда острие СТМ с радиусом закругления около 1 нм при сканировании огибает наночастицы диаметром около 2 нм, измеренный размер наночастицы окажется равным приблизительно 4 нм.

Кроме того, на топографическом изображении встречаются и более крупные наночастицы, диаметр которых составляет 15–20 нм. Однозначный ответ на вопрос, являются ли они агломератами наночастиц меньшего размера, получить не удалось. По-видимому, крупные наночастицы могут быть как вторичными образованиями, т.е. агломератами более мелких частиц, так и первичными частицами.

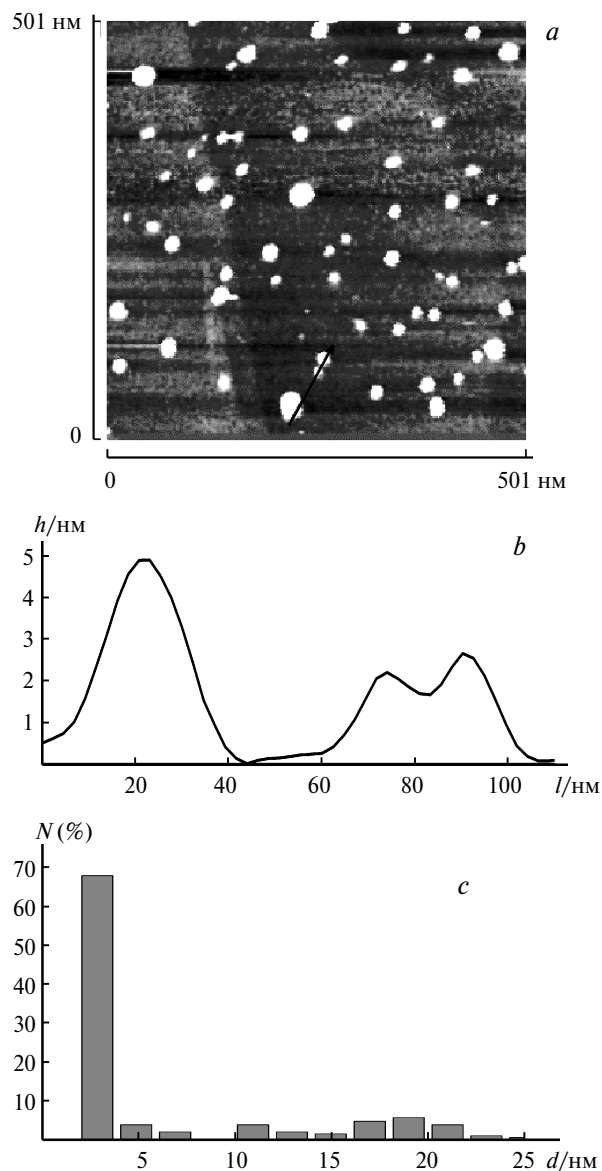


Рис. 1. Характеристики образца $\text{Ni}_{\text{ЛЭД}}/\text{ВОПГ}$, полученные методом ПЭМ: топографическое изображение (*a*), профиль вдоль линии (здесь и на рис. 4, *b*: *l* — длина, *h* — высота) (*b*) и распределение наночастиц никеля (*N* — доля частиц от общего числа) по латеральным размерам (*c*).

Элементный состав образца $\text{Ni}_{\text{ЛЭД}}/\text{ВОПГ}$ перед установкой в СТМ исследован с помощью оже-спектрометра. Спектр энергий оже-электронов представлен на рисунке 2. На нем отчетливо видны линии атомов С (272 эВ), О (503 эВ) и ряд линий, связанных с Ni, — при 102, 709, 783 и 848 эВ. Полученный результат согласуется с топографическими данными СТМ: интенсивность линий никеля соответствует количеству никеля на графитовой подложке, а присутствие линий кислорода указывает на то, что наночастицы окислены.

На рисунке 3 представлено топографическое изображение участка поверхности ВОПГ с составной наночастицей $\text{Ni}_{\text{ЛЭД}}$ размером 35 нм, а также вольт-амперные характеристики, измеренные на ВОПГ (в точке 1) и на поверхности наночастицы (в точках 2 и 3).

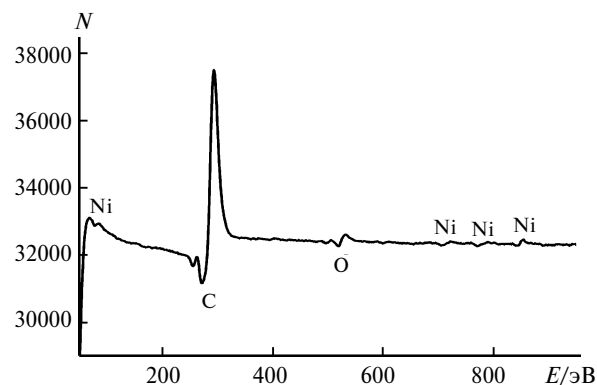


Рис. 2. Оже-спектр образца $\text{Ni}_{\text{ЛЭД}}/\text{ВОПГ}$. Символами Ni, C, O отмечены линии, связанные с атомами Ni, C и O соответственно.

Как и следовало ожидать, вольт-амперные характеристики, измеренные на поверхности ВОПГ, имеют вид, соответствующий туннельному контакту, образованному металлами без примесей (см. рис. 3, кри-

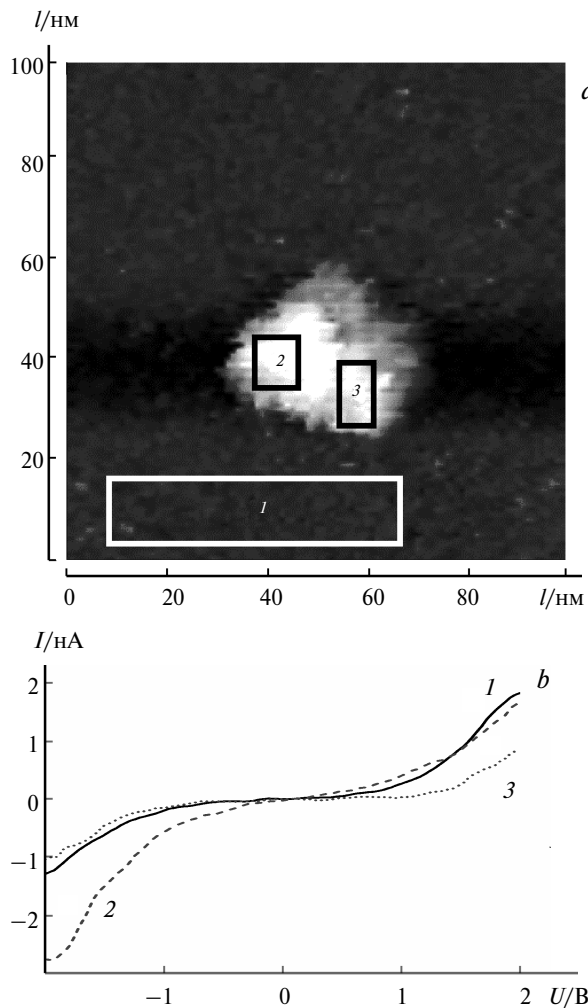


Рис. 3. Топографическое изображение участка поверхности ВОПГ с наночастицей $\text{Ni}_{\text{ЛЭД}}$ (*a*) и вольт-амперные характеристики (здесь и на рис. 4—6: *I* — туннельный ток, *U* — напряжение), измеренные на ВОПГ в точке 1 (кривая 1) и на поверхности наночастицы в точках 2 и 3 (кривые 2 и 3) (*b*).

вая I). Действительно, в сверхвысоком вакууме на ВОПГ адсорбата нет. В то же время вольт-амперные характеристики, измеренные на наночастицах никеля, существенно зависят от выбора точки измерения. В пределах одной наночастицы могут одновременно наблюдаться как зависимости с участком нулевой проводимости, $dI/dV = 0$ (см. рис. 3, кривая 3), так и без него (см. рис. 3, кривая 2). Это означает, что работа выхода электрона из наночастиц никеля варьирует в широких пределах. Учитывая, что исследуемый образец достаточное время находился на воздухе, нельзя исключить, что поверхность наночастиц никеля покрыта оксидом (вероятно, нестехиометрическим). Распределение вольт-амперных характеристик отражает концентрацию кислорода на поверхности наночастиц, причем областям с высокой концентрацией кислорода соответствуют вольт-амперные характеристики с участком $dI/dV = 0$, а областям с низкой концентрацией кислорода — без него²⁵. Следовательно, в химических реакциях разные участки исследуемых наночастиц никеля могут проявлять различающиеся адсорбционные и каталитические свойства. Вывод о том, что наночастицы никеля покрыты слоем оксида, сделанный на основе данных сканирующей туннельной спектроскопии, подтверждает результаты оже-спектроскопии.

Свойства кристаллических наночастиц никеля. Образец $\text{Ni}_{\text{КД}}/\text{ВОПГ}$ исследован по той же методике, что и образец $\text{Ni}_{\text{ЛЭД}}/\text{ВОПГ}$. На рисунке 4 представлено изображение участка поверхности исследуемого образца. Степень заполнения поверхности графита наночастицами близка к 100%. Проведенные измерения показали, что находящиеся на поверхности графита наночастицы имеют форму, близкую к сферической, и достаточно однородны по размерам — 6 нм. Вольт-амперная характеристика, измеренная на наночастице, имеет участок нулевой проводимости, что говорит о наличии по крайней мере поверхностного оксида (см. рис. 4, d).

Взаимодействие наночастиц никеля с водородом. Молекулярный водород адсорбировали на аморфных ($\text{Ni}_{\text{ам}}$) и кристаллических наночастицах никеля ($\text{Ni}_{\text{кр}}$), нанесенных на поверхность ВОПГ и содержащих никель в окисленном состоянии, при 300 и 750 К. Для изучения взаимодействия наночастиц с водородом в камере в течение 30 мин поддерживали постоянное давление H_2 ($P = 1 \cdot 10^{-6}$ Торр), после чего водород откачивали из установки и проводили спектроскопические измерения. Изменение химического состава поверхности наночастиц определяли по вольт-амперным характеристикам.

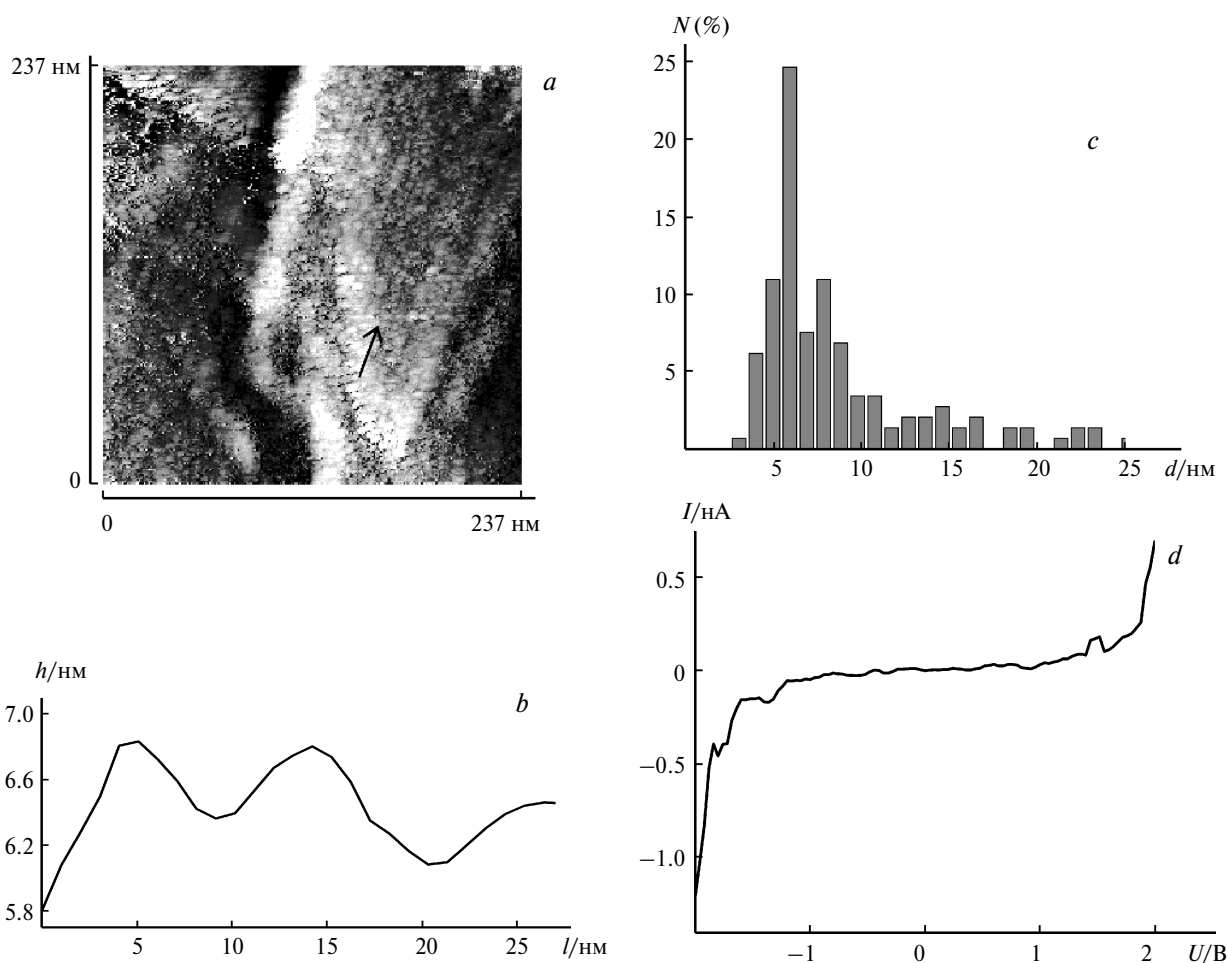


Рис. 4. Топографическое изображение участка поверхности образца $\text{Ni}_{\text{ЛЭД}}/\text{ВОПГ}$ (a), профиль вдоль линии (b), гистограмма распределения частиц по размерам (c) и вольт-амперная характеристика наночастиц никеля (d).

На рисунке 5 представлен участок поверхности образца $\text{Ni}_{\text{ЛЭД}}/\text{ВОПГ}$ с той же наночастицей, что и на рисунке 3, однако измерения выполнены после экспозиции в водороде в 1267 Л при $T = 300$ К с последующей выдержкой в сверхвысоком вакууме. Как следует из приведенных данных, на вольт-амперных характеристиках, измеренных на поверхности наночастиц (см. рис. 5, кривые 2 и 3), нет участков нулевой проводимости, которые, как было отмечено ранее, отражают присутствие оксида. Следовательно, взаимодействие с водородом привело к восстановлению никеля. Кроме того, вольт-амперные характеристики, измеренные на наночастице в тех же точках 2 и 3, что и на рисунке 3, значительно отличаются друг от друга по интенсивности туннельного тока. Это означает, что электронное строение точек 2 и 3 на поверхности наночастиц существенно различается. Таким образом, установлено, что различие в электронном строении окисленных наночастиц, обнаружен-

ное нами ранее, связано с особенностями строения их поверхности.

Нагрев наночастиц во время контакта с водородом не изменил результаты, полученные при комнатной температуре, хотя скорость восстановления наночастиц $\text{Ni}_{\text{ЛЭД}}$ существенно возросла при повышении температуры. Было установлено, что аморфные наночастицы восстанавливаются при $T = 300$ К за ~900 мин, а при $T = 750$ К — за 30 мин.

Экспозиция кристаллических наночастиц $\text{Ni}_{\text{КД}}$ в водороде в 2000 Л при $T = 300$ К и дальнейшее выдерживание в сверхвысоком вакууме не приводило к изменению вольт-амперных характеристик и, соответственно, к восстановлению оксида никеля за времена ~1000 с. Результаты спектроскопических измерений, проведенных после выдержки образца $\text{Ni}_{\text{КР}}/\text{ВОПГ}$ в водороде, представлены на рисунке 6. На вольт-амперной характеристике, усредненной по большому числу точек на поверхности наночастиц, сохранился участок нулевой проводимости. Дальнейшие исследования показали, что восстановление водородом наночастиц $\text{Ni}_{\text{КР}}$ оказывается возможным только после длительного прогрева в течение $t \approx 600$ мин при $T = 750$ К. Полученные нами результаты согласуются с данными работы³¹, в которой методами ПЭМ наблюдали восстановление монокристаллического оксида никеля NiO водородом уже при $T = 600$ К и давлении 1 Торр.

Различие в динамике восстановления аморфных и кристаллических наночастиц никеля отражено на рисунке 7. На нем приведены зависимости ширины участков нулевой проводимости на вольт-амперных характеристиках, измеренных при $T = 300$ К для наночастиц $\text{Ni}_{\text{ам}}$ и $\text{Ni}_{\text{кр}}$, от времени, прошедшего после экспозиции. За время ~800 мин наночастицы $\text{Ni}_{\text{ам}}$ практически полностью восстановились, в то время как состояние $\text{Ni}_{\text{кр}}$ не изменилось. В то же время следует отметить, что ширина участка нулевой проводимости на вольт-амперной характеристике меняется

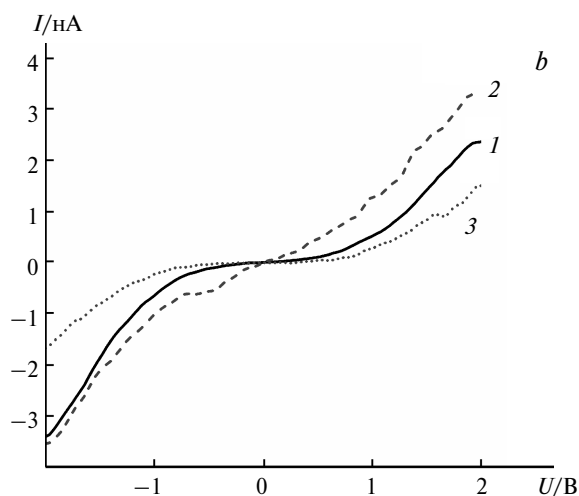
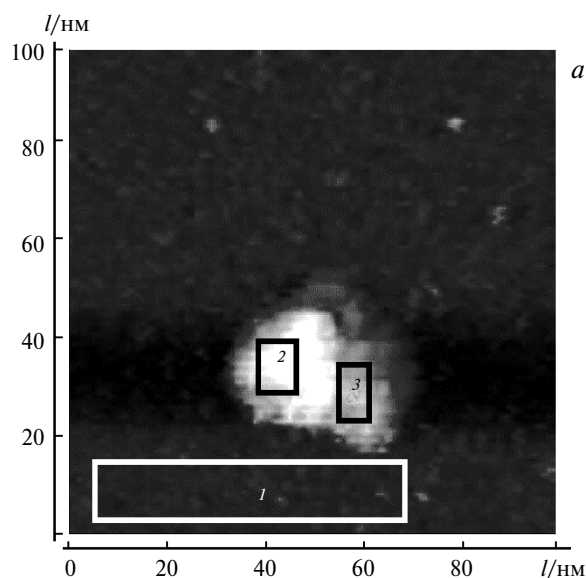


Рис. 5. Образец $\text{Ni}_{\text{ЛЭД}}/\text{ВОПГ}$ после экспозиции в водороде в 1267 Л при $T = 300$ К: топографическое изображение (а) и вольт-амперные характеристики, измеренные на ВОПГ в точке 1 (кривая 1) и на поверхности наночастицы Ni в точках 2 и 3 (кривые 2 и 3) (b).

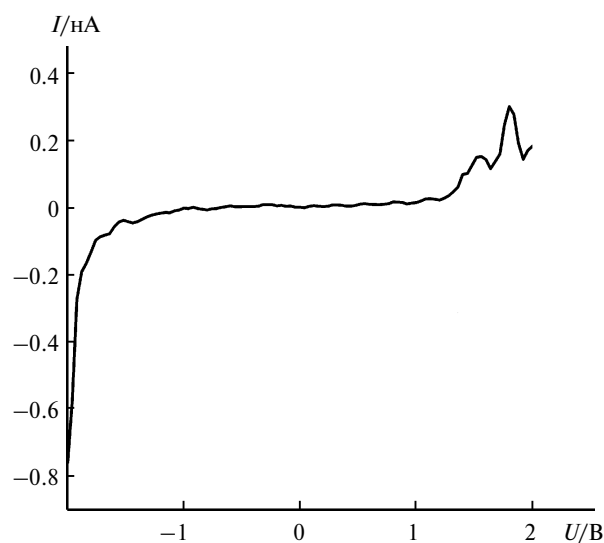


Рис. 6. Усредненная вольт-амперная характеристика, измеренная после экспозиции образца $\text{Ni}_{\text{КД}}/\text{ВОПГ}$ в водороде в 2000 Л при $T = 300$ К.

со временем немонотонно. Эта зависимость имеет три характерные области: первая — от 0 до 300 мин — линейное уменьшение с 3 до 1 В; вторая — от 300 до 750 мин — стабилизация на уровне 1 В и третья — от 750 до 850 мин — резкое падение от 1 до 0 В. Такое изменение ширины участка вольт-амперной характеристики с нулевой проводимостью отражает три процесса. Это, во-первых, взаимодействие водорода со слабо связанным, например адсорбированным, кислородом, во-вторых — миграция водорода внутрь наночастиц и взаимодействие с находящимся там кислородом, входящим в состав NiO, за счет реакции $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ (см. лит.³²) и, наконец, в-третьих — восстановление поверхности наночастицы.

Наши результаты согласуются с выводами работы³³, где рассматривается следующий механизм восстановления наночастиц никеля размером от 12 до 96 нм. Сначала водород через поры в оксиде проникает внутрь наночастицы и взаимодействует с кислородом, в результате чего формируется металлическое ядро, затем происходит восстановление расположенных ближе к поверхности участков наночастицы. Поскольку СТМ чувствителен к электронному строению поверхности образца, то величина участка $dI/dV = 0$ на вольт-амперной характеристике, измеряемой на наночастице, сохраняется³³ до тех пор, пока поверхностный кислород не будет удален. Именно такая зависимость ширины участка нулевой проводимости от экспозиции в водороде и наблюдается нами в экспериментах по восстановлению окисленных наночастиц. С другой стороны, наши результаты противоречат выводам авторов работы³⁴, которые предложили другой механизм восстановления NiO водородом. Они предполагают, что восстановление нанооксида начинается с поверхности. В этом случае ход вольт-амперной характеристики, измеряемый СТМ, должен быть иным: быстрое сокращение ширины участка нулевой проводимости на вольт-амперной характеристике до 0 В и стабилизация на этом значении, что противоречит нашим наблюдениям.

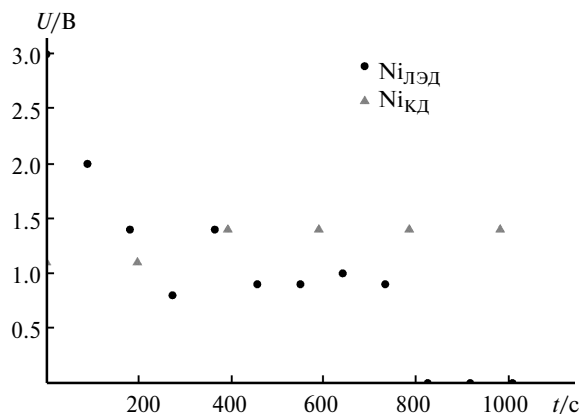


Рис. 7. Кинетика восстановления аморфных Ni_{ЛЭД} и кристаллических Ni_{КД} наночастиц никеля в водороде при $T = 300$ К после выдержки в H₂ в 2000 Л.

Итак, аморфные наночастицы Ni_{ЛЭД} восстанавливаются быстрее наночастиц Ni_{КД}, которые отличаются разной кристаллическостью, и восстановление происходит в более мягких условиях. Причина такого различия пока неясна. Вероятно, оно связано с тем, что в наночастицах Ni_{ЛЭД} кислород проникает на меньшую глубину по сравнению с наночастицами Ni_{КД}. Многочисленные дефекты структуры поверхности наночастиц никеля, нанесенных методом ЛЭД, которые легко связывают атомы О, могут служить препятствием для проникновения кислорода внутрь аморфных наночастиц, что приводит к образованию только поверхностного оксида при сохранении внутреннего металлического ядра наночастицы. Это согласуется с результатами анализа методом РФЭС структуры таких же наночастиц, осажденных на оксид алюминия²³. Способность наночастиц, полученных методом ЛЭД, к восстановлению при относительно низких температурах может быть одной из причин их лучшей каталитической активности в гидродеchlorировании по сравнению с частицами, нанесенными с помощью КД.

Таким образом, исследованы наночастицы на основе никеля, нанесенные методами ЛЭД и из КД на поверхность ВОПГ. Установлено, что наночастицы никеля обоих типов покрыты слоем оксида. Поверхность наночастиц, нанесенных методом ЛЭД, неоднородна по своему электронному строению; восстановление молекулярным водородом этих наночастиц возможно уже при 300 К и начинается в объеме. Восстановление кристаллических наночастиц протекает лишь при 750 К.

Авторы выражают благодарность Анатолию Леонидовичу Бучаченко за постоянное внимание к проводимым исследованиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 14.606.21.001, уникальный идентификатор научных исследований RFMEFI60614X0001).

Список литературы

1. В. И. Бухтияров, М. Г. Слинько, *Успехи химии*, 2001, **70**, 179 [V. I. Bukhtiyarov, M. G. Slin'ko, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, 2001, **70**, 147].
2. B. Roldan Cuenya, *Thin Solid Films*, 2010, **518**, 3127.
3. H. Gleiter, *Acta Materialia*, 2000, **48**, 1.
4. C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature*, 1996, **382**, 607.
5. T. A. Taton, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *Science*, 2000, **289**, 1757.
6. J. J. Storhoff, R. Elghanian, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1959.
7. L. Guezi, D. Horvath, Z. Paszti, L. Joth, Z. E. Norvath, A. Karacs, G. Peta, *J. Phys. Chem.*, 2000, **B104**, 3183.
8. R. Dagani, *Chem. Eng. News*, 1999, **77**, 54.
9. J. F. Hamilton, R. C. Baetzold, *Science*, 1979, **205**, 1213.
10. G. Schmid, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1709.
11. L. Capasso, M. Camatini, M. Gualtieri, *Toxicol. Lett.*, 2014, **226**, 28.

12. P. H. Borse, J. M. Yi, J. H. Je, S. D. Choi, Y. Hwu, P. Ruterana, G. Nouet, *Nanotechnology*, 2004, **15**, S389.
13. T. N. Rostovshchikova, V. V. Smirnov, S. A. Gurevich, V. M. Kozhevnikov, D. A. Yavsin, S. M. Nevskaya, S. A. Nikolaev, E. S. Lokteva, *Catal. Today*, 2005, **105**, 344.
14. Y. Tang, Y. Liu, S. Yu, Y. Zhao, S. Mu, F. Gao, *Electrochim. Acta*, 2014, **123**, 158.
15. Т. Н. Ростовщикова, Е. С. Локтева, Н. Е. Кавалерская, С. А. Гуревич, В. М. Кожевников, Д. А. Явсин, *Теорет. и эксперим. химия*, 2013, **49**, 37 [T. N. Rostovshchikova, E. S. Lokteva, N. E. Kavalerskaya, S. A. Gurevich, V. M. Kozhevnikov, D. A. Yavsin, *Theor. Exp. Chem. (Engl. Transl.)*, 2013, **49**, 40].
16. А. К. Гатин, М. В. Гришин, А. А. Кирсанкин, В. А. Харитонов, Б. Р. Шуб, *Рос. нанотехнол.*, 2013, **8**, 39 [A. K. Gatin, M. V. Grishin, A. A. Kirsankin, V. A. Kharitonov, B. R. Shub, *Nanotechnol. Russ.*, 2013, **8**, 36].
17. М. В. Гришин, А. К. Гатин, Н. В. Дохликоса, А. А. Кирсанкин, В. А. Харитонов, Б. Р. Шуб, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2013, 1525 [M. V. Grishin, A. K. Gatin, N. V. Dokhlikova, A. A. Kirsankin, V. A. Kharitonov, B. R. Shub, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2013, **62**, 1525].
18. А. К. Гатин, М. В. Гришин, С. А. Гуревич, Н. В. Дохликоса, А. А. Кирсанкин, В. М. Кожевников, Н. Н. Колченко, Т. Н. Ростовщикова, В. А. Харитонов, Б. Р. Шуб, Д. А. Явсин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2014, 1696 [A. K. Gatin, M. V. Grishin, S. A. Gurevich, N. V. Dokhlikova, A. A. Kirsankin, V. M. Kozhevnikov, N. N. Kolchenko, T. N. Rostovshchikova, V. A. Kharitonov, B. R. Shub, D. A. Yavsin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2014, **63**, 1696].
19. А. К. Гатин, М. В. Гришин, Н. Н. Колченко, В. Г. Слуцкий, В. А. Харитонов, Б. Р. Шуб, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2014, 1815 [A. K. Gatin, M. V. Grishin, N. N. Kolchenko, V. G. Slutskii, V. A. Kharitonov, B. R. Shub, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2014, **63**, 1815].
20. Т. Н. Ростовщикова, В. В. Смирнов, В. М. Кожевников, Д. А. Явсин, С. А. Гуревич, *Рос. нанотехнол.*, 2007, **2**, 47 [T. N. Rostovshchikova, V. V. Smirnov, V. M. Kozhevnikov, D. A. Yavsin, S. A. Gurevich, *Nanotechnol. Russ.*, 2007, **2**, 47].
21. Т. Н. Ростовщикова, М. И. Шилина, Е. В. Голубина, Е. С. Локтева, И. Н. Кротова, С. А. Николаев, К. И. Маслаков, Д. А. Явсин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 812 [T. N. Rostovshchikova, M. I. Shilina, E. V. Golubina, E. S. Lokteva, I. N. Krotova, S. A. Nikolaev, K. I. Maslakov, D. A. Yavsin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2015, **64**, 812].
22. Е. С. Локтева, А. А. Перистый, Н. Е. Кавалерская, Е. В. Голубина, Л. В. Яшина, Т. Н. Ростовщикова, С. А. Гуревич, В. М. Кожевников, Д. А. Явсин, В. В. Лунин, *Pure Appl. Chem.*, 2012, **84**, 495.
23. Н. Е. Кавалерская, Е. С. Локтева, Т. Н. Ростовщикова, Е. В. Голубина, К. И. Маслаков, *Кинетика и катализ*, 2013, **54**, 631 [N. E. Kavalerskaya, E. S. Lokteva, T. N. Rostovshchikova, E. V. Golubina, K. I. Maslakov, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2013, **54**, 597].
24. Y. Hou, S. Gao, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1510.
25. *Scanning Tunnelling Microscopy I. General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces*, Eds H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, Springer—Verlag, Berlin, 1994.
26. G. Binnig, H. Rohrer, C. Berber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **40**, 178.
27. E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy*, Springer, Berlin, 2004.
28. R. J. Hamers, Y. J. Wang, *Chemical Reviews*, 1996, **96**, 1261.
29. R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**, 1972.
30. А. К. Гатин, М. В. Гришин, Ф. И. Далидчик, С. А. Ковалевский, Н. Н. Колченко, *Хим. физика*, 2006, **25**, 17 [A. K. Gatin, M. V. Grishin, F. I. Dalidchik, S. A. Kovalevskii, N. N. Kolchenko, *Chem. Phys.*, 2006, **25**, 17].
31. A. Faesa, Q. Jeangrosa, J. B. Wagnerc, T. W. Hansenc, J. Van Herleb, A. Brissed, R. Dunin-Borkowskic, A. Hessler-Wyser, *ECS Transactions*, 2009, **25**, 1985.
32. B. Jankovic, *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, **68**, 2233.
33. J. A. Medford, A. C. Johnston-Peck, J. B. Trac, *Nanoscale*, 2013, **5**, 155.
34. Q. Jeangros, T. W. Hansen, J. B. Wagner, C. D. Damsgaard, R. E. Dunin-Borkowski, C. Hebert, J. Van Herle, A. Hessler-Wyser, *J. Mater. Sci.*, 2013, **48**, 2893.

Поступила в редакцию 28 апреля 2015