



Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 544.43:544.77

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27013

DFT-моделирование адсорбции водорода на нанесенных на графит наночастицах никеля, платины и палладия*Е. И. Руденко¹, Н. В. Дохликова¹, А. К. Гатин¹, М. В. Гришин¹✉*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Поступила в редакцию: 20.10.2024 г; после доработки: 20.11.2024 г.; принята в печать: 22.11.2024 г.

Аннотация – Проведено DFT-моделирование адсорбции водорода на наночастицах Ni, Pt и Pd на графите. Рассчитывались энергии связи 13-атомных металлических кластеров на графите с различными дефектами с атомарным водородом. Исследовалось изменение плотности состояний атомов металлов при взаимодействии с этим адатомом. Платиновый кластер имеет наиболее активную вершину. Для палладиевого и никелевого кластеров вся поверхность реакционноспособна. Все приведенные выше выводы согласуются с результатами экспериментальных исследований.

Ключевые слова: теория функционала плотности, наночастицы, никель, платина, палладий, водород, графит, адсорбция, квантово-химическое моделирование, сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая туннельная спектроскопия.

Nanoscale objects and nanomaterials

UDC 544.43:544.77

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27013

DFT Modeling of Hydrogen Adsorption on Nickel, Platinum and Palladium Nanoparticles Deposited on Graphite Substrates*Ekaterina I. Rudenko¹, Nadezhda V. Dokhlikova¹, Andrey K. Gatin¹, and Maxim V. Grishin¹*

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Received: October 20, 2024; Revised: November 20, 2024; Accepted: November 22, 2024

Abstract – DFT modeling of hydrogen adsorption on Ni, Pt and Pd nanoparticles on graphite has been performed. The binding energies of 13-atomic metal clusters on graphite with various defects with atomic hydrogen were calculated. The change in the density of states of metal atoms during interaction with this atom was studied. The platinum and nickel clusters has the most active top. For a palladium and nickel clusters, the entire surface is reactive. All the above conclusions are consistent with the results of experimental studies.

Keywords: density functional theory, nanoparticles, nickel, platinum, palladium, hydrogen, graphite, adsorption, quantum chemical modeling, scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие водорода с переходными металлами – одно из базовых явлений во многих химических процессах. Оно играет важную роль, в частности, в гидрировании, дегидрировании и гидрогенолизе, и большинство этих реакций происходит на гетерогенных катализаторах на основе именно переходных металлов [1]. Например, наноструктурирование платины позволило расширить ее использование в качестве катализатора, в том числе для окисления CO [2–7] и реакций гидрирования [8] при комнатной температуре и нормальном давлении. В реакциях органического синтеза широко используется и никель, в частности в виде катализатора «никеля Ренея» [9], а использование наночастиц палладия открывает новые возможности в водородной энергетике благодаря их уникальной способности по диффундированию и хранению водорода в подповерхностной области как в чистом виде [10], так и в сплавах с никелем [11].

Исследование поверхностей нанесенных наночастиц осложняется синергизмом физико-химических свойств частиц и подложек. Один из подходов к их исследованию - разделение факторов изменения электронной и атомной структур, например, разности энергий Ферми наночастицы и подложки и ближайшего окружения активных центров наночастицы [12]. Для поверхностей переходных металлов в качестве «электронного» дескриптора часто используются параметры, полученные из модели центра d-зоны Норскова.

Наиболее оптимальным методом расчетов атомной и электронной структур нанесенных наночастиц металлов является моделирование в рамках теории функционала плотности (DFT), поскольку позволяет рассчитывать атомные структуры, включающие в себя до 150 атомов с разумными вычислительными затратами. В данной работе путем совместного использования *ab initio* моделирования и натурального эксперимента с атомным разрешением удалось установить и исследовать взаимосвязь между изменением электронной структуры модели наночастицы и адсорбционными характеристиками реальных наночастиц Ni, Pt, Pd, измеренных в экспериментах с применением сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Квантово-химическое моделирование наносистем, имитирующих наночастицы Ni, Pt и Pd на графите, проводилось в рамках теории функционала плотности с использованием свободных программных пакетов Quantum Espresso (QE) [13] и OpenMX (OMX) [14]. Расчеты в QE произведены в приближении LDA в ультрамягком псевдопотенциале с функционалом Пердью-Зингера и энергией обрезания 39 Ry. В OMX наборы атомноцентрированных

базисных функций были взяты из документации к программному пакету и примерно соответствовали базису на основе double-zeta слеттеровских орбиталей. Намагниченность всех систем принималась равной нулю, а состояния адсорбатов – основными. Параметры моделирования были выбраны на основе тестовых расчетов.

Исходная модель наночастиц представляла собой 13-ти атомный икосаэдрический изомер кластеров металлов. Данная модель является удобной в моделировании вследствие своей симметрии, однако для всех исследованных металлов обладает сравнительно высокой энергией. Более характерной структурой 13-атомных кластеров Ni, Pt и Pd является структура фрагментов fcc решетки, например, кубооктаэдров. Атомная структура икосаэдрических моделей рассчитывалась при фиксированном положении всех атомов подложки.

Для каждой системы Me_{13} -графит/графит с дефектами взаимодействие с адсорбатом (атомом водорода) было рассчитано с оптимизацией атомов металла и без таковой, что позволило оценить влияние подвижности атомов металлов на энергии связей с адатомами. Под оптимизацией атомной структуры подразумевается поиск координат атомов, при которых система, состоящая из этих атомов, имеет наименьшее значение энергии. В нашем случае оптимизировались расстояния между атомами внутри системы, в том числе от поверхности металла до адсорбата. Дополнительных ограничений наложено не было. Для каждой системы проводилось моделирование двух положений атомов адсорбата (сайтов): в окрестности интерфейса кластер-графит *i* и на вершине кластера, вдали от интерфейса, *v* (рис. 1).

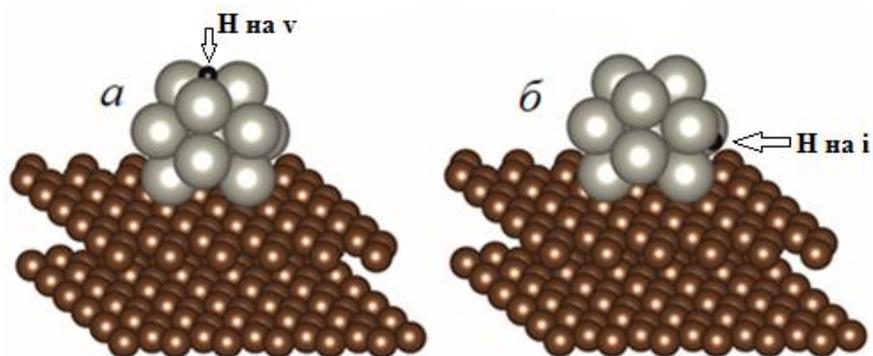


Рис. 1. Выбранные сайты адсорбции атома H: а – *v*, б – *i* 13-атомного кластера на подложке графита без дефектов.

Fig. 1. Selected sites of adsorption of the H atom: а – *v*, б – *i* of a 13-atom cluster on a graphite substrate without defects.

Модель подложки представляла собой пластину (слаб) графита, состоящую из двух графеновых плоскостей, содержащих по 72 атома углерода. Площадь поверхности слаба примерно 14x13 Å. Расстояние между плоскостями графена внутри слаба после оптимизации атомной структуры с варьированием параметров ячейки равно 4.34 Å. Величина вакуумного зазора составляла 14.5 Å.

В описываемых исследованиях рассматривались следующие дефекты подложки: вакансия атома углерода, дефект 5/7 и обрывы плоскостей графена

типов «кресло» и «зигзаг» (рис. 2). Атомная структура верхней плоскости графена была дополнительно оптимизирована без варьирования параметров ячейки для устранения напряжений в структуре при соблюдении единообразия размеров расчетной ячейки.

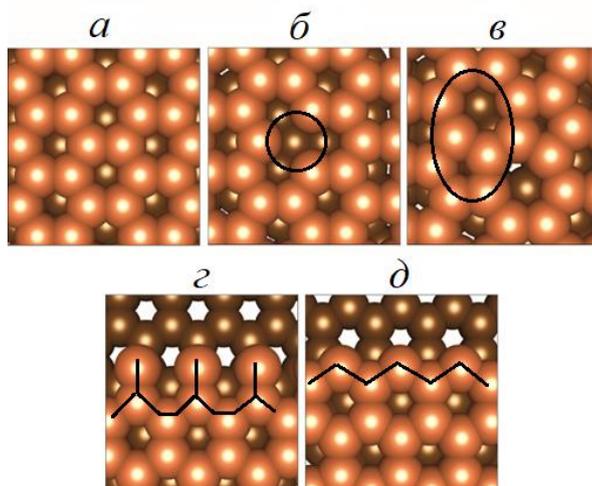


Рис. 2. Атомная структура подложки графита. а – без дефектов, б – с вакансией, в – с дефектом 5/7, г – с обрывом плоскости графена типа «кресло», д – с обрывом плоскости графена типа «зигзаг».

Fig. 2. The atomic structure of the graphite substrate. a – without defects, b – with a vacancy, c – with a defect 5/7, d – with a break in the plane of graphene of the “armchair” type, e – with a break in the plane of graphene of the “zigzag” type.

Методика исследований включала в себя расчет энергий связей с адсорбатами, а также построение плотностей состояний атомов кластеров вблизи центров адсорбции. Во всех системах энергии связывания с адсорбатами рассчитывались по формуле:

$$E_{\text{связи}} = E_{\text{системы с адсорбатом}} - E_{\text{системы}} - E_{\text{адсорбата}}$$

На всех графиках спроектированных плотностей состояний уровень Ферми центрировался по нулю на оси энергии. В экспериментах по исследованию адсорбции водорода на поверхности металлических наночастиц с применением СТМ использовались малые напряжение смещения U . При этом измерялись зависимости проводимости туннельного контакта от приложенного к нему напряжения $I(U)$ (вольт-амперные характеристики, ВАХ). Если матричный элемент связывания волновых функций зонда и атома поверхности M , аппроксимировать усредненным по области туннельного контакта значением и считать, что плотность состояний зонда, $\rho_{\text{tip}}(0)$, не имеет особенностей в окрестности уровня Ферми, то туннельный ток (и проводимость контакта) определяется только плотностью состояний образца, $\rho_{\text{sample}}(\epsilon)$, ϵ – энергия:

$$I(U) = \text{const} \cdot M \cdot \rho_{\text{tip}}(0) \int_{-eU}^0 \rho_{\text{sample}}(\epsilon) d\epsilon$$

Сопоставляя измеренные в СТМ после экспозиции в водороде и кислороде локальные ВАХ и рассчитанные для соответствующих адсорбционных комплексов плотности состояний можно не только объяснить результаты эксперимента, но и получить новую информацию о физико-химических свойствах наночастиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свободные кластеры Ni₁₃, Pt₁₃ и Pd₁₃

Предварительно были исследованы адсорбционные свойства свободных кластеров металлов для определения влияния на них подложки – графита.

Согласно модели Норскова взаимодействие адсорбата с поверхностью d⁹-металлов включает в себя расширение уровня адатома при взаимодействии с s-зоной металла и образование связывающей и разрыхляющей орбиталей при взаимодействии с d-зоной [15]. У никеля, платины и палладия d-оболочка заполнена частично, вследствие чего адсорбционные комплексы Ni, Pt и Pd имеют заполненную связывающую и незаполненную разрыхляющую орбитали системы (рис. 3). Это является основной причиной того, что притяжение в них играет более значимую роль по отношению к отталкиванию.

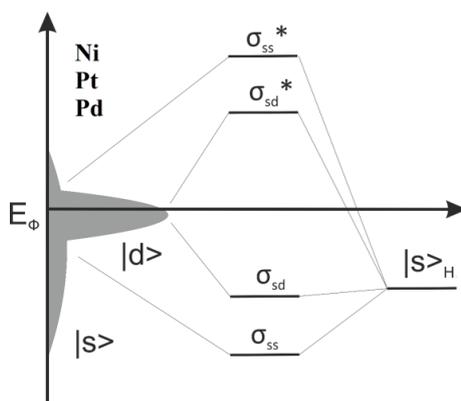


Рис. 3. Конфигурационная диаграмма адсорбционных комплексов Me₁₃ с адатомом H.

Fig. 3. Configuration diagram of Me₁₃ adsorption complexes with adatom H.

Изменения электронной структуры свободных 13-атомных кластеров никеля, платины и палладия при адсорбции водорода качественно идентичны. Плотность состояний вблизи уровня Ферми образована, в основном, d-электронами (рис. 4).

В случае адсорбции водорода на кластерах Ni₁₃ и Pd₁₃ энергии связей на различных активных центрах увеличиваются пропорционально росту координационного числа (КЧ) (табл. 1). Это указывает на наибольшую стабильность адсорбции адатомов на трехцентровых сайтах. Величины энергий связей водорода с кластером Pt₁₃ на разных сайтах увеличиваются при уменьшении координационного числа при том, что электронное строение адсорбционных комплексов платины, никеля и палладия качественно не отличается (рис. 3). Такая тенденция объясняется ростом величины интеграла перекрытия с увеличением атомного номера в одной группе, то есть $|V|(\text{Ni}) < |V|(\text{Pd}) < |V|(\text{Pt})$.

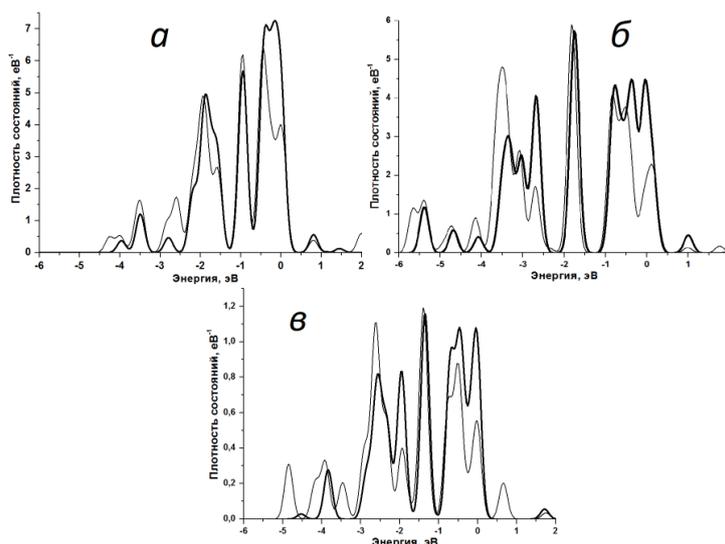


Рис. 4. Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Ni (а), Pt (б) и Pd (в); толстая линия – до адсорбции, тонкая – после адсорбции атома Н.

Fig. 4. Projected densities of states of the d-orbitals of Ni (a), Pt (b) and Pd (c) atoms; thick line – before adsorption, thin line – after adsorption of the H atom.

Связь адсорбата с большим числом атомов, обладающих большим интегралом перекрытия, может приводить к небольшому сдвигу связывающей орбитали вниз, что уменьшает результирующую величину энергии связи [15]. Возможно, этот эффект проявился более заметно благодаря малому размеру кластера платины.

Таблица 1. Энергии связей свободных кластеров d^9 -металлов с атомом водорода, эВ
Table 1. Binding energies of free clusters of d^9 -metals with a hydrogen atom, eV

КЧ	1	2	3
Ni ₁₃	-2,59	-3,02	-3,10
Pt ₁₃	-2,96	-2,96	-2,82
Pd ₁₃	-2,33	-2,78	-2,84

Кластеры Ni₁₃, Pt₁₃ и Pd₁₃ на графите

В результате расчетов было выявлено, что включение подложки в моделируемые системы оказывает сильное влияние на их адсорбционные свойства. Дефекты обрывов плоскостей графена вызывают нарушения первоначальной икосаэдрической симметрии кластеров, что вызывает отклонения от тенденций энергий связей с адатомами. Кластер Pt₁₃ претерпевает значительную деформацию уже на единичных дефектах графена, что, по-видимому, связано с большим различием параметров кристаллической решетки платины (2,75 Å) с графитом (1,43 Å). Кластеры никеля и палладия претерпевают сильную деформацию только на дефектах обрыва графита, так как их кристаллические решетки меньше отличаются от графитовой (Ni – 2,41 Å и Pd – 2,72 Å). Кластер Ni₁₃ претерпевает большую деформацию на графите с дефектом обрыва плоскости типа «зигзаг», остальные кластеры на дефекте обрыва типа «кресло». Полученные результаты моделирования (табл. 2) коррелируют с экспериментальными данными из работ, в которых было

продемонстрировано, что металлические наночастицы концентрируются вблизи краев графеновых листов, образующих графитовую подложку [16, 17].

Таблица 2. Величины энергий связей 13-атомных кластеров металлов с графитом без дефекта (1), с вакансией (2), с дефектом 5/7 (3), обрывом плоскости графена типа “кресло” (4) и обрывом плоскости графена типа “зигзаг” (5), эВ.

Table 2. Values of binding energies of 13-atomic metal clusters with graphite substrates without defect (1), with vacancy (2), with defect 5/7 (3), breakage of the graphene plane of the “armchair” type (4) and breakage of the graphene plane of the “zigzag” type (5), eV.

Подложка	1	2	3	4	5
Ni ₁₃	-0,51	-0,90	-0,51	-1,97	-2,18
Pt ₁₃	-0,36	-0,53	-0,44	-2,78	-1,94
Pd ₁₃	-0,37	-0,46	-0,39	-2,86	-2,13

Плотности состояний атомов никеля, платины и палладия в кластерах на графите практически не меняются при адсорбции водорода (рис. 5–7). Отличия проявляются в энергиях связей кластеров с адатомом Н. Как уже было сказано выше, дефекты обрывов плоскостей провоцируют сильную деформацию 13-атомных кластеров переходных металлов, в связи с чем при исследовании энергий связей их с адатомом водорода при выявлении тенденций кластеры на графите с дефектами обрывов плоскостей не учитывались.

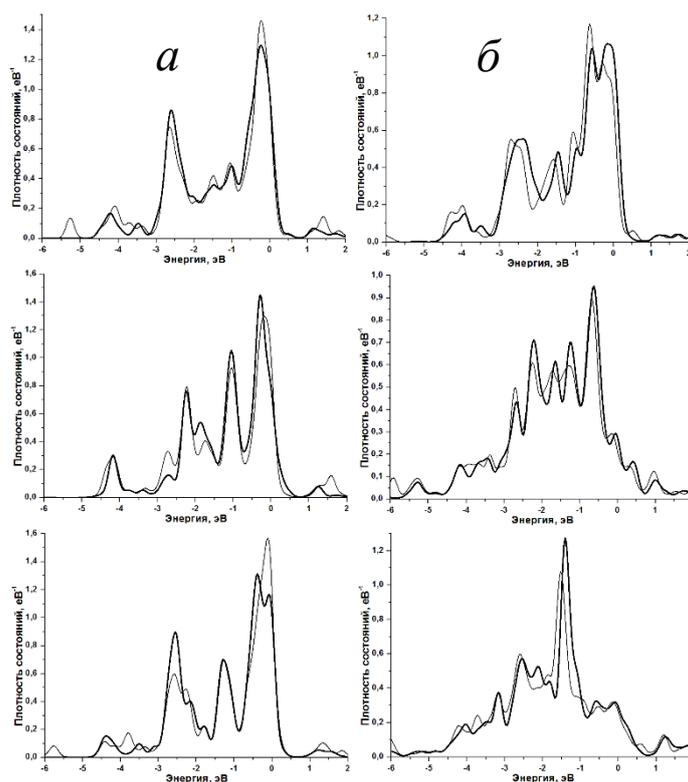


Рис. 5. Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Ni; толстая линия – до адсорбции, тонкая линия – после адсорбции атома Н. а – на вершине кластеров, б – на интерфейсе металл-графит. Первая строка – бездефектный графит, вторая – графит с вакансией и третья – графит с дефектом 5/7.

Fig. 5. Projected densities of states of the d orbitals of Ni atoms; a thick line – before adsorption, a thin line – after adsorption of the H atom. a – at the top of clusters, b – at the metal-graphite interface. The first line is defect-free graphite, the second is graphite with a vacancy and the third is graphite with a defect 5/7.

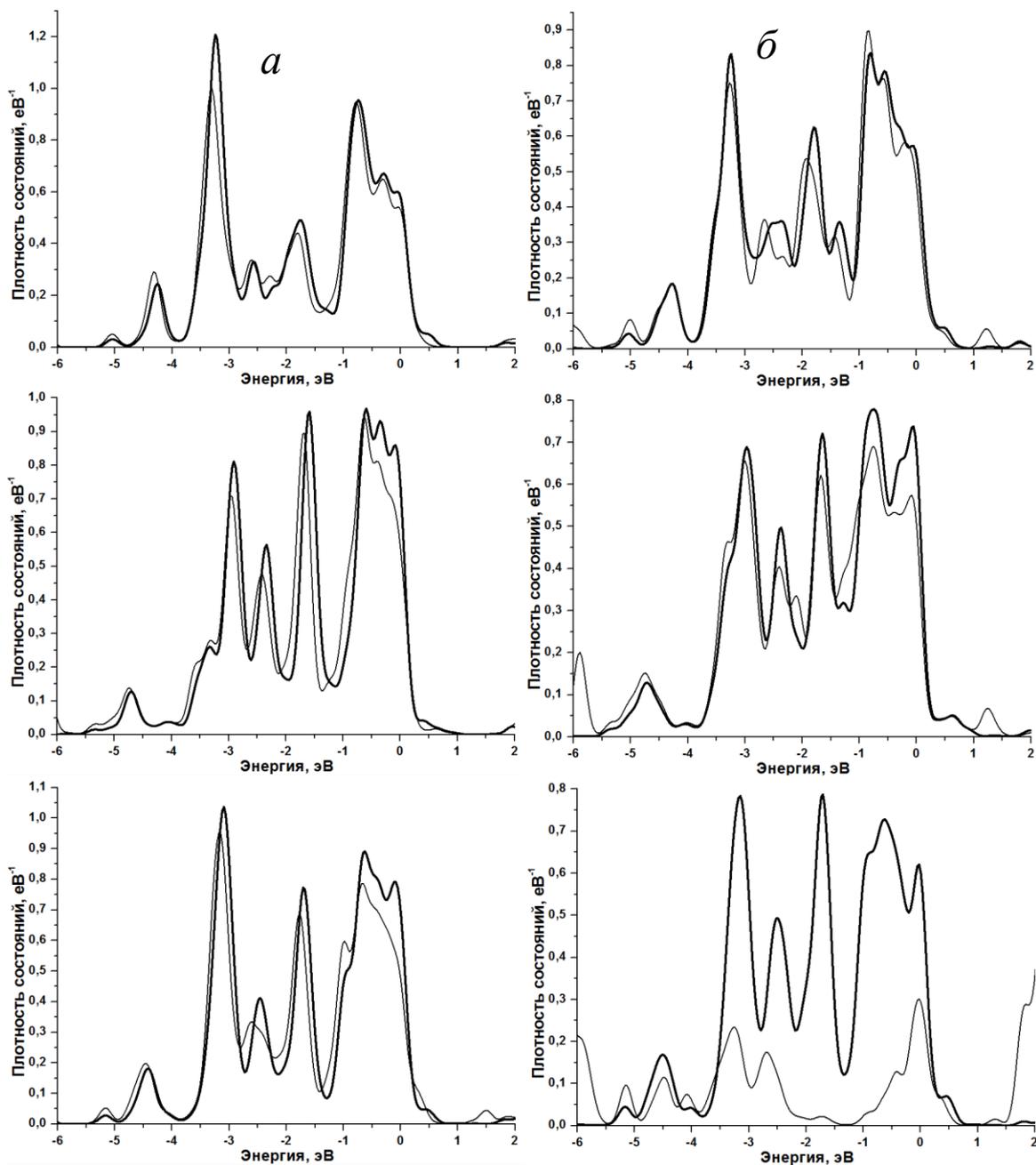


Рис. 6. Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Pd; толстая линия – до адсорбции, тонкая линия – после адсорбции атома Н. а – на вершине кластеров, б – на интерфейсе металл-графит. Первая строка – бездефектный графит, вторая – графит с вакансией и третья – графит с дефектом 5/7.

Fig. 6. Projected densities of states of the d orbitals of Pd atoms; a thick line – before adsorption, a thin line – after adsorption of the H atom. a – at the top of clusters, b – at the metal-graphite interface. The first line is defect-free graphite, the second is graphite with a vacancy and the third is graphite with a defect 5/7.

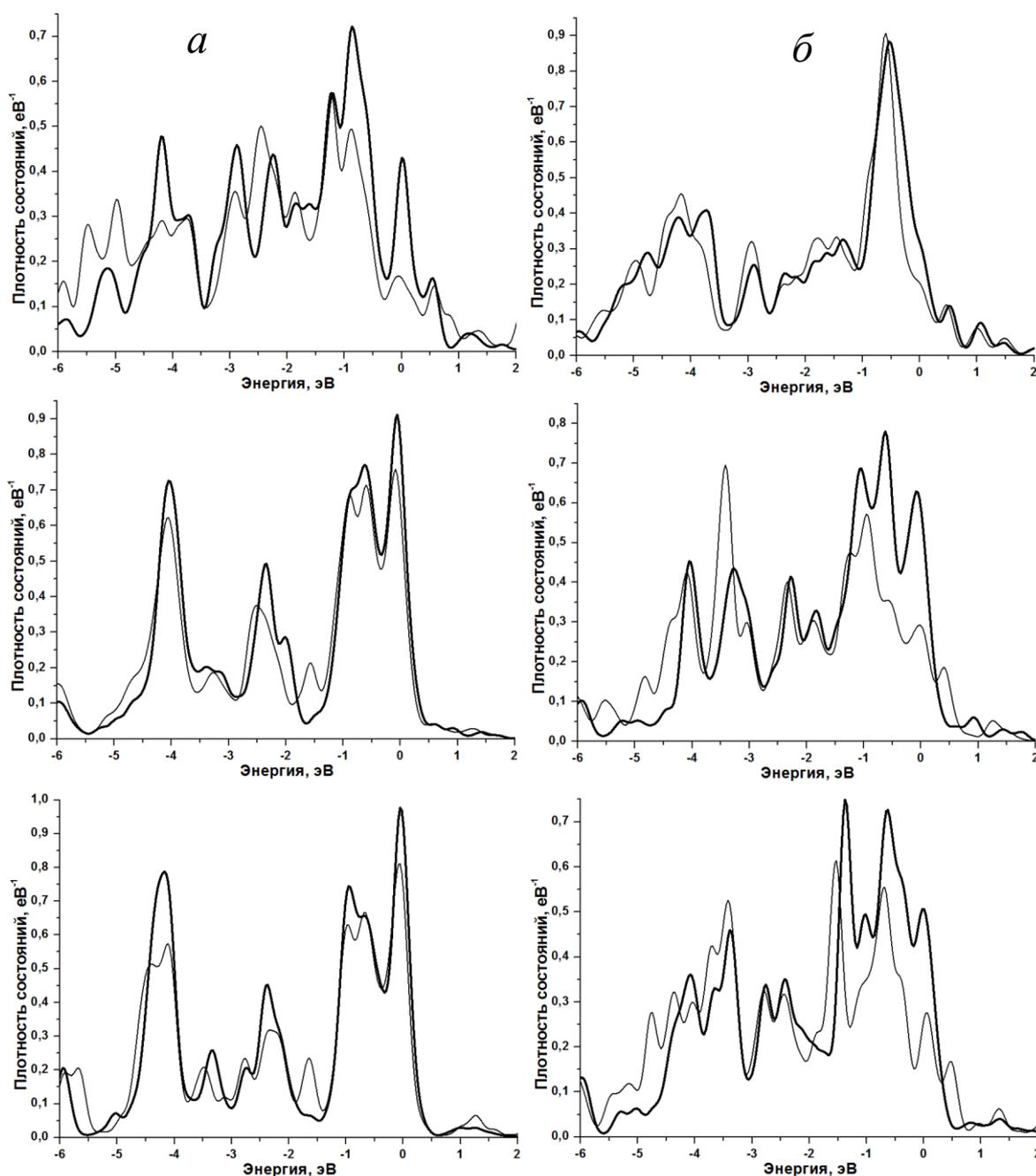


Рис. 7. Спроектированные плотности состояний d-орбиталей атомов Pt; толстая линия – до адсорбции, тонкая линия – после адсорбции атома Н. а – на вершине кластеров, б – на интерфейсе металл-графит. Первая строка – бездефектный графит, вторая – графит с вакансией и третья – графит с дефектом 5/7.

Fig. 7. Projected densities of states of the d orbitals of Pt atoms; a thick line – before adsorption, a thin line – after adsorption of the H atom. a – at the top of clusters, b – at the metal-graphite interface. The first line is defect-free graphite, the second is graphite with a vacancy and the third is graphite with a defect 5/7.

Энергии связей кластера Ni_{13} с адатомом водорода на разных сайтах отличаются незначительно (табл. 3). Подвижность атомов металла практически не влияет на энергии связей с атомом Н, т.е. взаимодействие с адатомом практически не изменяет атомную структуру кластера Ni_{13} .

Таблица 3. Энергии связей атома Н с кластером Ni₁₃ на графите без дефекта (1), с вакансией (2) и с дефектом 5/7 (3) на вершине (v) и на интерфейсе металл-графит (i) кластера при фиксированном (E_{фикс}) и нефиксированном (E_{св}) положениях атомов Ni, эВ

Table 3. Binding energies of the H atom with the Ni₁₃ cluster on graphite substrates without defect (1), with vacancy (2) and with defect 5/7 (3) at the top (v) and at the metal-graphite interface (i) of the cluster at fixed (E_{fix}) and non-fixed (E_{free}) positions of Ni atoms, eV

Атом	Подложка	v			i		
		E _{фикс}	E _{св}	ΔE	E _{фикс}	E _{св}	ΔE
Н	1	-4,35	-4,37	0,02	-4,21	-4,24	0,03
	2	-3,81	-4,41	0,60	-4,13	-4,20	0,07
	3	-4,48	-4,48	0,00	-4,24	-4,26	0,02
Средняя энергия связи со свободным кластером		-2,90					

Согласно результатам расчетов более реакционноспособной у кластера платины на графите является вершина (табл. 4). Как было сказано выше, кластер платины при взаимодействии с подложкой подвергается довольно сильным изменениям атомной структуры. Также при исследовании свободного кластера было показано влияние отталкивательного взаимодействия на адсорбционные свойства кластера благодаря большой величине V_{ad}^2 . По результатам расчетов действительно можно заключить, что более сильная связь с адсорбатами на вершине кластера будет являться следствием сужения и сдвига вверх d-состояний по сравнению с областью интерфейса, где d-состояния испытывают деформацию сжатия, приводящую к расширению и сдвигу вниз d-состояний. Таким образом адсорбция на интерфейсе описывается как взаимодействие состояний адсорбата с более широкими и низколежащими d-состояниями, а при адсорбции на вершине центр более узких d-состояний лежит выше (рис. 8). При сужении распределения d-состояний происходит опустошение разрыхляющих состояний по мере их продвижения через уровень Ферми, что и способствует увеличению величины энергии связи. Соответственно, расширение распределения d-состояний приводит к обратной тенденции: центр d-состояний сдвигает вниз, что заполняет разрыхляющие состояния и уменьшает энергию связи [18]. Включение подвижности атомов металла увеличивает энергии связей с водородом.

Таблица 4. Энергии связей атома Н с кластером Pt₁₃ на графите без дефекта (1), с вакансией (2) и с дефектом 5/7 (3) на вершине (v) и на интерфейсе металл-графит (i) кластера при фиксированном (E_{фикс}) и нефиксированном (E_{св}) положениях атомов Pt, эВ

Table 4. Binding energies of the H atom with the Pt₁₃ cluster on graphite substrates without defect (1), with vacancy (2) and with defect 5/7 (3) at the top (v) and at the metal-graphite interface (i) of the cluster at fixed (E_{fix}) and non-fixed (E_{free}) positions of Pt atoms, eV

Атом	Подложка	v			i		
		E _{фикс}	E _{св}	ΔE	E _{фикс}	E _{св}	ΔE
Н	1	-4,28	-4,32	0,04	-4,14	-4,21	0,07
	2	-4,38	-4,42	0,04	-4,03	-4,28	2,58
	3	-4,37	-4,60	0,23	-4,15	-4,19	0,04
Средняя энергия связи со свободным кластером		-2.91					

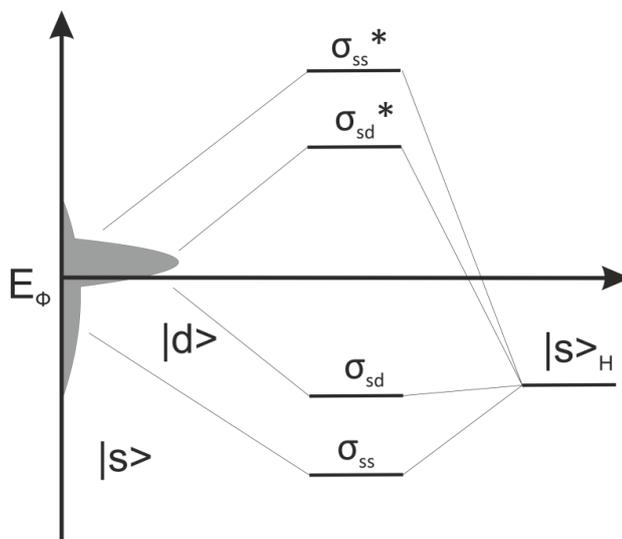


Рис. 8. Конфигурационная диаграмма адсорбционного комплекса Pt₁₃ с адатомом Н при его адсорбции на вершине кластера.

Fig. 8. Configuration diagram of Pt₁₃ adsorption complex with adatom H at its adsorption on the top of the cluster.

Палладий проявляет усредненные между никелем и платиной свойства. Ранее он был подробно исследован в работе [19]. На кластере Pd отсутствует сильная деформация структуры, что, очевидно, является причиной равномерного распределения адсорбционных свойств по его поверхности без какого-либо выделения интерфейса и вершины (табл. 5). Включение подвижности атомов палладия практически во всех случаях незначительно увеличивает энергии связей с адсорбатом.

Таблица 5. Энергии связей атома Н с кластером Pd₁₃ на графите без дефекта (1), с вакансией (2) и с дефектом 5/7 (3) на вершине (v) и на интерфейсе металл-графит (i) кластера при фиксированном (E_{фикс}) и нефиксированном (E_{св}) положениях атомов Pd [19], эВ

Table 5. The binding energies of the H atom with the Pd₁₃ cluster on graphite substrates without defect (1), with vacancy (2) and with defect 5/7 (3) at the top (v) and at the metal-graphite interface (i) of the cluster at fixed (E_{fix}) and non-fixed (E_{free}) positions of Pd atoms, eV

Атом	Подложка	v			i		
		E _{фикс}	E _{св}	ΔE	E _{фикс}	E _{св}	ΔE
Н	1	-4,24	-4,28	0,04	-4,28	-4,33	0,05
	2	-4,32	-4,33	0,01	-4,27	-4,30	0,03
	3	-4,23	-4,28	0,05	-4,28	-4,30	0,02
Средняя энергия связи со свободным кластером		-2.65					

Образование устойчивой связи при незначительных изменениях плотностей состояний атомов никеля, платины и палладия при адсорбции водорода не противоречит результатам экспериментальных исследований [20], в которых может происходить адсорбция атома Н, однако из-за незначительного изменения электронной структуры поверхности наночастиц d⁹ металлов практически не фиксируется сканирующей туннельной спектроскопией в отличие от адсорбции атома кислорода, при которой наблюдается образование запрещенной зоны на вольт-амперных характеристиках нанесенных наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Причиной сравнительно хороших адсорбционных свойств d⁹-металлов является частичное заполнение d-оболочки. Для всех трех наносистем Ni₁₃-, Pt₁₃-, Pd₁₃-графит характерно незначительное снижение плотности состояний при адсорбции Н. Отличия заключаются в величинах энергий связей с адсорбатом. У кластеров Ni₁₃ и Pd₁₃ это увеличение значений с ростом координационного числа сайта. Обратная тенденция характерна для адсорбции водорода на кластере Pt₁₃.

Присутствует корреляция между силой деформации кластера и влиянием подвижности атомов металла на энергии связей с адатомами. Для всех систем характерны большие энергии связей атомов Н с кластерами на подложке по сравнению со свободными кластерами. Дефекты обрывов плоскостей графита оказывают сильное влияние на первоначальную икосаэдрическую структуру кластеров, в результате чего тенденции адсорбции водорода нарушаются. Данные моделирования согласуются с результатами СТМ/СТС экспериментов.

Все расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов МСЦ НИЦ «Курчатовский институт».

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН (номер государственной регистрации темы 122040500058-1).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was performed within the framework of the state assignment of the FRCCP RAS (state registration number of the topic 122040500058-1)

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Chorkendorff I. & Niemantsverdriet H. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics.*, Weinheim: Wiley-VCH.
2. Yu W., Porosoff M.D., & Chen J.G. (2012). Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, 112(11), 5780 – 5817. <https://doi.org/10.1021/cr300096b>.
3. van Spronsen M.A., Frenkenb J.W.M. & Groot I.M.N. (2017). Observing the oxidation of platinum. *Nature Communications*, 8, Article number: 429. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00643-z>
4. Cisternas J., Holmes P., Kevrekidis I.G. & Li X. CO oxidation on thin Pt crystals: Temperature slaving and the derivation of lumped models (2003). *The Journal of chemical physics*, 118(7), 3312–3328. <https://doi.org/10.1063/1.1531070>.
5. Śmiechowicz I., Kocemba I., Rogowski J., & Czupryn K. (2018). CO oxidation over Pt/SnO₂ catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 124(2), 633–649. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1383-3>.
6. Baxter R.J. & Hu P.J. (2002). Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is Generally preferred. Insight into why the Langmuir–Hinshelwood mechanism is generally preferred. *The Journal of Chemical Physics*, 116(11), 4379–4381. <https://doi.org/10.1063/1.1458938>.
7. Горобинский Л.В., Фирсова А.А., Ефимова Н.Н., Корчак В.Н. (2006). Pt-содержащие катализаторы окисления СО на основе столбчатых глин. *Кинетика и катализ*, 47(3), 402–407.
8. Курунина Г.М., Бутов Г.М. и Безбабных М.В. (2016). Изучение кинетики гидрирования нитробензола на 1% рт катализаторах, содержащих Eu₂O₃ и Sm₂O₃. *Успехи современного естествознания*, 2, 28–31.
9. Антоневиц И.П., Каток Я.М., Нестерова С.В. (2006). Взаимодействие оксиранилциклопентаноизоксазолинов с бромистоводородной кислотой. *Труды белорусского государственного технологического университета. Серия 4. Химия и технология органических веществ*, 1(4), 8–11.
10. Ferrin P., Kandoi S., Nilekar A.U., & Mavrikakis M. (2011). Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study. *Surface Science*, 606(7-8), 679–689. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.12.017>.

11. Лебедева М.В., Рагуткин А.В., Сидоров И.М. и Яштулов Н.А. (2023). Снижение наводораживания материалов мембранно-электродных блоков генераторов водорода. *Тонкие химические технологии*, 18(5), 461–470. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-461-470>.
12. Kratzer P., Hammer B., & Nørskov J. (1996). Geometric and electronic factors determining the differences in reactivity of H₂ on Cu(100) and Cu(111). *Surface Science*, 359(1-3), 45–53. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00309-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00309-3).
13. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al. (2017) Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8f79>.
14. Ozaki, T., & Kino, H. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr. (2004). *Physical Review B*, 69(19), 195113. <https://doi.org/10.1103/physrevb.69.1951>.
15. Hammer B. & Norskov J.K. (1995). Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343(3), 211–220. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)80007-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)80007-0).
16. Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Дохликова Н.В., Гришин М.В. (2021). Морфология, электронное строение и адсорбционные свойства структурированного на наноуровне медно-никелевого покрытия, нанесенного на поверхность высокоориентированного пиролитического графита. *Химическая физика*, 40(6), 3–9. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060042>.
17. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю. Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р., Кулак А.И. (2018). Физико-химические свойства наночастиц. взаимодействие нанесенных наночастиц платины с газообразными реагентами. *Кинетика и катализ*, 59(2), 224 –230. <https://doi.org/10.7868/S0453881118020107>.
18. Hammer B., & Nørskov J. K. (2000). Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. *Impact of Surface Science on Catalysis*, 45, 71–129. [https://doi.org/10.1016/s0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/s0360-0564(02)45013-4).
19. Руденко Е.И., Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В. (2023). Моделирование адсорбции водорода и кислорода на наночастицах палладия, расположенных на графитовой подложке с различными дефектами. *Химическая физика*, 42(7), 70–77. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070166>.
20. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. (2019). Структура, электронное строение и химические свойства покрытий на основе наночастиц золота и никеля на графите. *Химическая физика*, 38(1), 3–9. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120063>.

References:

1. Chorkendorff I., & Niemantsverdriet H. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH.
2. Yu W., Porosoff M.D. & Chen J.G. (2012). Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, 112(11), 5780–5817. <https://doi.org/10.1021/cr300096b>.
3. van Spronsen M.A., Frenkenb J.W.M. and Groot I.M.N. (2017). Observing the oxidation of platinum. *Nature Communications*, 8. Article number: 429. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00643-z>.
4. Cisternas J., Holmes P., Kevrekidis I.G. and Li X. (2003). CO oxidation on thin Pt crystals: Temperature slaving and the derivation of lumped models. // *The Journal of chemical physics*, 118(7), 3312–3328. <https://doi.org/10.1063/1.1531070>.
5. Śmiechowicz I., Kocemba I., Rogowski J., Czupryn, K. (2018). CO oxidation over Pt/SnO₂ catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 124(2), 633–649. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1383-3>.

6. Baxter R.J. & Hu P.J. (2002). Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is Generally preferred. Insight into why the Langmuir–Hinshelwood mechanism is generally preferred. *The Journal of Chemical Physics*, 116(11), 4379–4381. <https://doi.org/10.1063/1.1458938>.
7. Gorobinskiy L., Firsova A., Efimova N., & Korchak V. (2006). Pt-containing pillared clay catalysts for CO oxidation. *Kinetics and Catalysis*, 47, 395–399. <https://doi.org/10.1134/S0023158406030116>.
8. Kurunina G.M., Butov G.M. & Bezbabnykh M.V. (2016). Study of the kinetics of nitrobenzene hydrogenation on 1% pt catalysts containing Eu_2O_3 and Sm_2O_3 . *Successes of Modern Natural Science*, 2, 28–31. (in Russ.)
9. Antonevich I.P., Katok Ya.M. & Nesterova S.V. (2006). Interaction of oxiranylcyclopentanoisoxazolines with hydrobromic acid. *Proceedings of the Belarusian State Technological University. Series 4. Chemistry and Technology of Organic Substances*, 1(4), 8–11. (in Russ.)
10. Ferrin P., Kandoi S., Nilekar A.U., & Mavrikakis M. (2012). Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study. *Surface Science*, 606(7-8), 679–689. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.12.017>.
11. Lebedeva M.V., Ragutkin A.V., Sidorov I.M., Yashtulov N.A. (2011). Reduction of hydrogen absorption into materials of membrane electrode assemblies in hydrogen generators. *Fine Chemical Technologies*, 18(5), 461–470. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-5-461-470>.
12. Kratzer P., Hammer B., & Nørskov J. (1996). Geometric and electronic factors determining the differences in reactivity of H_2 on Cu(100) and Cu(111). *Surface Science*, 359(1-3), 45–53. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00309-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00309-3).
13. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8f79>.
14. Ozaki, T., & Kino, H. (2004). Numerical atomic basis orbitals from H to Kr. *Physical Review B*, 69(19), 195113. <https://doi.org/10.1103/physrevb.69.1951>.
15. Hammer B. & Norskov J.K. (1995). Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343(3), 211–220. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)80007-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)80007-0).
16. Gatin A., Sarvadiy S., Dokhlikova N., & Grishin M. (2021). Morphology, Electronic Structure, and Adsorption Properties of a Nanostructured Copper-Nickel Coating Applied to the Surface of Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 15, 367–372. <https://doi.org/10.1134/S1990793121030209>.
17. Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadii S.Yu., Slutskii V.G., Kharitonov V.A., Shub B.R., & Kulak A.I. (2018). *Kinetics and Catalysis*, 59(2), 19–202. <https://doi.org/10.1134/S0023158418020088>.
18. Hammer B., & Nørskov J. K. (2000). Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. *Impact of Surface Science on Catalysis*, 45, 71–129. [https://doi.org/10.1016/s0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/s0360-0564(02)45013-4).
19. Rudenko E.I., Dokhlikova N.V., Gatin A.K., Sarvadii S. Yu., & Grishin M.V. Simulation of hydrogen and oxygen adsorption on palladium nanoparticles located on a graphite substrate with various defects. (2023). *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 17(4), 845–852. <https://doi.org/10.1134/s1990793123040164>.
20. Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kolchenko N.N., Sarvadii S.Yu., & Shub B.R. (2019). Atomic and Electronic Structure and Chemical Properties of Coatings Based on Gold and Nickel Nanoparticles Deposited on Graphite. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 13(1), 9–15. <https://doi.org/10.1134/S1990793118060167>.