

12,16

## Атомное строение наночастиц PtCu в катализаторах PtCu/C по данным EXAFS-спектроскопии

© В.В. Срабионян, В.В. Прядченко, А.А. Курзин, С.В. Беленов, Л.А. Авакян, В.Е. Гутерман, Л.А. Бугаев

Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: vvpriyad@sfedu.ru

(Поступила в Редакцию 23 июля 2015 г.)

Методами одновременного и последовательного восстановления Cu(2+) и Pt(IV) в углеродной суспензии синтезированы нанесенные электрокатализаторы с различным характером распределения компонентов в биметаллических наночастицах PtCu, входящих в их состав. Анализ изменений Фурье-образов экспериментальных EXAFS-спектров Pt и Cu, а также значений структурных параметров, полученных в результате их фитинга до и после обработки материалов в растворе кислоты, позволил установить зависимость атомного строения наночастиц PtCu от условий синтеза и степень влияния постобработки.

Предложена методика визуализации атомного строения синтезируемых биметаллических наночастиц, позволяющая получать характер распределения компонентов по объему наночастицы в соответствии с ее компонентным составом и параметрами локальной атомной структуры, определенными из EXAFS. С помощью такой методики получена визуализация распределения компонентов в наночастицах PtCu, синтезированных используемыми методами.

Работа выполнена при поддержке гранта Южного федерального университета 213.01.-07.2014/10ПЧВГ.

### 1. Введение

Повышению стабильности и удельной каталитической активности платиноуглеродных электрокатализаторов, являющихся основным компонентом электродных слоев в низкотемпературных топливных элементах (НТЭ), а также понижению загрузки в них платины, посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ. При этом наибольшее внимание привлекают многокомпонентные наносистемы и, в частности, электрокатализаторы на основе биметаллических наночастиц состава Pt-*M*, где в качестве компонента *M* используются атомы переходных металлов Ni, Co, Ag, Fe, Cu и т.д. [1–6]. В некоторых случаях путем формирования биметаллических наночастиц удается не только снизить загрузку дорогостоящей платины, но и существенно повысить удельную активность катализатора [7,8]. К сожалению, термодинамическая стабильность металла *M*, как правило, значительно ниже, чем у платины [9,10], следствием чего является селективное растворение *M* в процессе работы катализатора, приводящее к отравлению ионообменной мембраны и к резкому снижению удельных характеристик НТЭ. Важно отметить, что чем выше концентрация металла *M* в Pt-*M* материале, тем сильнее выражен процесс его селективного растворения.

Относительно большей стабильностью должны обладать наночастицы с неравномерным по объему распределением компонентов, а именно с повышенным содержанием платины в приповерхностном слое и с повышенным содержанием металла *M* во внутренней области. Наиболее перспективными объектами такого рода являются наночастицы с так называемой струк-

турой core-shell („ядро–оболочка“), с ядром, состоящим преимущественно из атомов *M*, и оболочкой — из атомов Pt [11–15]. В процессе работы катализатора core-shell наночастицы с дефектами оболочки могут быстро деградировать за счет селективного растворения переходного металла *M* из ядра наночастицы. Поэтому для наночастиц со структурой core-shell решающими факторами, определяющими возможность их использования в качестве катализатора, являются толщина, состав и непрерывность (сплошность) оболочки, ее атомная структура, форма, а также стабильность структуры в процессе эксплуатации. Для повышения сплошности оболочки и обеспечения коррозионно-морфологической стабильности таких систем полученные электрокатализаторы подвергаются обработке в растворах кислот, приводящей к растворению переходного металла из оболочек дефектных core-shell наночастиц [16,17]. Еще одним важным фактором, который следует учитывать при разработке и оптимизации методов синтеза наночастиц Pt-*M* со структурой core-shell, является выбор типа атома *M*, что требует установления особенностей влияния ядра из этих атомов на каталитическую активность и стабильность платиновой оболочки.

Одним из перспективных металлов, которые могут быть использованы для формирования ядер биметаллических платиновых наночастиц, является медь, добавка которой обеспечивает высокую активность и морфологическую стабильность PtCu/C катализаторов [15,18,19]. Среди основных причин, определяющих эффективность использования меди в качестве ядер для формирования наночастиц PtCu со сплошной платиновой оболочкой, можно отметить близость параметров кристаллических

решеток меди и платины. Несмотря на успехи, достигнутые при формировании биметаллических наночастиц со структурой core-shell, методики получения металлуглеродных катализаторов, содержащих большое количество таких наночастиц, удовлетворяющих перечисленным требованиям, находятся в стадии интенсивной разработки.

В настоящей работе для получения электрокатализаторов PtCu/C с различным атомным строением биметаллических наночастиц PtCu использовались методы одновременного и последовательного осаждения Cu и Pt из водно-этиленгликольных растворов их соединений на углеродную подложку (раздел 2.1). В этом же разделе представлены результаты измерений структуры полученных композитных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), позволившие установить характер распределения наночастиц по размерам. Определение параметров атомной структуры наночастиц PtCu осуществлялось методом EXAFS-спектроскопии путем согласованного анализа EXAFS-спектров платины и меди в синтезированных материалах PtCu/C (раздел 3.1). Получены модели изучаемых биметаллических наночастиц PtCu с помощью предложенного способа построения атомных кластеров, соответствующих параметрам ближнего окружения атомов платины и меди, определенным в результате обработки EXAFS-спектров (раздел 3.2).

## 2. Экспериментальные и теоретические методы

2.1. Синтез наночастиц. ТЕМ- и EXAFS-измерения. Основные подходы, применяемые для синтеза наночастиц с core-shell структурой, в первом приближении можно разделить на два типа: 1) последовательное формирование ядра и оболочки наночастицы [20] и 2) получение биметаллических наночастиц со структурой твердого раствора, последующая обработка [21,22] которых приводит к образованию вторичной тонкой оболочки из платины. В первом случае возможно получение наночастиц с различной толщиной оболочки, в то время как при использовании второго подхода более вероятным представляется получение тонкой платиновой оболочки из 2–3 атомных слоев в сочетании со значительной концентрацией атомов платины и в ядре наночастицы [23].

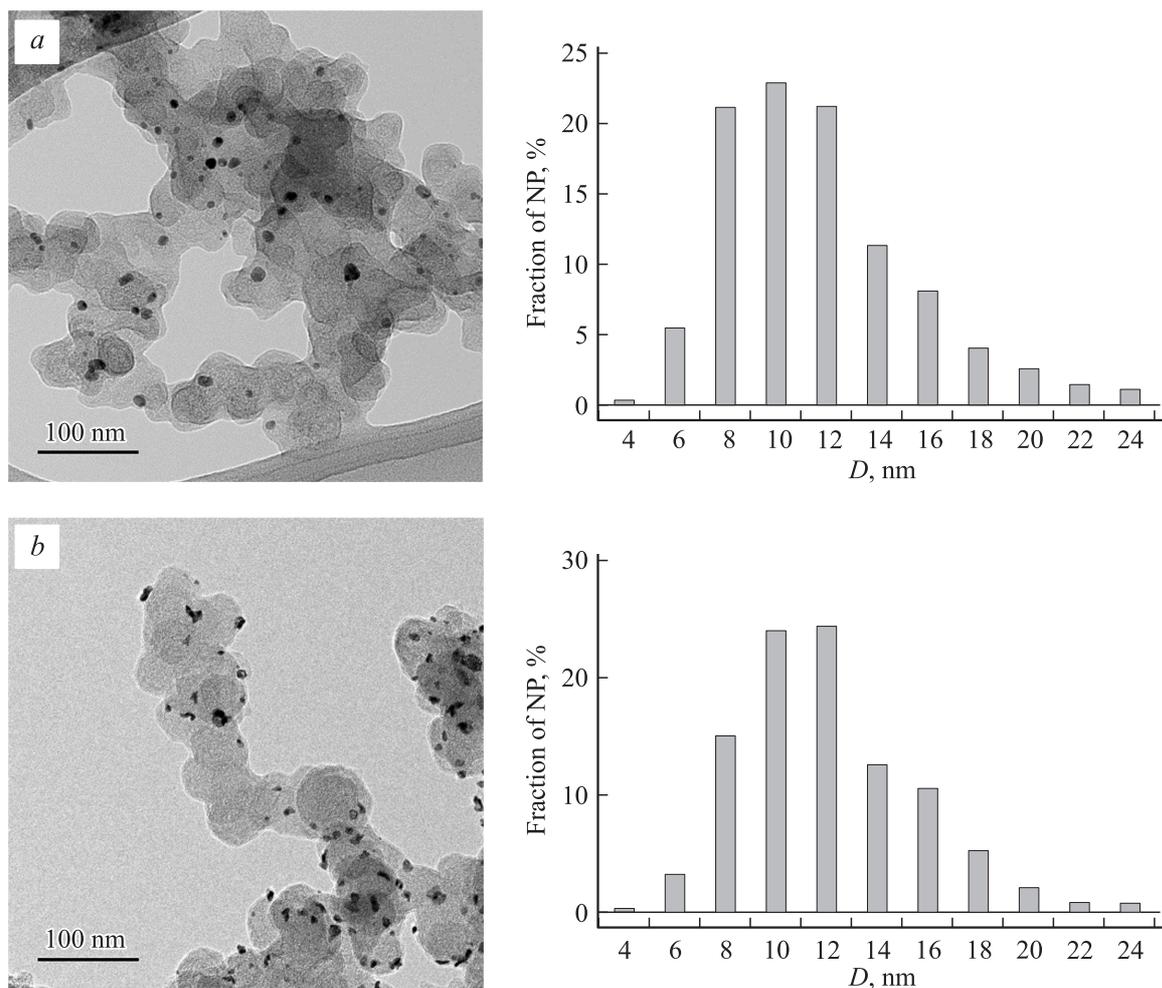
Синтез наночастиц PtCu на углеродном носителе был выполнен химическим восстановлением Pt(IV) ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) и Cu(2+) ( $\text{CuSO}_4$ ) в углеродной суспензии (Vulcan XC72, Cabot), приготовленной на основе водно-этиленгликолевого (1:1) раствора  $\text{NH}_3$  (pH = 10). В качестве восстановителя использовали водный 0.5 М раствор  $\text{NaBH}_4$ , избыток которого вводили при 30°C в ранее приготовленные углеродные суспензии, содержащие прекурсоры меди и платины. Использованный метод получения композитов PtCu/C описан в работах [17,19,24].

Синтез осуществлялся с использованием двух различных подходов. Первый заключался в одновременном осаждении (simultaneous deposition) атомов платины и меди на углеродный носитель. Полученные при этом материалы обозначены в работе как PtCu\_sim/C, а входящие в их состав наночастицы — PtCu\_sim. Второй подход состоял в последовательном осаждении (sequential deposition) металлов из раствора. На первом этапе происходило образование основной части, или „ядра“, путем восстановления катионов меди на углеродный носитель. При этом в маточный раствор вводили небольшую (около 10% at) добавку платины, что позволило уменьшить размер получаемых наночастиц меди, точнее  $\text{Cu}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ . На втором этапе путем осаждения атомов платины на поверхность наночастиц меди формировалась „оболочка“. Полученные в результате применения такой методики материалы обозначены далее как PtCu\_seq/C, а входящие в их состав наночастицы — PtCu\_seq. На последнем этапе часть образцов, полученных как первым, так и вторым способом, подвергали обработке в 1 М азотной кислоте (acid treatment) при температуре  $T = 25^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Полученные в результате такой обработки материалы обозначены в работе как PtCu\_sim-at/C и PtCu\_seq-at/C соответственно.

Микрофотографии синтезированных материалов (рис. 1) были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 с рабочим ускоряющим напряжением 200 kV и разрешающей способностью 0.2 nm. Для проведения электронно-микроскопических исследований каплю специально приготовленных чернил (около 0.5 mg полученного катализатора разводили в 1 ml изопропанола и диспергировали 5 min ультразвуком) наносили на медную сеточку, покрытую слоем тонкой аморфной углеродной пленки (для фиксирования микрочастиц на поверхности) и сушили около часа в воздушной атмосфере при комнатной температуре.

Химический состав полученных материалов определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на рентгеновском спектрометре ARL OPTIMA X. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) установлено следующее соотношение Pt:Cu в приготовленных образцах: 1.2:1 для PtCu\_sim; 3.2:1 для PtCu\_sim-at; 1.7:1 для PtCu\_seq; 4:1 для PtCu\_seq-at.

$L_3$ -спектры рентгеновского поглощения Pt (Pt  $L_3$ -XAFS) и  $K$ -спектры рентгеновского поглощения Cu (Cu  $K$ -XAFS) изучаемых материалов были получены на станции muSpot источника синхротронного излучения BESSY-II (Берлин). Среднее значение тока накопительного кольца составляло около 300 mA. Измерения спектров проводились в режиме на прохождение (transmission) с использованием монокристаллического Si(111) монохроматора и двух ионизационных камер и диодного детектора для измерения коэффициента поглощения реперного образца (платиновая и медная фольги). Шаг по энергии фотонов устанавливался равным  $\delta E = 1.0 \text{ eV}$  и  $\delta k = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  в околоторговой



**Рис. 1.** ТЕМ-микрофотографии исследуемых материалов и соответствующие им гистограммы распределения наночастиц по размерам для образцов: PtCu\_seq/C (a) и PtCu\_seq-at/C (b).

(XANES) и дальней (EXAFS) областях спектра поглощения соответственно, где  $E$  — энергия падающего излучения, а  $k$  — волновое число фотоэлектронной волны.

2.2. Методика анализа EXAFS-спектров. Для определения атомного строения биметаллических наночастиц PtCu в синтезированных материалах PtCu/C применялся метод EXAFS-спектроскопии, являющийся одним из наиболее эффективных и широко применяемых методов структурного анализа наночастиц малого размера ( $< 10$  nm). Метод обладает высоким пространственным разрешением и позволяет получать информацию о ближнем окружении атома в соединении в отсутствие дальнего порядка [25,26]. Используемая процедура получения параметров структуры из EXAFS основана на Фурье-преобразовании осциллирующей части  $\chi(k)$  экспериментального спектра из шкалы волновых чисел ( $k$ ) возбужденного фотоэлектрона в шкалу межатомных расстояний ( $R$ ) с последующей многопараметрической оптимизацией (фитингом) Фурье-образа  $F(R)$ . С ее помощью определяются такие структурные параметры, как расстояния от атома, поглотившего рентгеновский

фотон, до его ближайших соседей ( $R$ ), число таких соседей ( $N$ ), величина параметра Дебая–Валлера ( $\sigma^2$ ) и другие параметры.

В биметаллических наночастицах поглощающий атом определенного типа может находиться в нескольких состояниях, различающихся структурой ближнего окружения. В этом случае функцию  $\chi(k)$  экспериментального EXAFS-спектра, которая содержит информацию о ближнем окружении поглощающих атомов данного типа, можно представить в виде суммы:

$$\chi(k) = \sum_n \chi_n(k, \{p_i\}), \quad (1)$$

где каждый вклад  $\chi_n(k, \{p_i\})$  соответствует определенному (с номером  $n$ ) типу структуры ближнего окружения поглощающего атома. Каждая функция  $\chi_n(k, \{p_i\})$  определяется некоторым набором структурных и неструктурных параметров  $\{p_i\}$  ( $i$  — номер параметра в наборе с номером  $n$ ). При использовании представления (1) для функции  $\chi(k)$  задача определения характера ближнего

окружения атомов платины и меди в биметаллических наночастицах PtCu требует использования в процедуре фитинга большого числа сильно коррелирующих между собой структурных и неструктурных параметров. Высокая степень корреляции между используемыми параметрами часто приводит к тому, что удовлетворяющий наилучшему качеству фитинга (минимальному значению  $R$ -фактора или величины  $\chi^2$  [27]) набор значений параметров структуры ближнего окружения атомов сильно отличается от набора „истинных“ значений тех же параметров. Сделанный вывод подтвержден результатами исследований для известных и сгенерированных атомных структур и основан на том, что используемая в процедуре фитинга модель ближнего окружения атома в соединении, как правило, является ограниченной, поскольку не учитывает все вклады фотоэлектронного рассеяния, формирующие плотность электронных состояний, определяющих тонкую структуру экспериментального EXAFS-сигнала. Перераспределение таких неучтенных вкладов по коррелирующим параметрам вкладов, включенных в модель фитинга, и приводит к отклонению значений определяемых параметров от их „истинных“ значений, неустойчивостям самой процедуры фитинга по отношению к выбору границ  $k$ -интервала и к неоднозначностям в предлагаемых моделях атомного строения изучаемого соединения [28].

Для определения структуры ближнего окружения атомов Pt и Cu в наночастицах PtCu в условиях сильной корреляции между параметрами применялась методика обработки Фурье-образов экспериментальных Pt и Cu EXAFS-спектров [23,29], основанная на определении структурных параметров с помощью наборов их значений, полученных для разных длин  $k$ -интервалов и разных весовых множителей  $k^n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) используемых при Фурье-фильтрации функции  $\chi(k)$ . В настоящей работе такой подход был дополнен процедурой одновременного фитинга EXAFS-спектров Pt и Cu для каждого из изучаемых катализаторов PtCu/C.

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Параметры структуры наночастиц PtCu, полученные из EXAFS-спектров. Первичная обработка Pt  $L_3$ - и Cu  $K$ -EXAFS-спектров, включающая нормировку коэффициента поглощения  $\mu(E)$  и последующее выделение из него осциллирующей части  $\chi(k)$ , осуществлялась с помощью широко распространенного программного пакета Ifeffit [30,31]. Фитинг Фурье-образов  $F(R)$  экспериментальных EXAFS-спектров осуществляли в шкале межатомных расстояний ( $R$ ) на основе моделей ближнего окружения атомов Pt и Cu в катализаторах PtCu/C. При построении таких моделей учитывали, что в биметаллических наночастицах PtCu в зависимости от характера распределения компонентов каждый атом может быть окружен либо атомами Pt, либо атомами Cu, либо и теми и другими

одновременно. Вклады в  $\chi(k)$ , каждый из которых обусловлен процессами рассеяния фотоэлектронной волны на одном ближайшем атоме определенного сорта, обозначим как  $\chi_{Pt-Pt}$ ,  $\chi_{Pt-Cu}$ ,  $\chi_{Cu-Cu}$ ,  $\chi_{Cu-Pt}$ , где в индексе первым стоит тип поглощающего атома, а вторым — атома, рассеивающего фотоэлектронную волну. Кроме того, ближайшими соседями атома-поглотителя (Pt или Cu) могут быть атомы подложки С и атомы О, вклады которых в  $\chi(k)$  обозначим как  $\chi_{Pt-O,C}$  и  $\chi_{Cu-O,C}$ . Вклады от процессов рассеяния атомами второй и более далеких координационных сфер в окружении поглощающего атома Pt обозначим как  $\tilde{\chi}_{Pt}$ , а в окружении атома Cu как  $\tilde{\chi}_{Cu}$ . Таким образом, осциллирующие части  $L_3$ -EXAFS-спектра Pt и  $K$ -EXAFS-спектра Cu, согласно выражению (1), можно представить соответственно в виде

$$\chi_{Pt}(k) = \varepsilon_1 (N_{Pt-Pt} \chi_{Pt-Pt} + N_{Pt-Cu} \chi_{Pt-Cu}) + \varepsilon_2 \chi_{Pt-O,C} + \tilde{\chi}_{Pt}; \quad (2)$$

$$\chi_{Cu}(k) = \xi_1 (N_{Cu-Cu} \chi_{Cu-Cu} + N_{Cu-Pt} \chi_{Cu-Pt}) + \xi_2 \chi_{Cu-O,C} + \tilde{\chi}_{Cu}, \quad (3)$$

где  $N_{Pt-Pt}$ ,  $N_{Pt-Cu}$ ,  $N_{Cu-Cu}$  и  $N_{Cu-Pt}$  — число ближайших соседей определенного типа у атомов платины и меди соответственно (парциальные координационные числа для атомов Pt и Cu), усредненные по всем частицам;  $\varepsilon_1$  и  $\xi_1$  — доли атомов Pt и Cu, взаимодействующих с атомами Pt и Cu;  $\varepsilon_2$  и  $\xi_2$  — доли атомов Pt и Cu, взаимодействующих с атомами О и С.

В биметаллических наночастицах PtCu, благодаря различиям в параметрах решетки массивных образцов платины (3.92 Å) и меди (3.61 Å) [32], возникают искажения локальной атомной структуры, приводящие к разбросу расстояний от поглощающего атома до атомов его второй и более далеких координационных сфер. Такие структурные искажения проявляются в „размытии“ вкладов далеких сфер в  $F(R)$  в области  $R > 3$  Å и в пренебрежимо малом влиянии этих сфер на параметры ближнего окружения поглощающего атома, определяемые с помощью фитинга по области расстояний  $1.0 \text{ Å} < R < 3.0 \text{ Å}$ , соответствующей его первой координационной сфере. Сделанное утверждение поддерживается результатами Фурье-анализа EXAFS-спектров модельных биметаллических структур, сгенерированных методом кластерного моделирования [33], и позволяет пренебречь вкладами  $\tilde{\chi}_{Pt}$  и  $\tilde{\chi}_{Cu}$  в (2), (3) при определении структурных параметров ближнего окружения атомов Pt и Cu в изучаемых наночастицах PtCu. Такое приближение учета ближайших соседей поглощающего центра было использовано при изучении атомного строения PtAg-наночастиц [23].

Представленная формулой (2) модель ближнего окружения атомов платины, используемая для определения параметров локальной атомной структуры, допускает дальнейшее упрощение, если предположить, что взаимодействие атомов Pt с атомами кислорода на поверхности наночастиц или с атомами углеродной подложки

не оказывает заметного влияния на получаемые значения структурных параметров. Такое предположение основано на отсутствии: 1) каких-либо признаков взаимодействий Pt–O или Pt–C в структуре максимума, соответствующего вкладу ближайших соседей атомов платины в  $|F(R)|$  экспериментального Pt  $L_3$ -EXAFS-спектра, представленного ниже на рис. 2, *a*; 2) прямых рентгенодифракционных данных о наличии таких взаимодействий. В отличие от атомов платины в структуре максимума, соответствующего вкладу ближайших соседей атомов меди в  $|F(R)|$  экспериментального Cu K-EXAFS-спектра, представленного ниже на рис. 2, *b*, отчетливо виден максимум на  $\sim 1.7 \text{ \AA}$ , обусловленный Cu–C- и/или Cu–O-взаимодействиями, наличие которых подтверждается данными рентгенодифракционного анализа. Поэтому, опуская вклад  $\chi_{Pt-O,C}$  в (2) (полагая  $\epsilon_1 = 1$ ;  $\epsilon_2 = 0$ ) и оставляя  $\chi_{Cu-O,C}$  в (3), запишем используемые для фитинга выражения для  $\chi_{Pt}(k)$  и  $\chi_{Cu}(k)$  в приближении „учета ближайших соседей“ поглощающего атома в виде

$$\chi_{Pt}(k) = N_{Pt-Pt} \chi_{Pt-Pt} + N_{Pt-Cu} \chi_{Pt-Cu}, \quad (4)$$

$$\chi_{Cu}(k) = \xi_1 (N_{Cu-Cu} \chi_{Cu-Cu} + N_{Cu-Pt} \chi_{Cu-Pt}) + \xi_2 \chi_{Cu-O,C}. \quad (5)$$

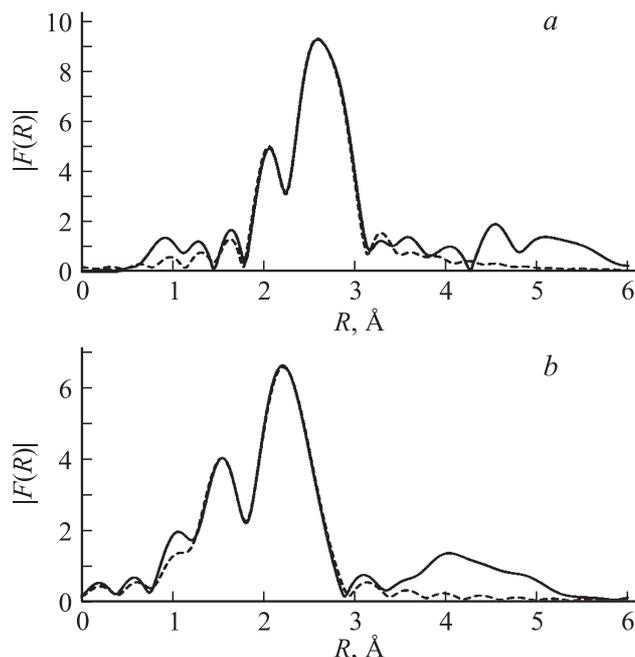
В табл. 1 и 2 представлены значения параметров локальной структуры наночастиц PtCu в изучаемых композитных материалах, полученные с помощью методики фитинга [23,28,29], которая применялась с использованием моделей ближнего окружения атомов Pt и Cu, определяемых соотношениями (4) и (5), и значений спектроскоп-фактора [25]  $S_0^2(Pt) = 0.75$  и  $S_0^2(Cu) = 0.82$ , полученных при фитинге спектров платиновой и медной фольги.

**Таблица 1.** Средние значения парциальных координационных чисел для атомов Pt и Cu в биметаллических наночастицах PtCu, входящих в состав материалов PtCu\_sim, PtCu\_sim-at, PtCu\_seq, PtCu\_seq-at

Материал	$N_{Pt-Pt}$	$N_{Pt-Cu}$	$\xi_1 N_{Cu-Cu}$	$\xi_1 N_{Cu-Pt}$
PtCu_sim	$6.6 \pm 0.3$	$4.5 \pm 0.3$	$2.9 \pm 0.3$	$4.0 \pm 0.2$
PtCu_sim-at	$7.4 \pm 0.4$	$2.6 \pm 0.2$	$1.5 \pm 0.2$	$6.6 \pm 0.4$
PtCu_seq	$8.4 \pm 0.4$	$2.5 \pm 0.2$	$3.5 \pm 0.3$	$2.2 \pm 0.2$
PtCu_seq-at	$8.8 \pm 0.4$	$2.3 \pm 0.2$	$3.0 \pm 0.3$	$4.8 \pm 0.3$

**Таблица 2.** Средние значения параметров структуры ближнего окружения атомов Pt и Cu в биметаллических наночастицах PtCu, входящих в состав материалов PtCu\_sim, PtCu\_sim-at, PtCu\_seq, PtCu\_seq-at

Образец	Среднее межатомное расстояние, $\text{\AA}$			Параметр Дебая–Валлера, $\text{\AA}^2$		
	$R_{Pt-Pt}$	$R_{Pt-Cu}$	$R_{Cu-Cu}$	$\sigma_{Pt-Pt}^2$	$\sigma_{Pt-Cu}^2$	$\sigma_{Cu-Cu}^2$
PtCu_sim	$2.73 \pm 0.01$	$2.64 \pm 0.01$	$2.55 \pm 0.01$	$0.006 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$0.016 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$0.009 \pm 2 \cdot 10^{-4}$
PtCu_sim-at	$2.73 \pm 0.01$	$2.66 \pm 0.01$	$2.61 \pm 0.01$	$0.007 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$0.016 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$0.010 \pm 2 \cdot 10^{-4}$
PtCu_seq	$2.75 \pm 0.01$	$2.62 \pm 0.01$	$2.54 \pm 0.01$	$0.006 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$0.015 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$0.010 \pm 2 \cdot 10^{-4}$
PtCu_seq-at	$2.75 \pm 0.01$	$2.66 \pm 0.01$	$2.57 \pm 0.01$	$0.006 \pm 12 \cdot 10^{-4}$	$0.016 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$0.009 \pm 2 \cdot 10^{-4}$



**Рис. 2.** Сопоставление модулей Фурье-образов экспериментальных (сплошные кривые) и теоретических (штриховые кривые)  $\chi$ -функций для Pt  $L_3$ -*(a)* и Cu K- *(b)* EXAFS-спектров материала PtCu\_seq/C.

При подгонке Фурье-образов EXAFS-спектров Cu в качестве вклада  $\chi_{Cu-O,C}$  использовались функции  $\chi_{Cu-O}$  и  $\chi_{Cu-C}$ , соответствующие взаимодействиям пар атомов Cu–O и Cu–C, которые включались в фитинг как по отдельности, так и в виде их линейной комбинации. При этом качество фитинга (значение R-фактора), а вместе с ним и значения структурных параметров для связей Cu–Cu и Cu–Pt оставались не зависящими от того, какая функция использовалась в качестве вклада  $\chi_{Cu-O,C}$ . В силу невозможности однозначного и надежного разделения структурных параметров для связей Cu–O и Cu–C в таблицах они не представлены.

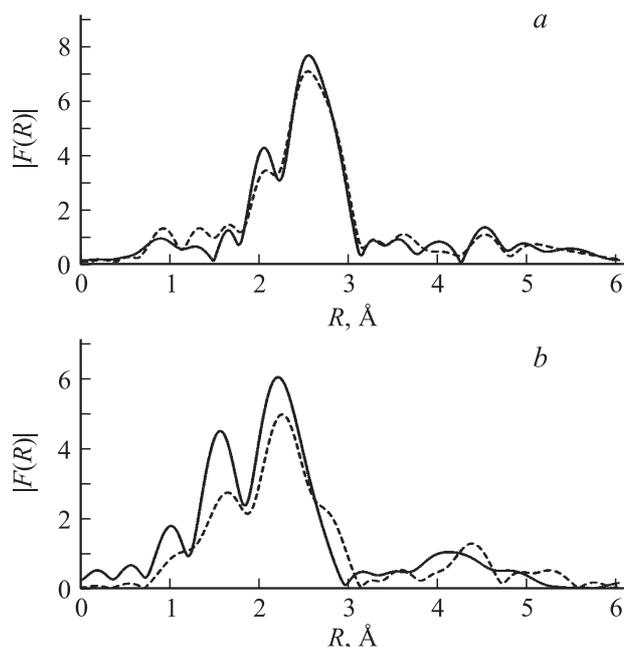
Качество фитинга, соответствующее представленным в табл. 1, 2 значениям структурных параметров, проиллюстрировано на рис. 2, где сопоставлены модули Фурье-образов экспериментальных и теоретических  $\chi$ -функций для EXAFS-спектров платины и меди в материале PtCu\_seq/C.

Следует отметить, что полученные значения параметров Дебая–Валлера  $\sigma_{\text{Pt-Pt}}^2$  и  $\sigma_{\text{Cu-Cu}}^2$  характерны для связей металл-металл при комнатной температуре [34], в то время как значения  $\sigma_{\text{Pt-Cu}}^2$  несколько завышены, что свидетельствует о наличии локальных структурных искажений в наночастицах для связей Pt–Cu, обусловленных различиями в значениях межатомных расстояний Pt–Pt, Pt–Cu и Cu–Cu.

3.1.1. Структура наночастиц PtCu\_sim и PtCu\_sim-at. О характере атомного строения наночастиц PtCu, приготовленных используемыми методами одновременного и последовательного осаждения компонент на углеродную подложку, можно качественно судить по сопоставлению Фурье-образов  $\chi$ -функций Pt  $L_3$ - и Cu  $K$ -EXAFS-спектров материалов до и после кислотной обработки. Такое сопоставление функций  $|F(R)|$  для наночастиц, приготовленных методом одновременного осаждения компонент, до (PtCu\_sim) и после кислотной обработки (PtCu\_sim-at) представлено на рис. 3.

Как следует из рис. 3, *a*, Фурье-образ спектра платины в материале PtCu\_sim/C в результате кислотной обработки меняется незначительно как в области ближайших соседей платины (1.5–3.0 Å), так и в области вторых и более далеких соседей (> 3.0 Å). Такой результат указывает на то, что структура ближнего окружения основной доли атомов Pt меняется мало. Поскольку кислотная обработка затрагивает только приповерхностные слои наночастиц, вымывая из них атомы меди, то наблюдаемые изменения в амплитуде  $|F(R)|$  спектра платины при сохраняющихся в основном положениях максимумов означает [29], что ближнее окружение атомов платины меняется лишь в пределах нескольких приповерхностных атомных слоев наночастиц PtCu, в которых изначально присутствовали как атомы Pt, так и атомы Cu.

В отличие от спектров платины рис. 3, *b* показывает, что кислотная обработка материала PtCu\_sim/C приводит к существенным изменениям в  $|F(R)|$  спектра меди во всей области межатомных расстояний  $R$ . При этом изменения в области 1.0–2.0 Å свидетельствуют о том, что сильно уменьшается взаимодействие атомов меди с атомами кислорода. Это обусловлено вымыванием из образца оксида меди, следствием чего является существенное уменьшение числа связей Cu–O. Остающийся на  $\sim 1.7$  Å максимум связан с взаимодействием атомов Cu с C-атомами подложки. Изменения же в области ближайших соседей поглощающего атома меди (2.0–3.0 Å), а также в дальней области (> 3.0 Å) как по амплитуде, так и по положениям максимумов функции  $|F(R)|$  свидетельствуют о существенном изменении структуры ближнего окружения атомов меди. Так, более контрастная структура  $|F(R)|$  в области больших  $R$  (> 3.0 Å) в материале PtCu\_sim-at/C (рис. 3, *b*, пунктир) свидетельствует о том, что ближнее окружение атомов Cu в наночастицах после кислотной обработки оказывается менее искаженным. Сделанный вывод указывает на то, что после кислотной обработки атомы меди



**Рис. 3.** Сопоставление модулей Фурье-образов экспериментальных  $\chi$ -функций Pt  $L_3$ - (*a*) и Cu  $K$ - (*b*) EXAFS-спектров материалов PtCu\_sim/C (сплошная кривая) и PtCu\_sim-at/C (штриховая кривая).

присутствуют только во внутренней области наночастиц, поскольку наибольшее структурное разупорядочение в их окружении характерно для атомов приповерхностных слоев наночастиц.

Выводы качественного характера, сделанные на основе сопоставления модулей Фурье-образов экспериментальных EXAFS-спектров Pt и Cu материалов PtCu\_sim/C и PtCu\_sim-at/C, подтверждаются количественно и конкретизируются результатами их фитинга, представленными в табл. 1 и 2. Так, в результате вымывания атомов меди из приповерхностного слоя наночастиц в ходе кислотной обработки парциальное координационное число  $N_{\text{Pt-Pt}}$  возрастает от 6.6 до 7.4, а  $N_{\text{Pt-Cu}}$  уменьшается от 4.5 до 2.6. Поскольку кислотная обработка проводилась длительное время, разумно предположить, что в материале PtCu\_sim-at/C не остается „открытых“ атомов меди, не защищенных от коррозии платиной. В то же время отчетливо определяемые параметры связей Pt–Cu подтверждают наличие атомов меди, которые могут быть отнесены только к внутренней области наночастиц PtCu\_sim-at.

Изменение межатомных расстояний в результате кислотной обработки является еще одним важным источником информации о характере структурных изменений в образце. Как следует из табл. 2, в результате кислотной обработки межатомные расстояния  $R_{\text{Cu-Cu}}$  и  $R_{\text{Pt-Cu}}$  возрастают, тогда как расстояния  $R_{\text{Pt-Pt}}$  остаются неизменными. Как известно [35–37], межатомные расстояния в приповерхностном слое наночастицы заметно меньше, чем в ее внутренней области. Поэтому

изначально заниженные средние значения межатомных расстояний  $R_{\text{Cu-Cu}}$  и  $R_{\text{Pt-Cu}}$  свидетельствуют о наличии значительной доли связей Pt-Cu и Cu-Cu в приповерхностной области наночастиц PtCu\_sim. Вымывание же атомов меди из приповерхностного слоя наночастиц в ходе кислотной обработки приводит, в соответствии с данными табл. 2, к увеличению наблюдаемых средних значений межатомных расстояний  $R_{\text{Cu-Cu}}$  и  $R_{\text{Pt-Cu}}$ , в то время как расстояние  $R_{\text{Pt-Pt}}$  остается неизменным.

3.1.2. Структура наночастиц PtCu\_seq и PtCu\_seq-at. Для материалов, полученных путем последовательного осаждения меди, а затем платины на углеродную подложку, на рис. 4 выполнено сопоставление модулей Фурье-образов  $|F(R)|$   $\chi$ -функций Pt  $L_3$ - и Cu  $K$ -EXAFS-спектров материалов до кислотной обработки (PtCu\_seq/C) и после (PtCu\_seq-at/C).

Как следует из рис. 4, *a*, структура  $|F(R)|$  спектра платины после кислотной обработки материала слабо меняется по амплитуде в  $R$ -области 1.5–3.0 Å, соответствующей ближайшим соседям платины, и практически не меняется в области вторых и более далеких соседей ( $R > 3.0$  Å). Поскольку кислотная обработка мало затрагивает платиновые поверхности, можно заключить, что наблюдаемая неизменность структуры  $|F(R)|$  с большой вероятностью указывает на наличие платиновой оболочки у большинства наночастиц PtCu\_seq еще до кислотной обработки. Незначительные же изменения после кислотной обработки в  $|F(R)|$  и в соответствующих значениях структурных параметров из табл. 1, 2 могут быть обусловлены разрушением части наночастиц PtCu\_seq, у которых платиновая оболочка недоразвита, после чего их можно отнести к чисто платиновым наночастицам. Следует отметить, что возможность присутствия чисто платиновых наночастиц в материалах PtCu\_seq/C и PtCu\_seq-at/C наряду с биметаллическими частицами PtCu приведет к ложному увеличению толщины платиновой оболочки в атомной модели средней биметаллической наночастицы данного материала, строящейся на основе полученных из EXAFS-спектров структурных параметров табл. 1, 2 (раздел 3.1).

Из рис. 4, *b* видно, что различие между  $|F(R)|$  спектров меди в исходном (PtCu\_seq) и подвергнутом обработке в кислоте (PtCu\_seq-at) образцах меньше, чем аналогичное различие для материалов PtCu\_sim/C и PtCu\_sim-at/C (рис. 3, *b*). Заметное уменьшение амплитуды сигнала в области 1.0–2.0 Å свидетельствует об изменении характера взаимодействия атомов меди с атомами кислорода и может быть обусловлено вымыванием из материала оксида меди, а также растворением медных наночастиц, образовавшихся на первом этапе синтеза в результате восстановления атомов Cu и не полностью покрытых платиной на втором этапе. Растворение „открытых“ атомов меди, не полностью покрытых платиной, должно приводить к уменьшению парциального координационного числа  $N_{\text{Pt-Cu}}$ , что подтверждается результатами табл. 1. Такие значения  $N_{\text{Pt-Cu}}$ , вместе с

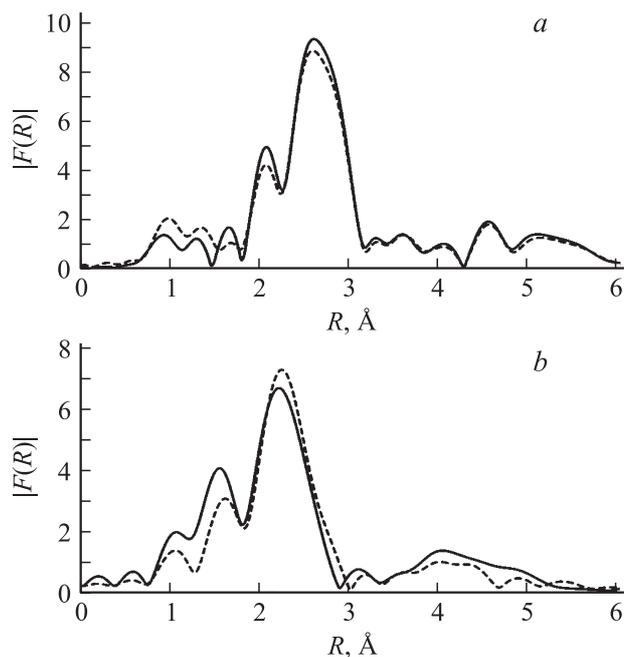


Рис. 4. Сопоставление  $|F(R)|$  экспериментальных  $\chi$ -функций Pt  $L_3$ - (*a*) и Cu  $K$ - (*b*) EXAFS-спектров материалов PtCu\_seq (сплошная кривая) и PtCu\_seq-at (штриховая кривая).

большими значениями  $N_{\text{Pt-Pt}}$  ( $> 8$ ), соответствуют признакам повышенного содержания платины в приповерхностных слоях биметаллических наночастиц PtM, сформулированных в [23]. При этом отчетливо определяемые параметры связей Pt-Cu, как в наночастицах PtCu\_seq, так и в PtCu\_seq-at, свидетельствуют о наличии атомов меди во внутренней области этих наночастиц до и после кислотной обработки материала PtCu\_seq/C.

3.2. Кластерные модели атомного строения биметаллических наночастиц PtCu. Для построения кластерных моделей биметаллических наночастиц, входящих в состав исследуемых материалов, атомные кластеры с размерами, соответствующими наблюдаемым PtCu наночастицам, были получены путем „вырезания“ их из соответствующей периодической кристаллической решетки, с последующим заполнением узлов по описанной ниже схеме. Сопоставление  $|F(R)|$  спектров Pt  $L_3$ - и Cu  $K$ -EXAFS исследуемых материалов с соответствующими  $|F(R)|$  спектрами платиновой и медной фольги в протяженной  $R$ -области ( $3.0 < R < 6.0$  Å) позволило по аналогии с [29] заключить, что характер ближнего окружения атомов Pt и Cu в наночастицах соответствует окружению атомов в ГЦК-структуре, искаженному благодаря различиям в значениях параметров решеток платины и меди. Поэтому кластеры наночастиц формировались на основе ГЦК-структуры и представляют сферические модели наночастиц PtCu.

Заполнение изначально пустых позиций в кластере атомами Pt и Cu осуществлялось так, чтобы получить

значения параметров ближнего окружения Pt и Cu, согласующиеся с EXAFS-параметрами из табл. 1, 2. Для моделирования наночастиц с различным характером распределения компонентов по объему атомы Pt и Cu „рассаживались“ по позициям случайным образом, при этом вероятности „рассаживания“ атомов Pt и Cu по позициям задавались выражениями

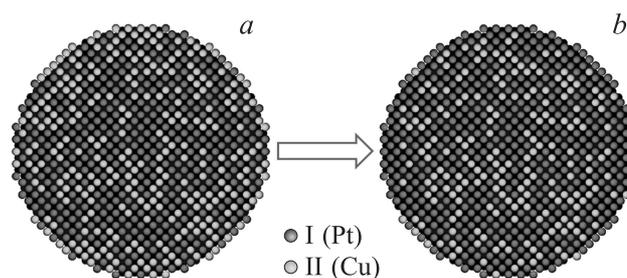
$$p_{\text{Pt}}(r) = A + B \text{th}[C(r - D)],$$

$$p_{\text{Cu}}(r) = 1 - p_{\text{Pt}}(r), \quad (6)$$

где  $r$  — расстояние от центра кластера до атомной позиции, в которую помещается атом. Используемый вид зависимости вероятностей  $p_{\text{Pt}}(r)$  и  $p_{\text{Cu}}(r)$  не является исключительным для построения кластерной модели биметаллической наночастицы, однако был выбран в силу специфики поведения функции  $\text{th}(x)$ , позволяющей путем выбора параметров  $A, B, C, D$  строить атомные кластеры биметаллических наночастиц с различным характером распределения компонентов. Так, наночастицам со структурой однородного твердого раствора соответствуют значения  $B = 0, p_{\text{Pt}}(r) = A = \text{const}$ ; наночастицам с тенденцией к сегрегации определенного типа атомов на поверхности — значения  $C \ll 1, p_{\text{Pt}}(r) \sim A + BC(r - D)$ ; core-shell наночастицам с переходным слоем — значения  $C \sim 1$ ; core-shell наночастицам с четкой границей между ядром и оболочкой — значения  $C \gg 1$ .

По известным значениям координат атомных позиций в кластере, полностью заполненном атомами Pt и Cu, нетрудно определить средние значения парциальных координационных чисел для каждого типа атомов. Это позволяет подобрать значения параметров функции  $p_{\text{Pt}}(r)$  таким образом, чтобы построенный на ее основе атомный кластер наилучшим образом удовлетворял полученным из EXAFS-спектров значениям парциальных координационных чисел или их комбинациям, а также компонентному составу, определенному по данным РФА. Следует, однако, отметить, что атомный кластер определенного размера может выступать только в качестве модели „средней“ наночастицы, поскольку в реальности EXAFS-сигнал, а следовательно, и определяемые по нему значения структурных параметров являются усредненными: 1) по наночастицам различного размера; 2) по наночастицам различного состава (с различным соотношением компонентов, включая случаи полного отсутствия одного из компонентов в наночастице).

Срезы атомных кластеров, моделирующих наночастицы PtCu, входящие в состав материалов PtCu\_sim/C, PtCu\_sim-at/C, PtCu\_seq/C и PtCu\_seq-at/C, удовлетворяющих в пределах 5% отклонений значениям  $N_{\text{Pt-Pt}}, N_{\text{Pt-Cu}}$  и отношению  $N_{\text{Cu-Cu}}/N_{\text{Cu-Pt}}$ , а также компонентному составу, определенному по данным РФА, представлены на рис. 5, 6. Диаметр кластеров соответствует среднему значению размера наночастиц, полученному по данным ТЕМ, и равен 8 nm.

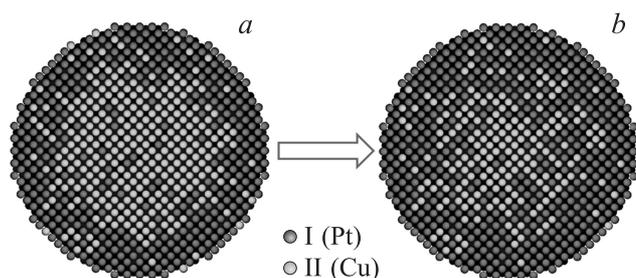


**Рис. 5.** Срезы атомных кластеров, моделирующих биметаллические наночастицы PtCu\_sim, входящих в состав электрокатализаторов: PtCu\_sim/C (a) и PtCu\_sim-at/C (b) после двух месяцев с момента приготовления. I — атомы Pt, II — атомы Cu.

Из рис. 5, a видно, что внутренняя область кластера, моделирующего наночастицы PtCu\_sim, представляет собой однородный твердый раствор с малым относительным содержанием меди, в то время как значительная доля атомов Cu содержится в тонком приповерхностном слое. Наблюдаемая сегрегация атомов Cu на поверхность модельной наночастицы может быть объяснена присутствием в материале PtCu\_sim/C заметного количества атомов меди, не входящих в состав биметаллических наночастиц и приводящих к занижению числа  $N_{\text{Cu-Pt}}$  вместе с одновременным завышением  $N_{\text{Cu-Cu}}$  по сравнению с их „истинными“ средними значениями в имеющихся биметаллических наночастицах. Такие изменения парциальных координационных чисел выражаются в стремлении атомов Cu занять в эффективной кластерной модели позиции в приповерхностном слое.

В то же время в поверхностном слое наночастиц PtCu\_sim-at (рис. 5, b), полученных в результате кислотной обработки материала PtCu\_sim/C, напротив, практически не содержится атомов Cu. Поверхность таких наночастиц представляет собой довольно тонкую оболочку из атомов Pt. При этом внутренняя область наночастиц после кислотной обработки по структуре не отличается от внутренней области наночастиц до кислотной обработки и представляет собой однородный твердый раствор с малым относительным содержанием меди.

Как следует из рис. 6, кластеры, моделирующие наночастицы, входящие в состав материалов PtCu\_seq/C и PtCu\_seq-at/C, представляют собой частицы со структурой core-shell, ядра которых состоят в основном из атомов Cu с небольшой примесью атомов Pt, а оболочки — в основном из атомов Pt. Наличие некоторого количества атомов Pt в преимущественно медном ядре при последовательном осаждении компонентов может быть обусловлено, с одной стороны, добавлением небольшого количества атомов Pt при формировании медных ядер на первом этапе синтеза и, с другой стороны, процессами взаимодиффузии атомов Pt и Cu как во время синтеза [18], так и при последующем длительном хранении материалов. Последнее требует отдельного исследования, так как вопрос о стабильности



**Рис. 6.** Срезы атомных кластеров, моделирующих биметаллические наночастицы PtCu<sub>seq</sub>, входящих в состав электрокатализаторов: PtCu<sub>seq</sub>/C (a) и PtCu<sub>seq-at</sub>/C (b) после двух месяцев с момента приготовления. I — атомы Pt, II — атомы Cu.

core-shell наночастиц, как в условиях их хранения, так и в процессе эксплуатации, является критичным для выбора типа металла, из которого формируются ядра.

Наличие однокомпонентных платиновых наночастиц в материалах PtCu<sub>seq</sub>/C и PtCu<sub>seq-at</sub>/C наряду с core-shell наночастицами очевидным образом приводит к завышению парциального координационного числа  $N_{Pt-Pt}$  и занижению  $N_{Pt-Cu}$  по сравнению с их „истинными“ средними значениями в наночастицах. В результате получаемая модель биметаллической наночастицы PtCu, отвечающая таким значениям  $N_{Pt-Pt}$  и  $N_{Pt-Cu}$ , будет отличаться от „истинной“ средней core-shell наночастицы, несколько увеличенной толщиной платиновой оболочки. Такое увеличение, однако, не меняет сделанных качественных выводов о наличии платиновой оболочки в наночастицах PtCu, входящих в состав материалов PtCu<sub>seq</sub>/C и PtCu<sub>seq-at</sub>/C.

#### 4. Заключение

Методами одновременного и последовательного восстановления ионов Cu и Pt в углеродной суспензии, приготовленной на основе водно-этиленгликолевого раствора, синтезированы материалы PtCu<sub>sim</sub>/C и PtCu<sub>seq</sub>/C с различным характером распределения компонентов в биметаллических наночастицах PtCu, входящих в их состав.

Использованная методика обработки EXAFS-спектров позволила получить устойчивые и достоверные значения параметров локальной атомной структуры в окружении атомов Pt и Cu (парциальные координационные числа, межатомные расстояния, параметры Дебая-Валлера) в условиях сильных корреляций между рядом параметров.

Анализ изменений Фурье-образов экспериментальных EXAFS-спектров Pt и Cu, а также значений структурных параметров, полученных в результате их фитинга до и после кислотной обработки материалов, позволил установить зависимость атомного строения наночастиц PtCu от условий синтеза и степень влияния постобработки:

— при одновременном осаждении металлов на углеродную подложку в растворе, содержащем смесь

прекурсоров, образуются биметаллические наночастицы PtCu<sub>sim</sub> со структурой твердого раствора и оксид меди, не входящий в состав биметаллических наночастиц;

— в результате кислотной обработки материала PtCu<sub>sim</sub>/C из образца удаляются оксид меди и поверхностные атомы меди из биметаллических наночастиц, что приводит к образованию тонкой платиновой оболочки у последних;

— при последовательном осаждении компонентов, когда на первом этапе восстанавливаются ионы меди, а образовавшиеся медные наночастицы затем используются в качестве ядер для адсорбции платины при ее восстановлении, приповерхностный слой получаемых биметаллических наночастиц PtCu<sub>seq</sub> состоит преимущественно из атомов платины;

— в результате кислотной обработки материала PtCu<sub>seq</sub>/C из него удаляются наночастицы меди с недостоенной платиновой оболочкой.

Предложена методика визуализации атомного строения синтезируемых биметаллических наночастиц в приближении их сферической формы, позволяющая в рамках кластерного подхода получать характер распределения компонентов по объему „усредненной“ наночастицы в соответствии с ее компонентным составом и параметрами локальной атомной структуры, определенными из EXAFS. С помощью такой методики получена визуализация распределения компонентов в наночастицах PtCu, синтезированных используемыми методами и подвергнутых исследованию спустя два месяца после их приготовления.

Авторы выражают благодарность Н.Ю. Табачковой за помощь в выполнении ТЕМ-исследований.

#### Список литературы

- [1] E. Antolini, R.R. Passos, E.A. Ticianelli. *Electrochim. Acta* **48**, 263 (2002).
- [2] M.K. Min, J.H. Cho, K.W. Cho, H. Kim. *Electrochim. Acta* **45**, 4211 (2000).
- [3] L. Xiong, A.M. Kannan, A. Manthiram. *Electrochem. Commun.* **4**, 898 (2002).
- [4] J.R.C. Salgado, E. Antolini, E.R. Gonzalez. *J. Power Sources* **141**, 13 (2005).
- [5] А.Б. Ярославцев, Ю.А. Добровольский, Н.С. Шаглаева, Л.А. Фролова, Е.В. Герасимова, Е.А. Сангинов. *Успехи химии* **81**, 191 (2012).
- [6] М.Р. Тарасевич. *Альтернативная энергетика и экология* **85**, 135 (2010).
- [7] L. Xiong, A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A697 (2005).
- [8] E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez. *J. Power Sources* **160**, 957 (2006).
- [9] D. Dobos. *Electrochemical data : a handbook for electrochemists in industry and universities*. Elsevier Scientific Pub. Co, Amsterdam, N.Y. (1975), 339 p.
- [10] K.R. Narikumar, S. Ghosh, C.N.R. Rao. *J. Phys. Chem. A* **101**, 536 (1997).

- [11] J.-J. Wang, Y.-T. Liu, I.L. Chen, Y.-W. Yang, T.-K. Yeh, C.H. Lee, C.-C. Hu, T.-C. Wen, T.-Y. Chen, T.-L. Lin. *J. Phys. Chem. C* **118**, 2253 (2014).
- [12] T.T. Zhao, R. Lin, L. Zhang, C.H. Cao, J.X. Ma. *Acta Phys. Chim. Sinica* **29**, 1745 (2013).
- [13] D.L. Wang, H.L.L. Xin, R. Hovden, H.S. Wang, Y.C. Yu, D.A. Muller, F.J. DiSalvo, H.D. Abruna. *Nature Mater.* **12**, 81 (2013).
- [14] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria. *Chem. Rev.* **112**, 2373 (2012).
- [15] H. Zhu, X. Li, F. Wang. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 9151 (2011).
- [16] S. Wojtysiak, J. Solla-Gullón, P. Dłużewski, A. Kudelski. *Colloids Surf. A* **441**, 178 (2014).
- [17] Т.А. Ластовина, В.Е. Гутерман, С.С. Манохин. *Альтернативная энергетика и экология* **9**, 11 (2011).
- [18] M. Ammam, E.B. Easton. *J. Power Sources* **222**, 79 (2013).
- [19] S.V. Belenov, N.Y. Tabachkova, V.A. Volochaev, V.E. Guter- man. *Conf. Proc. Krasnodar* (2015). P. 53–54.
- [20] Z. Peng, H. Yang. *Nano Today* **4**, 143 (2009).
- [21] N. Travitsky, T. Rippenbein, D. Golodnitsky, Y. Rosenberg, L. Burshtein, E. Peled. *J. Power Sources* **161**, 782 (2006).
- [22] C. Wang, M. Chi, D. Li, D. Strmcnik, D. van der Vliet, G. Wang, V. Komanicky, K.-C. Chang, A.P. Paulikas, D. Trip- kovic, J. Pearson, K.L. More, N.M. Markovic, V.R. Stamen- kovic. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14396 (2011).
- [23] V.V. Pryadchenko, V.V. Srabionyan, E.B. Mikheykina, L.A. Avakyan, V.Y. Murzin, Y.V. Zubavichus, I. Zizak, V.E. Guter- man, L.A. Bugaev. *J. Phys. Chem. C* **119**, 3217 (2015).
- [24] В.Е. Гутерман, С.В. Беленов, А.В. Гутерман, Е.Б. Пахомо- ва. Патент РФ № 2008113690/04 от 07.04.2008.
- [25] D.C. Koningsberger, B.L. Mojet, G.E. van Dorssen, D.E. Ramaker. *Top. Catal.* **10**, 143 (2000).
- [26] D.C. Koningsberger, R. Prins. *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. Wiley, N.Y. (1988), 688 p.
- [27] M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J.J. Rehr, E.A. Stern, Y. Yacoby. *Physica B* **208–209**, 154 (1995).
- [28] V.V. Srabionyan, A.L. Bugaev, V.V. Pryadchenko, A.V. Makhi- boroda, E.B. Rusakova, L.A. Avakyan, R. Schneider, M. Dubiel, L.A. Bugaev. *J. Non Cryst. Solids* **382**, 24 (2013).
- [29] V.V. Srabionyan, A.L. Bugaev, V.V. Pryadchenko, L.A. Ava- kyan, J.A. van Bokhoven, L.A. Bugaev. *J. Phys. Chem. Solids* **75**, 470 (2014).
- [30] M. Newville. *J. Synchrotron Radiation* **8**, 322 (2001).
- [31] B. Ravel, M. Newville. *J. Synchrotron Radiation* **12**, 537 (2005).
- [32] C. Kittel, P. McEuen. *Introduction to solid state physics*. Wiley, N.Y. (2005). 704 p.
- [33] В.В. Прыдченко, А.Д. Галустов, В.В. Срабионян, Л.А. Бу- гаев. *Оптика и спектроскопия* **117**, 199 (2014).
- [34] A.V. Poiarkova, J.J. Rehr. *Phys. Rev. B* **59**, 948 (1999).
- [35] J. Woltersdorf, A.S. Nepijko, E. Pippel. *Surf. Sci.* **106**, 64 (1981).
- [36] W.H. Qi, M.P. Wang, Y.C. Su. *J. Mater. Sci. Lett.* **21**, 877 (2002).
- [37] R. Lamber, S. Wetjen, N.I. Jaeger. *Phys. Rev. B* **51**, 10968 (1995).