

АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА N-ГРАФЕН

© 2024 г. К. А. Бокай^{1,*}, О. Ю. Вилков¹, Д. Ю. Усачев¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: k.bokai@spbu.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Проведено исследование адсорбции и диссоциации молекулярного кислорода на поверхности эпитаксиальной системы N-графен/Au/Ni(111) с высоким кристаллическим качеством N-графена. Данная система сформирована таким образом, что азотные примеси в ней представлены исключительно графитовой и пиридиновой конфигурациями в равных концентрациях. При помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и расчетов в рамках теории функционала плотности определена взаимосвязь между химическим сдвигом N 1s основного уровня, наблюдаемым после адсорбции молекулярного кислорода, и атомным положением отдельных атомов кислорода после диссоциации молекул.

DOI: 10.31857/S0023476124010182, EDN: sizaqs

ВВЕДЕНИЕ

Многие десятилетия ведутся работы по увеличению эффективности существующих и поиску новых катализаторов для реакции восстановления кислорода в электрохимических топливных элементах [1, 2]. На данный момент материалы на основе платины получили наибольшее распространение [3], однако их высокая стоимость заставляет искать альтернативные варианты. Например, большое внимание уделяется углеродным наноматериалам, в частности графену [2, 4]. Хотя в чистом виде графен химически инертен, его каталитическую активность можно повысить за счет легирования примесными атомами [5–7], среди которых особый интерес представляет азот [8–12].

Азотные центры, встраиваясь в графеновую матрицу, формируют различные конфигурации межатомных связей со своим окружением [13–15]. Эпитаксиальный N-графен, выращенный на никелевой подложке методом химического газозольного осаждения, характеризуется преимущественно графитовой и пиридиновой конфигурациями примесей [13, 16]. В графитовой форме азот непосредственно замещает атом углерода, не создавая дефект в решетке; при этом избыточный валентный электрон примеси вносит вклад в π -подсистему графена. Таким образом, данная конфигурация примесного центра приводит к допированию n -типа [17, 18] и значительно понижает энергетический барьер для диссоциации молекул кислорода

[19, 20]. В случае пиридиновой конфигурации атом азота связан лишь с двумя соседями, а два валентных электрона, не задействованных в формировании связей, образуют неподеленную пару, локализованную на примесном центре. Наличие углеродной вакансии по соседству с пиридиновым азотом проявляется в виде слабого эффекта допирования p -типа [18, 21] и также должно способствовать адсорбции и диссоциации молекулярного кислорода [12, 22].

Диссоциация молекул кислорода является первым этапом реакции восстановления и лежит в основе определения каталитической активности различных примесных центров. Теоретические исследования показывают, что графитовый азот понижает энергетический барьер диссоциации молекулярного кислорода эффективнее, чем пиридиновый [19, 23, 24]. Однако нет единого мнения касательно наиболее вероятных позиций адсорбции, которые занимают атомы кислорода после диссоциации молекул вблизи примесных центров [20, 23–25]. Кроме того, экспериментальные исследования, направленные на выявление наиболее активных центров реакции, также дают противоречивые результаты. Согласно одной части работ наиболее активными центрами выступают атомы углерода вблизи графитовых примесей [6, 25–30]. Другая часть исследований указывает на лидирующую роль атомов углерода по соседству с пиридиновым азотом [31–37]. Причина разногласий

может быть связана с обилием дефектов в изучаемых образцах и/или одновременным присутствием множества различных конфигураций азотных примесей. Влияние данных аспектов можно минимизировать выбором подходящей системы для исследований такого рода.

В настоящей работе адсорбция молекулярного кислорода изучается на поверхности N-графен/Au/Ni(111). Эпитаксиальный рост N-графена на поверхности Ni(111) обеспечивает получение графенового слоя высокого кристаллического качества [38]. Исследуемая система благодаря особенностям синтеза содержит лишь графитовые и пиридиновые азотные примеси, а их относительное количество можно варьировать при помощи прогрева образца в вакууме [13, 39].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальная часть. Подготовку образцов и измерения проводили в сверхвысоковакуумных камерах при базовом давлении 2×10^{-10} мбар. В качестве подложки для синтеза N-графена использовали пленку Ni(111) толщиной ~15 нм, сформированную на чистой поверхности монокристалла W(110). Толщину пленки и скорость осаждения контролировали с помощью кварцевых микровесов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Четкие рефлексy, упорядоченные в характерную гексагональную картину дифракции медленных электронов (ДМЭ), свидетельствовали о высоком кристаллическом качестве полученной пленки Ni(111).

Синтез N-графена на поверхности Ni(111)/W(110) проводили *in situ* методом химического газозофазного осаждения из молекул *s*-триазина ($C_3N_3H_3$) (CAS#290–87–9, Sigma-Aldrich) [13, 39]. В ходе синтеза подложку нагревали до температуры 615°C, затем в вакуумную камеру поступал прекурсор с парциальным давлением 1×10^{-6} мбар. При таких условиях образец выдерживали ~25 мин, далее подача прекурсора прекращалась, и образец охлаждался. На поверхность свежеприготовленной системы N-графен/Ni(111) при комнатной температуре осаждалась пленка золота толщиной 3 Å в соответствии с показаниями кварцевых микровесов. Затем образец отжигали при 440°C в течение 4 мин, чтобы золото проникло (интеркалировалось) под слой N-графена. Для увеличения концентрации азота в графитовой конфигурации за счет пиридиновых центров применяли так называемую процедуру конверсии [13, 38, 39] – образец отжигали в вакууме при 565°C в течение 90 мин. При экспозиции образца в атмосфере молекулярного кислорода температура образца поддерживалась равной 200°C, а давление кислорода – на уровне 1×10^{-5} мбар. Время экспозиций составляло 30 мин. Как показал эксперимент, нагрев образца

позволяет значительно ускорить воздействие кислорода, не вызывая заметного травления образца или проникновения кислорода под слой N-графена. Для удаления адсорбированного кислорода образец отжигали в вакууме при 500°C в течение 30 мин. Контроль температуры осуществляли при помощи пирометра Keller Cella Temp PA 20 AF 2/C.

Синтез, измерения РФЭС и ДМЭ проведены на Российско-Германском канале центра синхротронного излучения BESSY II (г. Берлин, Германия). Спектры РФЭС измеряли с помощью анализатора энергии электронов Specs Phoibos 150. Представленные в работе спектры C 1s и N 1s остоных уровней измерены при энергии фотонов 510 эВ, а O 1s – при 630 эВ. Калибровку энергетического положения линий в спектрах РФЭС осуществляли по уровню золота Au 4f_{7/2}, энергия связи которого принималась равной 84.0 эВ.

Теоретические расчеты. Расчеты в рамках теории функционала плотности (ТФП) проводили в приближении начального состояния без учета спиновой поляризации и спин-орбитального взаимодействия. Для описания обменно-корреляционного потенциала использовали приближение обобщенного градиента версии Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [40], реализованное в программном коде FPLO-18.00-52 [41]. При моделировании монослоя N-графена использовали суперячейку размером $4\sqrt{3} \times 4$ и вакуумным промежутком 12 Å. Постоянная решетки графена была принята равной 2.4946 Å как соответствующая минимуму полной энергии структуры. Концентрация азота в ячейке составляла ~1.6 ат. %. Для разбиения зоны Бриллюэна использовали *k*-сетку размером $4 \times 4 \times 1$. Оптимальные атомные позиции подбирали в ходе минимизации сил, действующих на все атомы в ячейке, с точностью до 1×10^{-2} эВ/Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На каждом этапе подготовки системы N-графен/Au/Ni(111) методом РФЭС проводили элементный и химический анализ ее состава. На рис. 1 представлены данные об электронной структуре 1s остоных уровней азота и углерода. В свежеприготовленной системе N-графен/Ni(111) хорошо различимы четыре химических состояния азота, что видно из разложения спектра по компонентам на рис. 1а. Компонента $N_{\text{гp}}$ с энергией связи 400.4 эВ соответствует атомам азота в графитовой форме [13, 42]. Перенос части электронной плотности избыточного валентного электрона азота в зону проводимости графена уменьшает экранирование ядерного потенциала, что обуславливает наибольшее значение энергии связи. Компонента $N_{\text{ат}}$, обладающая наименьшей энергией связи 397.2 эВ, относится к атомарному азоту вне графенового слоя, например к азоту, растворенному в никелевой

подложке [43]. Две оставшиеся компоненты при энергиях связи 399.1 и 398.5 эВ соответствуют атомам азота в пиридиновой форме [13, 42, 44]. Различие в энергии связи пиридиновых примесей можно объяснить их неэквивалентным окружением при наличии дефектов на поверхности Ni(111). Например, отсутствие атома Ni в одном из узлов решетки верхнего слоя приводит к понижению над такой вакансией энергии связи 1s-уровня в атоме азота [42]. Основная часть спектра C 1s хорошо описывается широким асимметричным пиком с энергией связи 285.0 эВ [13, 45]. В спектре также можно выделить слабоинтенсивную компоненту $C_{\text{деф}}$ с энергией связи 283.5 эВ, соответствующую карбидам никеля [45, 46]. Относительная концентрация примесей азота в графене составляет ~1.3 ат. %.

Далее в пространство между N-графеном и никелем проведено внедрение (интеркаляция) золота, что позволяет наиболее эффективно ослабить взаимодействие между N-графеном и металлом и получить хорошую модель квазисвободного графенового слоя [39]. Основным идентификатором нарушения ковалентной связи графен–никель служит уменьшение энергии связи C 1s основного уровня на 0.6 эВ, наблюдаемое на рис. 1б. При этом заметно изменяется и компонентный состав N 1s-спектра. В результате интеркаляции буферного слоя золота теряется информация о неэквивалентности окружения атомов N-графена по отношению к никелю. Это приводит к тому, что два наблюдавшихся пика от пиридиновых атомов сливаются в один, смещенный в сторону меньших энергий связи до 398.4 эВ [42]. Компонента $N_{\text{гр}}$, напротив, смещается в область большей энергии до значения 400.6 эВ.

Чтобы сбалансировать количество пиридиновых и графитовых азотных примесей, был проведен продолжительный отжиг образца в вакууме [13]. В ходе данной процедуры атомы углерода, растворенные в подложке при синтезе, могут диффундировать к поверхности и встраиваться в вакансии вблизи пиридиновых атомов азота, приводя к образованию новых графитовых центров. Из соответствующих спектров, представленных на рис. 1в, установлено, что доля графитового азота в результате процедуры конверсии возросла до 45%, однако общее количество азотных примесей снизилось до 1.1 ат. %. Рост числа графитовых примесей также приводит к дальнейшему сдвигу энергетического положения пика $N_{\text{гр}}$ до значения 401.3 эВ. При этом химическое состояние углеродных атомов практически не меняется.

После экспозиции подготовленного образца в атмосфере чистого молекулярного кислорода изменения в химическом состоянии атомов ярко проявляются в спектрах N 1s основного уровня (рис. 2). В то время как интенсивность компоненты $N_{\text{пир}}$ практически не изменяется, интенсивность пика $N_{\text{гр}}$ перераспределяется в пользу новой

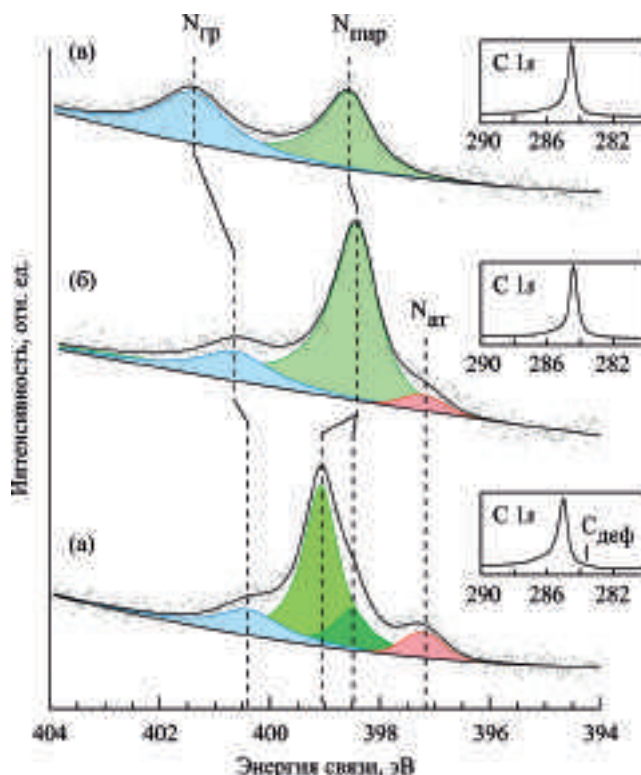


Рис. 1. Спектры РФЭС основного уровня N 1s для свежеприготовленного образца N-графен/Ni(111) (а), после интеркаляции золота (б) и после процедуры конверсии (в). На рисунке дополнительно представлены спектры основного уровня C 1s, соответствующие отдельным этапам эксперимента.

компоненты $N_{\text{кисл}}$ с энергией связи 399.8 эВ. Аналогичные изменения спектрального состава наблюдались в [25], где адсорбция и диссоциация молекулярного кислорода изучались на основе системы N-графен/Ir(111), имеющей в изначальных спектрах значительный вклад (до 25%) пиррольного азота с энергетической позицией (400 эВ), близкой к положению новой компоненты. Полученные спектры ясно указывают, что атомы кислорода главным образом изменяют химическое окружение графитовых примесей азота. Это позволяет сделать вывод, что атомы азота в графитовой форме играют более значимую роль в диссоциации молекулярного кислорода, чем пиридиновые центры.

После воздействия кислорода появляется сигнал и в области O 1s основного уровня (вставка на рис. 2), который можно описать двумя компонентами при энергиях связи 530.6 эВ (пик O_A) и 532.7 эВ (пик O_B). В соответствии с результатами исследований системы N-графен/Ir(111) наиболее интенсивную компоненту O_A можно отнести к оксидным группам [25]. Отметим, что близость атомов кислорода к графитовому азоту приводит к существенному химическому сдвигу O 1s основного

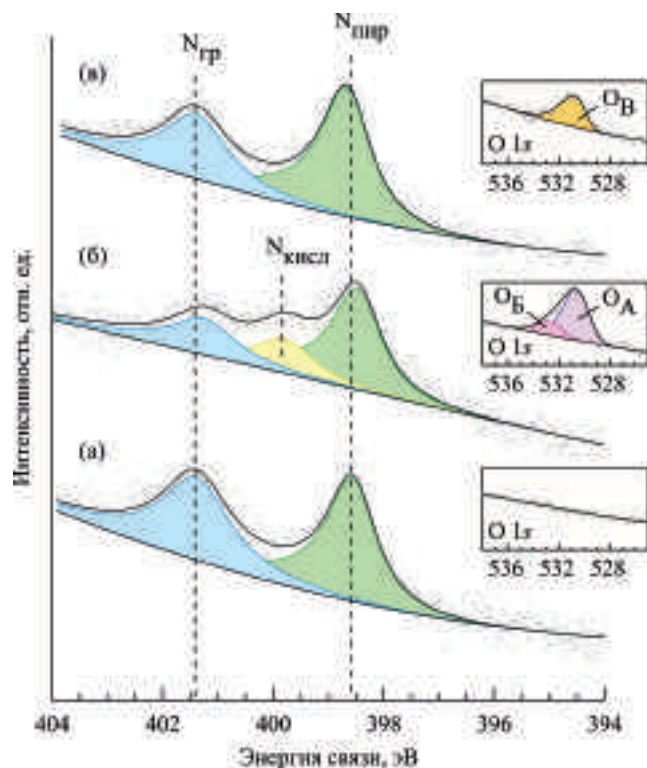


Рис. 2. Спектры РФЭС основного уровня N 1s для образца N-графен/Au/Ni(111) после конверсии (а), после адсорбции молекулярного кислорода (б) и после отжига в вакууме (в). На рисунке дополнительно представлены спектры основного уровня O 1s, соответствующие отдельным этапам эксперимента.

уровня от его положения при адсорбции кислорода на чистый графен (531.1 эВ) [25, 47, 48]. Энергия второй компоненты указывает на присутствие карбонильных и эфирных групп, образование которых наблюдалось на дефектах в чистом графене [47, 49]. Отметим, что слабый вклад в компоненты O_A и O_B могут давать и другие кислородные группы. В литературе можно встретить множество вариантов компонентного разложения кислородных спектров и их описания. Например, компоненты с аналогичными энергиями связи описываются в работах, посвященных оксиду графена. В них пик O_A , как правило, относят к хинонам, а пик O_B — к атомам кислорода, образующим одинарные C—O-связи (в частности, гидроксильные и эпоксидные группы) [50–52]. Надежно идентифицировать кислород-углеродные группы обычно помогает наблюдение химических сдвигов в спектре C 1s со стороны больших энергий связи [53]. Однако в рассматриваемом случае однозначная идентификация соответствующих компонент невозможна из-за их малой интенсивности и близости к высокоинтенсивному асимметричному пику. Ввиду

малой надежности анализ соответствующих компонент в настоящей работе не проводили.

Последующий прогрев образца при температуре 500°C в вакууме приводит к десорбции кислорода вблизи примесных центров, что следует из спектра N 1s. Компонента $N_{\text{кисл}}$ полностью пропадает, а пик $N_{\text{гр}}$ восстанавливает свою интенсивность. Тем не менее прогрев не позволяет удалить весь кислород, и в спектре O 1s можно наблюдать пик O_B с энергией связи 530.8 эВ. Известно, что полная десорбция кислородных адсорбатов происходит и при более низких температурах [54, 55], поэтому оставшаяся кислородная компонента наиболее вероятно указывает на наличие некоторых термически устойчивых соединений. Например, остаточные атомы кислорода могут оказаться под графеном в области никелевых вакансий в результате хемосорбции либо в составе связанных с никелем OH-групп [56]. Обеим конфигурациям соответствует спектральный сигнал в области от 530.8 до 531.2 эВ [57]. В рассматриваемой системе доступ кислорода к никелю возможен на дефектных участках образца, не покрытых графеном. Такое поведение наблюдалось и ранее при работе со схожей системой графен/Co [58, 59]. О наличии таких участков свидетельствует пик $C_{\text{деф}}$, присутствующий в спектре C 1s свежеприготовленного образца (рис. 1а). Также отметим, что общее количество азотных примесей после цикла адсорбции/десорбции кислорода незначительно снизилось и составило ~1.0 ат. %.

Остановимся подробнее на природе спектральной компоненты $N_{\text{кисл}}$, обусловленной наличием на поверхности N-графена адсорбированного атомарного кислорода. На рис. 3 представлены результаты расчетов в рамках ТФП и химические сдвиги N 1s основного уровня, определенные для наиболее вероятных позиций адсорбции. Поскольку данные РФЭС указывают на то, что именно графитовые примеси способствуют адсорбции кислорода в наибольшей степени, ограничились исключительно их рассмотрением. Кроме того, согласно опубликованным теоретическим работам наиболее вероятными равновесными положениями атомов кислорода после адсорбции и диссоциации молекул являются позиции, представленные на рис. 3а [19, 20, 23, 24] и 3б [23, 25]. Значения химических сдвигов относительно расчетного положения пика $N_{\text{гр}}$ для ячейки без кислорода обозначены пунктирными линиями на рис. 3в. Величина химического сдвига в случае структуры (а) составила 3.14 эВ, а в случае структуры (б) — 0.98 эВ, тогда как значение, определенное из разложения экспериментального спектра на компоненты, составляет ~1.45 эВ. Несмотря на то что ни одна из структур не дает идеального согласия и экспериментально наблюдаемый пик попадает между двумя расчетными, его положение все же значительно ближе к энергии связи, соответствующей структуре (б). Отметим, что позиции

атомов кислорода достаточно мало различаются в двух моделях, и можно ожидать сильного влияния на равновесное положение адатомов со стороны подложки, не учтенной в расчете. Вероятно, в реальной системе атомы кислорода оказываются в некоторых промежуточных позициях, близких к структуре (б), но с небольшим смещением в сторону структуры (а), приводящим к промежуточному химическому сдвигу остоного уровня N 1s, наблюдающемуся в эксперименте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбция и диссоциация молекулярного кислорода — ключевые процессы в реакциях восстановления на электродах электрохимических источников тока — рассмотрены вблизи примесных центров легированного азотом графена. Исследована эпитаксиальная структура N-графен/Au/Ni(111) с высоким кристаллическим качеством графенового слоя, содержащего примеси азота исключительно в графитовой и пиридиновой конфигурациях. При помощи РФЭС обнаружено, что при экспозиции N-графена в молекулярном кислороде значительные изменения химического состава происходят только вблизи графитовых примесных центров и именно данный тип примесей оказывается более предпочтительным центром адсорбции и диссоциации по сравнению с пиридиновым окружением. Анализ химических сдвигов N 1s остоного уровня в соответствии с расчетами в рамках ТФП позволил определить наиболее вероятные адсорбционные позиции атомов кислорода в области графитового примесного центра.

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 94031444), а также Берлинского центра Гельмгольца по изучению материалов и энергетики в рамках двусторонней программы Российско-Германской лаборатории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shao M., Chang Q., Dodelet J.-P. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 3594.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>
2. Tian X., Lu X.F., Xia B.Y. et al. // Joule. 2020. V. 4. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.12.014>
3. Wu D., Shen X., Pan Y. et al. // ChemNanoMat. 2020. V. 6. P. 32.
<https://doi.org/10.1002/cnma.201900319>
4. Ma R., Lin G., Zhou Y. et al. // npj Comput. Mater. 2019. V. 5. P. 78.
<https://doi.org/10.1038/s41524-019-0210-3>
5. Duan J., Chen S., Jaroniec M. et al. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 5207.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00991>

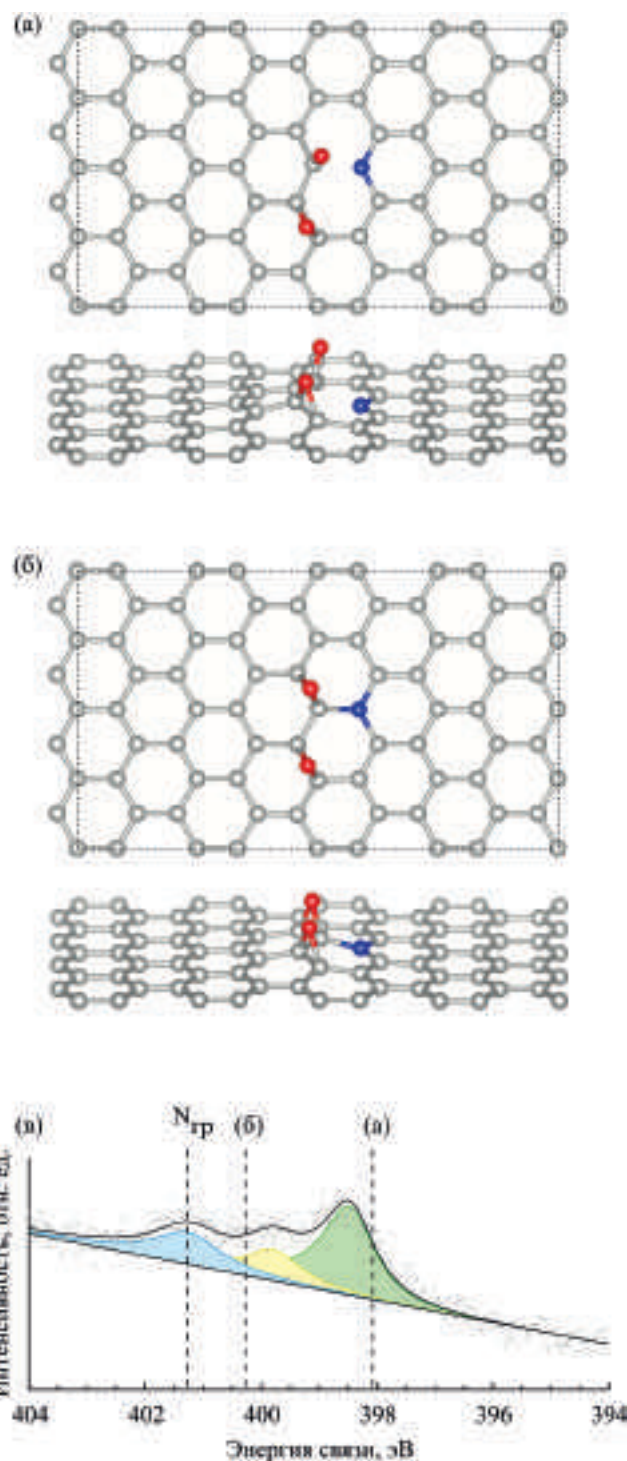


Рис. 3. Оптимизированные ячейки N-графена с графитовым азотом и двумя адсорбированными атомами кислорода. Атомы углерода представлены серым цветом, азота — синим, кислорода — красным. Элементарные ячейки обведены пунктиром — (а, б). Спектр остоного уровня N 1s системы N-графен/Au/Ni(111) после адсорбции молекулярного кислорода, где пунктирными линиями обозначены рассчитанные химические сдвиги (в).

6. Yang H.B., Miao J., Hung S.-F. et al. // *Sci. Adv.* 2016. V. 2. P. e1501122.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1501122>
7. Doronin S.V., Volykhov A.A., Inozemtseva A.I. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 6038.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09668>
8. Zhang L., Xia Z. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 11170.
<https://doi.org/10.1021/jp201991j>
9. Zhang Y., Ge J., Wang L. et al. // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 2771.
<https://doi.org/10.1038/srep02771>
10. Vazquez-Arenas J., Galano A., Lee D.U. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 976.
<https://doi.org/10.1039/C5TA06653K>
11. Ganyecz Á., Kállay M. // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. P. 8551.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11340>
12. Skorupska M., Ilnicka A., Lukaszewicz J.P. // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 23970.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-03403-8>
13. Usachov D. Yu., Vilkov O. Yu., Grüneis A. et al. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 5401.
DOI:10.1021/nl2031037
14. Li X.-F., Lian K.-Y., Liu L. et al. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 23495.
<https://doi.org/10.1038/srep23495>
15. Li B., Zhang S., Cui C. et al. // *Energy Fuels.* 2023. V. 37. P. 902.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03517>
16. Deokar G., Jin J., Schwingenschlögl U. et al. // *npj 2D Mater. Appl.* 2022. V. 6. P. 14.
<https://doi.org/10.1038/s41699-022-00287-8>
17. Casolo S., Martinazzo R., Tantardini G.F. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 3250.
<https://doi.org/10.1021/jp109741s>
18. Schiros T., Nordlund D., Pálová L. et al. // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 4025.
<https://doi.org/10.1021/nl301409h>
19. Ni S., Lia Z., Yang J. // *Nanoscale.* 2012. V. 4. P. 1184.
<https://doi.org/10.1039/C1NR11086A>
20. Yan H.J., Xu B., Shi S.Q. et al. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 104316.
<https://doi.org/10.1063/1.4766919>
21. Jalili S., Vaziri R. // *Mol. Phys.* 2011. V. 109. P. 687.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2010.547523>
22. Lv Q., Wang N., Si W. et al. // *Appl. Catal. B Environ.* 2020. V. 261. P. 118234.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118234>
23. Srivastava D., Susi T., Borghei M. et al. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 15225.
<https://doi.org/10.1039/c3ra47784c>
24. Yang M., Wang L., Li M. et al. // *AIP Adv.* 2015. V. 5. P. 067136.
<https://doi.org/10.1063/1.4922841>
25. Scardamaglia M., Susi T., Struzzi C. et al. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 7960.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-08651-1>
26. Niwa H., Horiba K., Harada Y. et al. // *J. Power Sources.* 2009. V. 187. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.064>
27. Lai L., Potts J.R., Zhan D. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 7936.
<https://doi.org/10.1039/C2EE21802J>
28. Zhang C., Hao R., Liao H. et al. // *Nano Energy.* 2013. V. 2. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.07.021>
29. Wang N., Lu B., Li L. et al. // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 6827.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00338>
30. Haque E., Zavabeti A., Uddin N. et al. // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. P. 1384.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03354>
31. Kundu S., Nagaiah T.C., Xia W. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 14302.
<https://doi.org/10.1021/jp811320d>
32. Rao C.V., Cabrera C.R., Ishikawa Y. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. P. 2622.
<https://doi.org/10.1021/jz100971v>
33. Xing T., Zheng Y., Li L.H. et al. // *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 6856.
<https://doi.org/10.1021/nn501506p>
34. Guo D., Shibuya R., Akiba C. et al. // *Science.* 2016. V. 351. P. 361.
<https://doi.org/10.1126/science.aad0832>
35. Li L., Dai P., Gu X. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 789.
<https://doi.org/10.1039/C6TA08016B>
36. Wang T., Chen Z.-X., Chen Y.-G. et al. // *ACS Energy Lett.* 2018. V. 3. P. 986.
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b00258>
37. Jain D., Zhang Q., Hightower J. et al. // *Chem-CatChem.* 2019. V. 11. P. 5945.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201901883>
38. Usachov D. Yu., Fedorov A.V., Vilkov O. Yu. et al. // *Phys. Solid State.* 2013. V. 55. P. 1325.
<https://doi.org/10.1134/S1063783413060310>
39. Usachov D. Yu., Fedorov A., Vilkov O. Yu. et al. // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 4982.
<https://doi.org/10.1021/nl501389h>
40. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1396.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
41. Koepf K., Eschrig H. // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 1743.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1743>
42. Vilkov O. Yu., Tarasov A.V., Bokai K.A. et al. // *Carbon.* 2021. V. 183. P. 711.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.038>

43. Zhao W., Höfert O., Gotterbarm K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 5062.
<https://doi.org/10.1021/jp209927m>
44. Koch R.J., Weser M., Zhao W. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 075401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075401>
45. Grüneis A., Kummer K., Vyalikh D.V. // New J. Phys. 2009. V. 11. P. 073050.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/7/073050>
46. Wie M., Fu Q., Yang Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 13590.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01395>
47. Vinogradov N.A., Schulte K., Ng M.L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 9568.
<https://doi.org/10.1021/jp111962k>
48. Larciprete R., Lacovig P., Gardonio S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 9900.
<https://doi.org/10.1021/jp2098153>
49. Jordan J.L., Kovac C.A., Morar J.F. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 1369.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.1369>
50. Arrigo R., Hävecker M., Wrabetz S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 9616.
<https://doi.org/10.1021/ja910169v>
51. Fan X., Yu C., Yang J. et al. // Carbon. 2014. V. 70. P. 130.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.081>
52. Díez N., Śliwak A., Gryglewicz S. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 81831.
<https://doi.org/10.1039/C5RA14461B>
53. Kapitanova O.O., Kataev E.Y., Usachov D. Yu. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 27915.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07840>
54. Hossain M., Johns J., Bevan K. et al. // Nature Chem. 2012. V. 4. P. 305.
<https://doi.org/10.1038/nchem.1269>
55. Dai Y., Ni S., Li Z. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 405301.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/40/405301>
56. Payne B.P., Biesinger M.C., McIntyre N.S. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena. 2009. V. 175. P. 55.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.07.006>
57. Payne B.P., Biesinger M.C., McIntyre N.S. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena. 2012. V. 185. P. 159.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2012.06.008>
58. Shevelev V.O., Bokai K.A., Makarova A.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 17103.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04830>
59. Bokai K.A., Shevelev V.O., Marchenko D. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 565. P. 150476.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150476>