

DOI: 10.17516/1998-2836-0181

УДК 541.65/.654

Spectroscopic Characteristics of the Methanol Decomposition Intermediates on a Platinum Nanocluster

Svetlana S. Laletina*,
Aleksey M. Shor, Vladimir A. Nasluzov,
Elena A. Ivanova-Shor and Anatoly I. Rubaylo
Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS»
Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 21.05.2020, received in revised form 01.06.2020, accepted 10.06.2020

Abstract. The density functional method was used to study vibrational frequencies of the surface species involved in the reaction of the methanol dehydration via pathway $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{CO}$ on a ideal Pt(111) surface and surface of nanoparticle Pt₇₉. Connection of spectral features with stability and coordination of the adsorbed molecules was discussed. The determined vibrational features enable identification of the main reaction intermediates.

Keywords: DFT method, Pt surface and nanoparticles, methanol, dehydrogenation, intermediates, vibrational frequencies.

Citation: Laletina S.S., Shor A.M., Nasluzov V.A., Ivanova-Shor E.A., Rubaylo A.I. Spectroscopic characteristics of the methanol decomposition intermediates on a platinum nanocluster, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(2), 273-282. DOI: 10.17516/1998-2836-0181

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: shkulepo@rambler.ru

Спектроскопические характеристики интермедиатов разложения метанола на нанокластере платины

С.С. Лалетина, А.М. Шор,
В.А. Наслузов, Е.А. Иванова-Шор, А.И. Рубайло
Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Методом функционала плотности рассчитаны частоты колебаний поверхностных комплексов частиц, образующихся в ходе реакции разложения метанола по маршруту $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{CO}$ на идеальной поверхности Pt(111) и поверхности наночастицы Pt₇₉. Показана связь спектральных характеристик со стабильностью и способом координации частиц на поверхности. Полученные данные позволяют идентифицировать элементарные шаги рассматриваемого реакционного процесса.

Ключевые слова: метод функционала плотности, поверхность и наночастицы Pt, метанол, дегидрирование, интермедиаты, частоты колебаний.

Цитирование: Лалетина, С.С. Спектроскопические характеристики интермедиатов разложения метанола на нанокластере платины / С.С. Лалетина, А.М. Шор, В.А. Наслузов, Е.А. Иванова-Шор, А.И. Рубайло // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(2). С. 273-282. DOI: 10.17516/1998-2836-0181

Введение

Изучение гетерогенных каталитических реакций методами колебательной спектроскопии затруднено из-за сложности идентификации промежуточных поверхностных форм, обусловленной их нестабильностью и коротким временем жизни. Дополнительные проблемы при интерпретации колебательных спектров вызывает наличие примесей, а также нерегулярная структура поверхности катализаторов. Значительную помощь в расшифровке спектральных данных могут оказать теоретические методы. В частности, это относится к реакции дегидрирования метанола на платиновых катализаторах – одному из способов получения H₂ и CO, проходящей в основном через образование кислородсодержащих частиц CH_xO [1]. Разложение и окисление метанола на чистой и обогащенной кислородом поверхности Pt(111) ранее изучалось методами спектроскопии высокого разрешения характеристических потерь энергии электронов *HREELS* и температурно-программируемой десорбции *TPD* [2-4], инфракрасной отражательно-адсорбционной спектроскопии *IRAS* [5, 6], рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии *XPS* [7], ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, *UPS*, дифракции медленных электронов *LEED* и оже-спектроскопии (*AES*) [8]. В ходе исследований на регулярной поверхности Pt(111) зарегистрированы молекулярно адсорбированные CO и метанол (CH₃OH) [4]. Следы метокси (CH₃O) и формильных групп (CHO) обнаруживаются только на предварительно окисленной

поверхности Pt(111)-2x2(O) [5, 9, 10]. Ранее были выполнены теоретические исследования разложения метанола на поверхности Pt(111) [11-13]. Были рассчитаны частоты колебаний интермедиатов дегидрирования метанола [14], а также метанола и формальдегида [15].

Известно, что структура поверхности катализатора значительно влияет на его активность. В частности, было показано, что при окислении метанола на дефектной поверхности платины (111) наблюдается более высокая селективность образования CO [7]. Тем не менее прохождение реакции на таких поверхностях ввиду их сложности исследовалось мало [16, 17]. Для описания дефектной поверхности представляют интерес небольшие наночастицы (НЧ), ограниченные гранями {111} и {100} [18]. Для учета эффектов наноструктурирования поверхности реакция дегидрирования метанола моделировалась на нанокластерах Pt₇₉ [19, 20]. Было показано, что адсорбция на вершинах и ребрах нанокластера на 20-70 кДж/моль более предпочтительна, чем на его наногранях {111} или на поверхности Pt(111). Зависимость частот CO колебаний от координации поверхностных атомов Pt исследовалась на примере кластера Pt₈, закрепленного на поверхности CeO₂ [21]. Также исследовались спектральные характеристики CH_x и CH_xO частиц, адсорбированных на различных структурных элементах Pd₇₉ [22].

В данной работе мы моделировали колебательные частоты интермедиатов реакции разложения метанола, идущей на регулярной поверхности платины (111) и нанокластере Pt₇₉. Изучено влияние типа поверхности металла на спектральные свойства адсорбированных частиц и оценена возможность их идентификации в экспериментальных условиях.

Модели и детали расчета настоящей работы соответствуют положениям работы [20]. Гармонические частоты колебаний рассчитаны методом конечных разностей, при задании матрицы Гесса использованы смещения атомов в ±1,5 пм. Энергии адсорбции (E_A) рассчитаны с учетом поправок на энергию нулевых колебаний (ZPE), $\Delta E = \frac{1}{2} \sum_i h^* \nu_i$.

Результаты расчетов и обсуждение

Теоретическое изучение реакционного пути CH₃OH→CH₃O→CH₂O→CHO→CO разложения метанола на идеальной поверхности Pt(111) и нанокластере Pt₇₉ было выполнено ранее в работе [20]. Геометрии энергетически выгодных изомеров для каждого из реакционных интермедиатов даны на рис. 1. Энергии адсорбции и частоты колебаний данных структур приводятся в табл. 1.

Метанол. В соответствии с экспериментальными данными [2, 6] на поверхности Pt(111) молекула CH₃OH привязана к *top*-центру через атом кислорода (рис. 1а) с энергией в -46 кДж/Моль [23]. Рассчитанная энергия адсорбции равна -31 кДж/моль. При адсорбции метанола на вершине кластера Pt₇₉ (центр *top-corner*, рис. 1а) энергия E_A увеличивается (по модулю) до -52 кДж/моль (табл. 1).

Присутствие метанола на поверхности Pt определяется по наличию в спектре полос валентных OH-колебаний. При адсорбции CH₃OH на вершине кластера и *top*-центре поверхности Pt(111) рассчитанные частоты колебаний равны 3694 и 3563 см⁻¹ соответственно. В то же время в экспериментах колебания $\nu(OH)$ наблюдались в интервале частот 3280-3310 см⁻¹ для чистой [2, 4] и покрытой кислородом [2, 5] поверхности Pt(111). Столь низкие частоты объясняются участием OH-групп в водородных связях, возникающих при высоком покрытии поверхности молекулами спирта. При низком покрытии метанолом (0,3 молекулярного слоя (МС)) на по-

Таблица 1. Рассчитанные частоты колебаний (в cm^{-1}) наиболее стабильных комплексов CH_xO , адсорбированных на центрах НЧ Pt_{79} и поверхности $\text{Pt}(111)$. Энергии адсорбции E_A даны в кДж/моль

Table 1. The calculated vibration frequencies (in cm^{-1}) of the most stable CH_xO complexes on sites of Pt_{79} nanoparticle and $\text{Pt}(111)$ surface. Adsorption energies E_A are given in kJ/mol

Адсорбат	Положение	E_A	Частоты колебаний							
CH_3OH			$\nu(\text{OH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ (scissors)	$r\text{CH}_3$	$\delta_s\text{CH}_3$ (umbrella)	νCO
	без подложки		3761	3068	2989	2941	1461	1450	1425	1004
	Pt_{79} -top-corner	-52	3694	3091	3066	2983	1450	1438	1416	959
	$\text{Pt}(111)$ -top	-31	3563	3090	3036	2960	1444	1434	1409	961
CH_3O	без подложки		2908	2864	2776	1460	1270	1287	1098	
	Pt_{79} -top-corner	-213	3007	2988	2923	1426	1410	1395	1002	
	$\text{Pt}(111)$ -top	-162	2971	2860	2829	1399	1378	1370	1007	
			$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	$\nu_s\text{CH}_2$	δCH_2 (scissors)	$r\text{CH}_2$ (rocking)	$w\text{CH}_2$ (wagging)	νCO		
CH_2O	без подложки		2861	2812	1487	1223	1148	1763		
	Pt_{79} - $\eta^2(\text{C},\text{O})$ -edge	-117	2983	2904	1395	1118	1130	1130		
	$\text{Pt}(111)$ - $\eta^2(\text{C},\text{O})$	-51	2980	2885	1409	1123	1152	1152		
	$\text{Pt}(111)$ - $\eta^1(\text{C})$	-22	2985	2856	1432	1202	1113	1637		
CHO	без подложки		νCH	$\delta_s\text{HCO}$	νCO					
	Pt_{79} - $\eta^2(\text{C},\text{O})$ -edge	-271	2599	1066	1873					
	$\text{Pt}(111)$ - $\eta^1(\text{C})$ (top)	-232	2946	1192	1410					
	$\text{Pt}(111)$ - $\eta^2(\text{C})$ - $\eta^1(\text{O})$	-225	2847	1158	1731					
CO	без подложки		2949	1159	1274					
	Pt_{79} -bridge-edge	-212	2128							
	Pt_{79} -top-corner	-204	1840							
	$\text{Pt}(111)$ -top	-157	2028							
	$\text{Pt}(111)$ -bridge	-167	2064	1849						

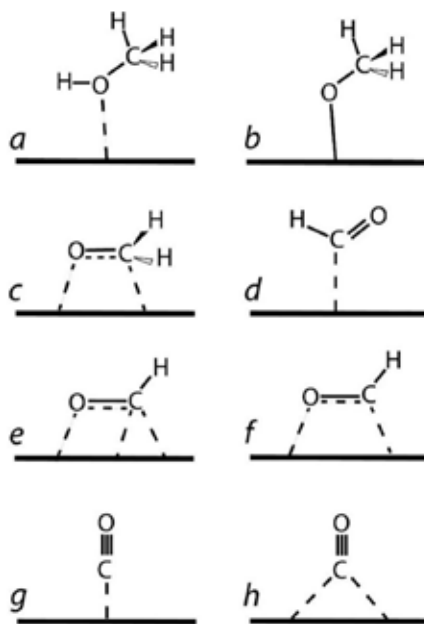


Рис. 1. Способы координации в наиболее стабильных комплексах CH_xO , найденных в работе [20]: а – CH_3OH -top; б – CH_3O -top; в – CH_2O - η^2 ; г – CO -top; д – CHO -top и е – CHO - η^3 на $\text{Pt}(111)$; ф – CHO - η^2 на Pt_{79} ; г – CO -top; д – CO -bridge, адсорбированных на поверхностях $\text{Pt}(111)$ и Pt_{79} ; д – CHO -top и е – CHO - η^3 на $\text{Pt}(111)$; ф – CHO - η^2 на Pt_{79}

Fig. 1. Coordination modes for the most stable CH_xO complexes found in Ref. [20]: а) CH_3OH -top, б) CH_3O -top, в) CH_2O - η^2 , г) CO -top, д) CHO -top and е) CHO - η^3 on $\text{Pt}(111)$; and also ф) CHO - η^2 on Pt_{79}

верхности $\text{Pt}(111)\text{-}2\times 2(\text{O})$ наблюдалась узкая полоса при 3500 см^{-1} [5], свидетельствующая о наличии изолированных друг от друга OH -групп.

Валентные $\nu(\text{CH}_x)$ - и $\nu(\text{CO})$ -колебания метанола проявляются в областях $2960\text{-}3090$ и $\sim 960\text{ см}^{-1}$ соответственно, и нечувствительны к типу поверхности платины.

Метокси-группа. Согласно расчетам взаимодействие радикальной метокси-частицы с поверхностью $\text{Pt}(111)$ оказывается намного более сильным, чем молекулы CH_3OH . Предпочтительна *on-top*-адсорбция CH_3O (рис. 1b), характеризующаяся энергией $E_A = -162\text{ кДж/моль}$. Адсорбция на вершине нанокластера (центр *top-corner*) оказывается более выгодной на $\sim 50\text{ кДж/моль}$ (табл. 2). Экспериментально измеренная энергия E_A для кислородсодержащей $\text{Pt}(111)$ поверхности оценена в $-187 \pm 11\text{ кДж/моль}$ [24].

Образование поверхностной метокси-группы характеризуется исчезновением из спектра полос, отвечающих $\nu(\text{OH})$ колебаниям (табл. 1). По сравнению с адсорбированной молекулой метанола рассчитанная длина связи C-O в метокси-группе уменьшается на 4 пм , что отражается в повышении частоты $\nu(\text{CO})$ на $\sim 40\text{ см}^{-1}$ как для $\text{Pt}(111)$, так и для Pt_{79} . Частоты $\nu(\text{CH}_3)$ колебаний, напротив, понижаются на $\sim 120\text{-}180$ и $\sim 60\text{-}90\text{ см}^{-1}$ на $\text{Pt}(111)$ и вершине нанокластера соответственно. Наблюдаемая тенденция хорошо согласуется с экспериментальными данными. Так, например, на предварительно окисленной поверхности $\text{Pt}(111)\text{-}2\times 2(\text{O})$ были зарегистрированы следы метокси-группы по наличию полосы $\nu(\text{CH}_3)$ при 2902 см^{-1} [5], что на $32\text{-}78\text{ см}^{-1}$ ниже соответствующих частот адсорбированного метанола ($2934\text{-}2980\text{ см}^{-1}$).

Формальдегид. Наиболее прочно CH_2O адсорбируется при образовании $\eta^2(\text{C},\text{O})$ -связи с поверхностью платины (рис. 1с). На поверхности Pt(111) E_A равна -56 кДж/моль, в то время как на НЧ Pt₇₉ энергия адсорбции достигает значений -117 кДж/моль. Схожие энергии адсорбции на поверхности Pt(111), -55 и -69 кДж/моль, найдены экспериментально [18]. Стабильность комплекса формальдегида на поверхности Pt(111) с η^1 -координацией атома О составляет всего -22 кДж/моль.

Как показано в работе [15], координация CH_2O в η^2 -положении при прямом взаимодействии атома С с поверхностью платины приводит к изменению его sp^2 -гибридизации до частично sp^3 -состояния и, как следствие, понижению порядка С-О-связи. В результате частота $\nu(\text{CO})$ понижается с 1763 cm^{-1} в газовой фазе до 1152 cm^{-1} (на Pt(111)) и 1130 (на Pt₇₉) cm^{-1} . Показательно, что в случае η^1 -координации частота понижается только до 1637 cm^{-1} . Последняя величина хорошо соотносится с экспериментальной частотой, измеренной на предварительно окисленной поверхности Pt(111)-2x2(O) [5].

Частоты валентных $\nu(\text{CH}_2)$ колебаний наблюдаются в той же спектральной области, что и в случае поверхностной метокси-группы, 2856 - 2983 cm^{-1} , однако число полос уменьшается до двух.

Формил. В соответствии с данными предыдущих расчетов [11, 12] для частицы СНО на поверхности Pt(111) были найдены два близких по энергии способа адсорбции. В первом случае (η^1 -координация) формил связан с *top*-центром поверхности через атом С (рис. 1d), во втором – адсорбция происходит через бидентатно связанный атом С (η^2) и атом О (η^1) (рис. 1e). Соответствующие энергии адсорбции равны -232 и -225 кДж/моль. На Pt₇₉ частица СНО координируется бидентатно на ребре нанокластера (рис. 1f) с энергией $E_A = -271$ кДж/моль.

Формильная группа, адсорбированная в $\eta^1(\text{C})$ -положении, характеризуется частотой $\nu(\text{CO})$, равной 1731 cm^{-1} , отвечающей двойной С-О-связи. В области валентных СН-колебаний присутствует единственная полоса с частотой $\nu(\text{CH})$, равной 2847 cm^{-1} . Мостиковые двух- и трехкоординированные формы СНО, как и в случае CH_2O , демонстрируют понижение порядка С-О-связи с соответствующим понижением частоты $\nu(\text{CO})$ до 1410 cm^{-1} на нанокластере Pt₇₉ и 1274 cm^{-1} на поверхности Pt(111). В то же время рассчитанные частоты $\nu(\text{CH})$ равны 2949 и 2946 cm^{-1} соответственно.

Экспериментально удалось зафиксировать $\nu(\text{CO})$ полосу в диапазоне частот 1600 - 1700 cm^{-1} , отнесенную к η^1 -комплексу СНО на окисленной поверхности платины [9, 10, 25].

Монооксид углерода. Нами рассмотрены терминальная (*top*-) (рис. 1g) и мостиковая (*bridge*-) (рис. 1h) адсорбция оксида углерода на поверхности платины. Стабильности *top*- и *bridge*-поверхностных форм СО отличаются не более чем на 10 кДж/моль (табл. 1) и могут рассматриваться как приблизительно одинаковые. В то же время на НЧ Pt₇₉ энергия адсорбции СО на 50 кДж/моль выше, чем на Pt(111). Это связано с тем, что на Pt₇₉ молекула СО предпочтительно адсорбируется на ребрах (центр *bridge-edge*) и вершинах (центр *top-corner*) нанокластера. На гранях нанокластера энергия адсорбции СО заметно меньше и приближается к таковой, рассчитанной на поверхности Pt(111) [20, 26].

Структурные и, как следствие, спектральные свойства адсорбированной молекулы СО описываются в рамках модели переноса заряда между СО и атом металла: $\text{CO}(\sigma) \rightarrow \text{M}(\sigma^*)$ (донирование) и $\text{M}(\pi) \rightarrow \text{CO}(\pi^*)$ (обратное донирование) [27], при этом второй эффект играет основ-

ную роль в увеличении длины С-О-связи и понижении частоты $\nu(CO)$. Чем с большим числом атомов металла взаимодействует молекула CO, тем ниже частота $\nu(CO)$. В случае монодентатной *top*-координации рассчитанные частоты $\nu(CO)$ на Pt₇₉ и поверхности Pt(111) равны 2028 и 2064 см⁻¹ соответственно. Мостиковая координация понижает частоты до 1840 и 1849 см⁻¹.

Найденная в расчетах тенденция согласуется с данными эксперимента. Для *top*-координации наблюдаемые частоты $\nu(CO)$ равны 2081-2100 см⁻¹ [28]. Мостиковая адсорбция ведет к понижению частоты до 1850 см⁻¹ [28].

Заключение

Расчетные данные о колебательных характеристиках реагентов, интермедиатов и продуктов реакции разложения метанола на поверхности платины, собранные в табл. 1, позволяют прийти к вполне определенным заключениям о возможности связи изменений, происходящих в колебательных спектрах в ходе реакции, с образованием тех или иных поверхностных форм.

При этом необходимо отметить, что мы не рассматривали колебания адсорбированных молекул относительно поверхности адсорбента (не приведены в табл. 1). Полосы таких колебаний располагаются в нижней области спектра (обычно ниже 600 см⁻¹) и являются малоинформативными. Спектральная область вплоть до 1500 см⁻¹ в основном содержит полосы деформационных колебаний $-CH_x$ ($x=1-3$) и $-CHO$ групп. Характерная особенность данной области спектра, проявляющаяся в ходе реакции, – это уменьшение числа полос колебаний в ряду $CH_3OH > CH_3O > CH_2O > CHO$ как результат последовательного отрыва атомов водорода. Наиболее простая картина в данной области спектра наблюдается в случае формильных поверхностных форм. В спектре адсорбированного формила наблюдаются полосы в относительно узком диапазоне частот 1150-1200 см⁻¹, отнесенные к деформационному колебанию $\delta(HCO)$. Отметим, что положение полосы данного колебания хорошо коррелирует с энергией адсорбции частицы CHO на разных типах платинового субстрата, но является нечувствительным к способу координации формила к поверхности Pt(111) (табл. 1).

Обращаясь к валентным колебаниям адсорбированных метанола, CO и рассмотренных в данной работе интермедиатов, необходимо указать на колебание CO-группы. Валентное CO-колебание является наиболее информативной характеристикой, с помощью которой возможно однозначно определить образование каждой из изученных форм. При последовательном отщеплении атомов H полоса $\nu(CO)$ смещается в область высоких частот – от 959 до 2064 см⁻¹. Это связано с изменением порядка CO-связи в адсорбированных частицах – от 1 в метаноле до 3 в оксиде углерода. В случае частиц CHO и CO высокая чувствительность полосы $\nu(CO)$ позволяет различить формы с разным способом координации к поверхности платины. К сожалению, в случае адсорбированных частиц CH_3OH , CH_3O и CH_2O полосы валентного CO колебания и деформационных $-CH_x$ колебаний перекрываются, что в экспериментальных условиях может затруднить определение частоты $\nu(CO)$.

Спектральная область выше 2800 см⁻¹ соответствует частотам валентных колебаний $-CH_x-$ и $-OH$ -групп. При этом полосы $\nu(CH_x)$ наблюдаются в области ниже 3100 см⁻¹, тогда как $\nu(OH)$ проявляют себя выше 3500 см⁻¹, т.е. обе группы полос хорошо разделены. Наличие в колебательном спектре полос $\nu(OH)$ позволяет однозначно определить присутствие на поверхности Pt адсорбированного CH_3OH . Более того, валентное колебание гидроксильной группы метанола

демонстрирует чувствительность к координационному окружению атома Pt. Адсорбция спирта на атоме металла, находящемся в более высоком координационном окружении, приводит к большему понижению частоты $\nu(OH)$ относительно рассчитанной в газовой фазе. Исчезновение полос $\nu(OH)$ из спектра свидетельствует о разрыве O-H-связи и является одним из доказательств прохождения реакции по рассматриваемому в данной работе реакционному пути. В ряду превращений $CH_3OH \rightarrow CH_3O \rightarrow CH_2O \rightarrow CHO$ наблюдается тенденция к понижению частот полос $\nu(CH_x)$ от 3091 до 2847 cm^{-1} (верхняя граница рассчитанного диапазона). Помимо этого, последовательный отрыв атомов H от атома углерода должен приводить к уменьшению числа полос $\nu(CH_x)$ колебаний. В пределе, в случае адсорбированного формила, должна наблюдаться одна полоса $\nu(CH)$. Однако необходимо иметь в виду, что адсорбция на металлических центрах различной природы (идеальная поверхность, дефекты), различные способы связи с поверхностью могут приводить к усложнению наблюдаемого спектра.

Подводя итог вышесказанному, можно заключить, что спектральные характеристики поверхностных комплексов, образующихся в ходе разложения метанола, позволяют однозначно идентифицировать образование адсорбированных форм метанола (присутствие полосы $\nu(OH)$), оксида углерода (наличие единственной полосы $\nu(CO)$), а также формильных групп. В последнем случае колебательный спектр представляет собой относительно простой набор хорошо разделяемых полос колебаний $\nu(CH)$, $\nu(CO)$ и $\delta(HCO)$, 2847-2949, 1274-1731 и 1158-1192 cm^{-1} соответственно. Фиксация поверхностных CH_3O и CH_2O форм наиболее проблематична. Основным спектральным критерием их образования может служить изменение в положении полос $\nu(CH_x)$.

Благодарности / Acknowledgements

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310221-7). Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр (г. Новосибирск) и суперкомпьютерный комплекс МГУ имени М.В. Ломоносова [29] за предоставленные вычислительные ресурсы.

The work was performed within the framework of the state project of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of SB RAS (project АААА-А17-117021310221-7). The authors are grateful to the Siberian Supercomputer Center (Novosibirsk) and the supercomputer complex of Lomonosov Moscow State University [29] for the provided computing resources.

Список литературы / References

1. Davis J.L., Barteau M.A. Decarbonylation and decomposition pathways of alcohol's on Pd(111). *Surf. Sci.* 1987. Vol. 187, P. 387–406
2. Sexton B.A. Methanol decomposition on platinum (111). *Surf. Sci.* 1981. Vol. 102, P. 271–281.
3. Henderson M.A., Mitchell G.E., White J.M. The decomposition of formaldehyde on Pt(111): A TPD and HREELS study. *Surf. Sci.* 1987. Vol. 188, P. 206–218.
4. Skoplyak O., Menning C.A., Barteau M.A., Chen J.G. Experimental and theoretical study of reactivity trends for methanol on CoPt (111) and NiPt (111) bimetallic surfaces. *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 127, P. 114707–10.
5. Liu Z., Sawada T., Takagi N., Watanabe K., Matsumoto Y. Reaction intermediates in the oxidation of methanol on a Pt(111)–(2×2)O surface. *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 119, P. 4879–4886.

6. Ehlers D.H., Spitzer A., Lüth H. The adsorption of methanol on Pt(111), an IR reflection and UV photoemission study. *Surf. Sci.* 1985. Vol. 160, P. 57–69.
7. Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. Decomposition and oxidation of methanol on platinum: A study by in situ X-ray photoelectron spectroscopy and mass spectrometry. *Kinet. Catal.* 2014. Vol. 55, P. 505–519.
8. Abbas N.M., Madix R.J. The effects of structured overlayers of sulfur on the kinetics and mechanism of simple reactions on Pt(111): I. Formaldehyde decomposition. *Appl. Surf. Sci.* 1981. Vol. 7, P. 241–275.
9. Zhang Y., Weaver M.J. Application of surface-enhanced Raman spectroscopy to organic electrocatalytic systems: decomposition and electrooxidation of methanol and formic acid on gold and platinum-film electrodes. *Langmuir* 1993. Vol. 9, P. 1397–1403.
10. Beden B., Juanto S., Leger J.M., Lamy C. Infrared spectroscopic study of the methanol adsorbates at a platinum electrode: Part III. Structural effects and behaviour of a polycrystalline surface. *J. Electroanal. Chem.* 1987. Vol. 238, P. 323–331.
11. Greeley J., Mavrikakis M. A First-Principles Study of Methanol Decomposition on Pt(111). *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 126, P. 7193–7201.
12. Desai S.K., Neurock M., Kourtakis K. A periodic density functional theory study of the dehydrogenation of methanol over Pt(111). *J. Phys. Chem. B* 2002. Vol. 106, P. 2559–2568.
13. García-Muelas R., Li Q., López N. Density functional theory comparison of methanol decomposition and reverse reactions on metal surfaces. *ACS Catal.* 2015. Vol. 5, P. 1027–1036.
14. Kandoi S., Greeley J., Sanchez-Castillo M., Evans S.T., Gokhale A., Dumesic J., Mavrikakis M. Prediction of experimental methanol decomposition rates on platinum from first principles. *Top. Catal.* 2006. Vol. 37, P. 17–27.
15. Bakó I., Pálinkás G. Vibration of small molecules on Pt(111) surface. *Surf. Sci.* 2006. Vol. 600, P. 3809–3814.
16. Niu C.-Y., Jiao J., Xing B., Wang G.-C., Bu X.-H. Reaction mechanism of methanol decomposition on Pt-based model catalysts: a theoretical study. *J. Comput. Chem.* 2010. Vol. 31, P. 2023–2037.
17. Tomaschun G., Klüner T. Methanol oxidation on the Pt(321) surface: a theoretical approach on the role of surface morphology and surface coverage effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21, P. 18227–18239.
18. Barmparis G.D., Lodziana Z., Lopez N., Remediakis I.N. Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. Vol. 6, P. 361–368.
19. Mahata A., Choudhuri I., Pathak B. A cuboctahedral platinum (Pt₇₉) nanocluster enclosed by well-defined facets favours di-sigma adsorption and improves the reaction kinetics for methanol fuel cells. *Nanoscale* 2015. Vol. 7, P. 13438–13451.
20. Laletina S.S., Shor E.A., Mamatkulov M.I., Yudanov I.V., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. Theoretical Study of the Methanol Dehydrogenation on Platinum Nanocluster. *J. SFU. Chem.* 2016. Vol. 9(4), P. 430–442. (In Russ.)
21. Aleksandrov H.A., Neyman K.M., Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N. Can the state of platinum species be unambiguously determined by the stretching frequency of an adsorbed CO probe molecule? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, P. 22108–22121.

22. Kozlov S.M., Cabeza G.F., Neyman, K.M. Bonding and vibrations of CH_xO and CH_x species ($x= 1-3$) on a palladium nanoparticle representing model catalysts. *Chem. Phys. Lett.* 2011. Vol. 506, P. 92-97.
23. Villegas I., Weaver M.J. Infrared spectroscopy of model electrochemical interfaces in ultrahigh vacuum: Surface–cation solvation in the Pt(111)/ K^+ –methanol system. *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 103, P. 2295-2307.
24. Karp E.M., Silbaugh T.L., Crowe M.C., Campbell C.T. Energetics of adsorbed methanol and methoxy on Pt(111) by microcalorimetry. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, P. 20388–20395.
25. Lopes M.I., Fonseca I., Olivi P., Beden B., Hahn F., Léger J.M., Lamy C. Integrated electromodulated IR reflectance spectroscopy bands. Part 2: Methanol adsorbates at polycrystalline platinum and Pt(111) single-crystal electrodes in acid medium. *J. Electroanal. Chem.* 1993. Vol. 346, P. 415–432.
26. Laletina S.S., Mamatkulov M., Shor E.A., Kaichev V.V., Genest A., Yudanov I.V., Rösch N. Size-Dependence of the adsorption energy of CO on Pt nanoparticles: Tracing two intersecting trends by DFT calculations. *J. Phys. Chem. C* 2017. Vol. 121, P. 17371-17377.
27. (a) Dewar M.J.S. A Review of the π -Complex Theory. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1951. Vol. 18, P. 71-79; (b) Chatt J., Duncanson L.A. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes. *J. Chem. Soc.* 1953. P. 2939-2947.
28. Steininger H., Lehwald S., Ibach H. On the adsorption of CO on Pt(111). *Surf. Sci. Lett.* 1982. Vol. 123, P. 264–282.
29. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., Opanasenko V. “Lomonosov”: Supercomputing at Moscow State University. In Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall/CRC Computational Science). USA, Boca Raton: CRC Press, 2013. 283-307 p.