[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Pt-Ru 合金薄膜的电沉积制备及其电化学表面增强红外吸收光谱

李巧霞* 周小金 李金光 徐群杰

(上海电力学院上海高校电力腐蚀控制与应用电化学重点实验室, 上海 200090)

摘要: 在 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{PtCl}_6+1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{RuCl}_3+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 镀液中采用电沉积法在化学镀金膜的红外窗口 Si 反射面上制备 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金电极. 利用原子力显微镜(AFM)可以观察到制备的 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金电极形貌呈现出 100–200 nm 大小的颗粒. 常规电化学分析方法得出该电极具有典型的合金特征, 对 CO 和 CH_3OH 具有很好的催化氧化作用. 应用电化学现场衰减全反射表面增强红外光谱法(ATR-SEIRAS)可以观察到该电极上 Pt 位和 Ru 位上 CO 的振动谱峰, 且表现出 Pt-Ru 二元金属良好的协同催化性能.

关键词: 催化氧化; $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金膜; CO; CH_3OH

中图分类号: O646

Electrodeposition Preparation of a Pt-Ru Alloy Film and Its Electrochemical Surface-Enhanced IR Absorption Spectroscopy

LI Qiao-Xia* ZHOU Xiao-Jin LI Jin-Guang XU Qun-Jie

(Key Laboratory of Shanghai Colleges and Universities for Electric Power Corrosion Control and Applied Electrochemistry, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, P. R. China)

Abstract: An electrodeposition approach was developed for the formation of $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ alloy electrodes on a Au-coated Si prism as the infrared window in $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{PtCl}_6+1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{RuCl}_3+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ solution. The as-prepared $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ alloy electrodes consisted of 100–200 nm nanostructured particles, as determined by atomic force microscope (AFM) image. The significant alloy character of the film and its catalytic activity for CO and CH_3OH electrooxidation were demonstrated by conventional electrochemical methods. CO molecules adsorbed on both the Pt and Ru sites of the $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ alloy electrodes could be easily identified using *in situ* attenuation total reflection (ATR) surface-enhanced infrared (IR) absorption spectroscopy (ATR-SEIRAS). ATR-SEIRAS also revealed that $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ alloy electrodes underwent a bimetallic synergetic effect in catalytic oxidation to CO and CH_3OH .

Key Words: Catalytic oxidation; $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ alloy film; CO; CH_3OH

在燃料电池技术中, 包括氢氧燃料电池和直接甲醇燃料电池, 其工作温度低, 对环境友好, 无污染, 已逐渐成为汽车或便携电子产品的替代能源, 近年来备受研究者的关注. 到目前为止, Pt-Ru 合金一直被认为是燃料电池, 特别是直接甲醇燃料电池阳极

催化剂的最佳组合. 在催化剂催化氧化甲醇的过程中, 其主要中间产物为 CO, CO 在 Pt 上吸附很强, 很难解离, 并且占据了 Pt 的活性位, 造成催化剂中毒. 早在 60 年代末, 就有研究报道, Pt-Ru 合金催化剂对 CO 的催化氧化要优于纯 Pt 催化剂^[1–2]. 这是因

Received: November 26, 2009; Revised: January 22, 2010; Published on Web: April 13, 2010.

*Corresponding author. Email: liqiaoxia@shiep.edu.cn; Tel: +86-21-65430410-245.

The project was supported by the Science and Technology Innovation Foundation of Shanghai Education and Science Department, China (09YZ339, 10ZZ116), Research Special Foundation for Excellent Young Teachers of Shanghai Universities, China (SDL08001) and Key Project of Shanghai Committee of Science and Technology, China (09230501400).

上海市教委科技创新项目基金(09YZ339, 10ZZ116), 上海高校优秀青年教师科研专项基金(SDL08001)及上海市科委能力建设项目(09230501400)资助

为 Ru 本身很容易在低电位下吸附含氧物种, 提供给 Pt 催化氧化 CO 的氧物种, 从而降低了催化剂氧化的电位, 同时增强了催化剂抗 CO 中毒能力. 这就是所谓的双功能机理. 双功能机理可以合理解释 Pt-Ru 合金的催化机理, 但对于 Pt-Ru 二元催化剂同时也存在着另一种机理, 即电子调制机理, 简单地说, 就是第二种金属 Ru 的加入, 改变了 Pt 的电子结构, 从而使 Pt—CO 键能降低, 使 CO 在较低的电位下氧化. 最近研究表明, 上述两种机理在 Pt-Ru 二元催化中都存在, 但作用强度前者为后者的 4 倍^[3].

Pt-Ru 合金由于其可以代替纯 Pt 催化剂用于燃料电池中而受到广泛的关注. Gasteiger 等^[4-5]利用在超变真空(UHV)条件下研究 CO 的催化氧化, 得出 Pt-Ru 合金的摩尔比为 50:50 时, 具有对 CO 最高的催化活性. 随后 Iwasita^[6-7]和 Sun^[8]小组都得到同样的结果. Sun 等^[8]采用电位循环的方式在玻碳电极上制备不同比例的 Pt-Ru 合金, 得出随着 Ru 含量的增加, CO 氧化电位负移, 表现了很高的 CO 催化氧化活性, 同时观察到异常红外效应随合金组成不同而变化. 同时, 文献已报道许多先进技术来研究 Pt-Ru 合金的组成和性质, 例如用光电子能谱(XPS)和低能离子散射(LEIS)来研究合金的组成^[9], 用扫描探针显微镜(STM)来研究表面形貌^[8], 用旋转圆盘电极(RRDE)和循环伏安法(CV)来研究电极表面电化学性质^[10], 以及傅里叶红外(FTIR)光谱法来研究合金对 CO 或 CH₃OH 的吸附与氧化^[8,10-12]. 其中制备合金的方法也有许多, 如电沉积法, 溅射法等^[11].

对于 Pt-Ru 二元催化剂的催化性能和机理的研究, 现场红外光谱法无疑是一种直接而有利的方法. 现场红外光谱法可以在分子水平上提供电化学反应的信息, 所以成为检测 CO 或 CH₃OH 在电极表面吸附或氧化的有利工具^[8,10-12]. 衰减全反射-表面增强红外光谱技术(ATR-SEIRAS)具有表面灵敏度高, 不受传质阻力的限制等优点可以方便检测电催化物种在电极表面的吸附与反应. 本文利用 ATR-SEIRAS 技术灵敏度高的特点来研究 Pt-Ru 前驱体比例为 50:50 的 Pt₅₀Ru₅₀ 二元合金催化剂对 CO 或 CH₃OH 的催化活性, 并与纯的 Ru 和 Pt 电极相比较, 发现所制 Pt-Ru 合金催化剂具有明显的催化活性, 并体现了良好的协同催化作用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用分析纯试剂有 H₂PtCl₆·5H₂O、RuCl₃·HClO₄、H₂SO₄、H₂O₂、C₃H₆O(丙酮)、CH₃OH, 均购于国药集团上海化学试剂有限公司, CO 气体(纯度>99.91%), 购于上海 BOC 气体公司. 所有试剂, 用超纯水配制溶液. 采用傅里叶变换红外光谱仪(Varian 3100 美国布鲁克公司)进行光谱测试, 光谱池结构和详细的光路描述参考文献[13-16], 简单地说, 采用 Kretschmann ATR 构型进行 FTIR 测量, 红外光以 70°入射角透过硅柱聚焦于固液界面. 全反射红外光由 MCT (mercury cadmium telluride)检测. 以 Multi-Step-FTIR 方式采样^[13-14], 从吸附区低端电位开始, 正向每隔 0.1 V 采一个单光束谱, 每个谱由 256 次扫描叠加, 分辨率 4 cm⁻¹. 红外图谱纵坐标以吸收度 -lg(R/R₀) 为单位, 其中 R 和 R₀ 分别为采样和参考电位相应的反射红外光强度. 用电化学工作站(CHI660B, 上海辰华公司)来监控电极的电位或电流, 记录循环伏安数据. 三电极体系中以 Pt 片作为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极.

1.2 实验过程

(1) 制备 Pt-Ru 合金膜电极. 采用 Cai 课题组^[15]的两步全湿镀膜法, 即首先在红外窗口 Si 的反射面上化学镀金膜, 然后根据 Sun 小组报道的方法^[8], 进行电沉积 Pt-Ru 合金. 即在 1 mmol·L⁻¹ H₂PtCl₆+1 mmol·L⁻¹ RuCl₃+0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 镀液中, 利用电位循环伏安法, 在 -0.3 ~ 0.4 V 范围内进行电沉积, 一共循环 5 次, 用超纯水冲洗干净, 备用. 另外, 采用“两步全湿镀膜法”制备 Ru 膜或 Pt 膜作为比较, 即在 Ru 或 Pt 的盐溶液中, 在化学镀金的 Si 反射面上电沉积出所需的 Ru 膜或 Pt 膜^[15].

(2) 组装光谱电解池. 加入 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液, 通氩气除氧, 通入 CO 或加入 CH₃OH 溶液(最终浓度为 0.5 mol·L⁻¹)进行电化学或红外光谱测试.

2 结果与讨论

由电沉积法制备的 Pt₅₀Ru₅₀ 合金薄膜, 外观呈微红色, 质地光亮. 利用原子力显微镜(AFM)仪器进行形貌观察, 可得到合金薄膜微观结构为 100~200 nm 的颗粒状结构. 具体见图 1, 而作为化学镀的 Au 基底^[15], 则微观结构为 60~80 nm 的颗粒, 通过比较表明 Pt-Ru 合金已完全覆盖在 Au 基底表面. 同时 Sun 等^[8]还利用 STM 技术表征了采用相同方法所镀合金的表面形貌. 结果认为共沉积法制备的 Pt-Ru 合金表面比较粗糙, 其纳米颗粒在 200~300 nm 之间,

图1 电沉积法制备 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金的原子力显微镜(AFM)形貌图(1000 nm×1000 nm)

Fig.1 Atomic force microscope (AFM) image of $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ alloy from electrodeposition(1000 nm×1000 nm)

在表面易于形成微晶结构.

将制备好的 Pt-Ru 合金薄膜组装上光谱电解池,然后在除氧后的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 中进行电化学循环伏安测试,见图 2.

从图 2 上可观察到电沉积的 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金具有很宽的双电层电流,且 H 析脱附区的特征明显不同于纯的 Ru 和 Pt 电极,是两者结合的体现.这与 Sun 小组使用相同的方法在玻碳电极上沉积 Pt-Ru 合金

图2 Ru (a)、Pt (b)及电沉积法制备的 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ (c)膜电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig.2 Voltammetric curves for Ru (a), Pt (b) and electro-deposited $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ (c) film electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ solution

sweep rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

的结果非常一致. Richarz 等^[9]认为,在 Pt 含量高于 20%(w)时, Pt-Ru 合金的比例依赖于电沉积溶液中的浓度,并且与之呈线性关系.通过 X 射线衍射(XPS)和 LEIS 分析,得出利用电沉积方法时,由于表面偏析现象, Pt 在电极表面的比例常常高于其在溶液中的浓度比^[17].

图 3 为预吸附 CO 的 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金与纯 Ru 和 Pt 电极比较的 CO 溶出伏安曲线.从图上观察到, $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金的 CO 氧化峰位于纯的 Ru 和 Pt 电极之间,比纯 Pt 电极至少提前 100 mV 氧化,说明 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金具有比纯 Pt 更高的催化活性.而纯 Ru 电极的 CO 氧化电位比 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金提前 20–30 mV,一般认为, Ru 具有比 Pt 较低的 CO 氧化电位,但对于直接甲醇燃料电池来说, Ru 本身不具有对甲醇的催化活性,只在合金中扮演助催化剂的角色.

图 4 为 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 在加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3OH 前后的循环伏安曲线.从图上看,在电位 0.2 V 开始,氧化电流逐渐增大,到 0.6 V 时达到电流最大值,快速增长的电流峰意味着 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金电极能迅速氧化甲醇的中间产物 CO. 电位回扫时,电流明显降低,在 0.35 V 附近有一很小的电流峰.这与文献[8]报道的合金对 CH_3OH 催化氧化峰类似. Pt 上 CH_3OH 氧化的起始电位位于 0.4 V 附近,比 Pt-Ru 合金滞后 200 mV 氧化,而 CO 氧化的起始电位几乎一致.

相对应的现场红外光谱图可提供更丰富的 CO 或甲醇氧化的细节信息.从图 5(A)CO 在 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金表面的吸附氧化的红外光谱图上观察到,峰形呈

图3 预吸附 CO 的 Ru (1)、 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ (2)及 Pt (3)电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 中的 CO 溶出伏安曲线

Fig.3 Voltammetric curves for the oxidation of preadsorbed CO at Ru (1), $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ (2) and Pt electrodes (3) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ solution

sweep rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图4 电沉积法制备的 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 电极加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3OH 前(虚线)后(实线)在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 中的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms for the $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ electrode with (solid curve) and without (dotted curve) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3OH in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 sweep rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

正常的红外吸收峰,其中线式振动峰位于 2056 cm^{-1} 附近,并带有拖尾峰 1969 cm^{-1} ,桥式振动峰位于 1845 cm^{-1} 附近,同时还观察到共吸附的水的峰 3636 和 1650 cm^{-1} . 根据峰的归属,可认为 2056 cm^{-1} CO 吸收峰为 CO 在 Pt 位上的吸收峰,而 1969 cm^{-1} 为 CO 在 Ru 位的吸收峰. 值得指出的是,水的伸缩振动峰 3636 cm^{-1} 和弯曲振动峰 1650 cm^{-1} 明显不同于本体水的振动,而与单层水吸附相似,另外还观察到水峰的强度随着 CO 的氧化逐渐变小,当 CO 氧化完全时,水峰消失,表明这些水是同 CO 共吸附在电极表面的. 另外,从共吸附水的波数位置来看,由于 Pt 上共吸附水强度较弱,且位于较高波数,表明共吸附水是吸附在 Pt-Ru 合金的 Ru 位上. Ito 等^[18-19]研究

CO 在 Ru(0001)单晶上在 UHV 条件下吸附时,得出由于共吸附水的作用,使得水分子的电子向 Ru 原子转移,从而削弱了 Ru 与 CO 之间的相互作用,导致 Ru 表面 CO 的吸收峰红移. 文中的实验结果和许多文献关于 CO 吸附在 Pt-Ru 合金或 Ru 电极的结论相似.

图 5(B)所示为 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 溶液中的现场红外光谱图. 由于 CH_3OH 在合金表面分解出 CO, 所以观察到 CO 在表面的线式振动和桥式振动的吸收峰,其归属与 CO 在 Pt-Ru 合金电极表面的吸附氧化一致. 不同的是,即使在最负的电位,即 -0.1 V , 其最强的 CO 峰强度仍弱于其饱和 CO 时的吸附强度,说明前者 CO 的覆盖度比较小. 有趣的是,在电沉积制备的合金电极上,无论在 CO 吸附氧化实验中还是在甲醇氧化实验中, Ru 位的 CO 的吸收频率比较低,位于 $1950\text{--}1970 \text{ cm}^{-1}$. Lin 等^[20]在研究 Ru(0001)单晶上 CO 的吸附时报道,在 Ru 表面存在着 CO 线式振动的分裂峰,即当 Ru 表面呈密堆积的岛状结构时,其线性振动峰 CO_L 位于较高频率,当 Ru 表面比较疏松时, CO_L 则位于较低的频率. 因此,图 5(B)的结果从另一个角度佐证了本工作中制备的 Pt-Ru 合金薄膜中 Pt 原子和 Ru 原子混合比较均匀,合金化程度高.

另外在 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 合金表面还观察到共吸附水伸缩振动峰和弯曲振动峰,分别位于 3640 和 1620 cm^{-1} 附近. 同时,在较高电位下,观察到很弱的 1327 cm^{-1} 的吸收峰,被认为是甲醇解离的另一中间产物 HCOO^- 的伸缩振动峰,其在较高电位下出现,随着

图5 电沉积法制备的 $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ 在饱和 CO 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 中(A)和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 中(B)的 ATR-SEIRAS 光谱

Fig.5 In situ ATR-SEIRAS spectra for the electro-deposited $\text{Pt}_{50}\text{Ru}_{50}$ electrode in CO-saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 (A) and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 (B) solutions

The spectra acquired at -0.1 V (vs SCE) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 (A) and 1.0 V (SCE) (B) were taken as references.

电位的升高, 峰强逐渐增加, 达到一最大值, 随后, 随电位的增加而逐渐消失.

Watanabe 等^[11]用溅射方法在 Si 半圆柱底制备 Pt、Ru 及 Pt-Ru 合金电极, 通过电化学和 ATR-FITR 技术来研究其对 CO 和 CH₃OH 的电催化性质. 与其相比, 本文获得了较为一致的结论. 但明显的不同是, 前者的红外峰形严重双极, 不能方便地确定峰的位置, 而本文获得的红外峰形正常向上. 这些表明溅射的制膜方法由于膜本身的物理或化学性质的不同, 或膜结构的不同, 造成峰形扭曲和双极. 而本文中采用的两步全湿镀膜法则没有上述现象, 既能充分体现第二层薄膜的性质, 又不存在变形峰的情况, 大大拓展了 ATR-SEIRAS 的应用领域.

3 结 论

利用常规电化学方法和电化学现场表面增强红外光谱法对电沉积的 Pt₅₀Ru₅₀ 合金的电化学性质和催化性能进行研究, 得出电沉积所制备的合金薄膜比较粗糙, 表面颗粒大小为 100–200 nm, 其在常规电化学测试中表现出明显的合金性质. 通过对 CO 和 CH₃OH 催化氧化性能的测试, 得出所制 Pt-Ru 合金催化剂能使 CO 在较低电位下提前氧化, 表明 Pt-Ru 二元金属的催化协同作用. 应用现场衰减全反射-表面增强红外光谱法, 观察到 Pt 位和 Ru 位的 CO 吸收峰, 以及共吸附水峰和 CH₃OH 的解离峰 HCOO⁻, 对催化机理有了更全面的理解.

References

- 1 Niedrach, L. W.; McKee, D. W.; Paynter, J.; Danzig, I. F. *Electrochem. Technol.*, **1967**, *5*: 318
- 2 McKee, D. W.; Scarpellino, A. *J. Electrochem. Technol.*, **1968**, *6*: 101
- 3 Lu, C.; Rice, C.; Masel, R. I.; Babu, P. K.; Waszczuk, P.; Kim, H. S.; Oldfield, E.; Wieckowski, A. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*: 9581
- 4 Gasteiger, H. A.; Markovic, N. M.; Ross, P. N.; Cains, E. J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*: 617
- 5 Gasteiger, H. A.; Markovic, N. M.; Ross, P. N. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*: 8290
- 6 Iwasita, T.; Dalbeck, R.; Pastor, E.; Xia, X. *Electrochim. Acta*, **1994**, *39*: 1817
- 7 Lin, W. F.; Iwasita, T.; Vielstich, W. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*: 3250
- 8 Zheng, M. S.; Sun, S. G.; Chen, S. P. *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, *31*: 749
- 9 Richarz, F.; Wohlmann, B.; Vogel, U.; Hoffschulz, H.; Wandelt, K. *Surf. Sci.*, **1995**, *335*: 361
- 10 Wei, Z. D.; Chan, S. H. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, *569*: 23
- 11 Yajima, T.; Uchida, H.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*: 2654
- 12 Ianniello, R.; Schmidt, V. M.; Stimming, U.; Stumper, J.; Wallau, A. *Electrochim. Acta*, **1994**, *39*: 1863
- 13 Yan, Y. G.; Xu, Q. J.; Cai, W. B. *Acta Chim. Sin.*, **2006**, *64*(6): 458 [严彦刚, 徐群杰, 蔡文斌. 化学学报, **2006**, *64*(6): 458]
- 14 Li, Q. X.; Yan, Y. G.; Xu, Q. J.; Cai, W. B. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2006**, *27*(12): 2414 [李巧霞, 严彦刚, 徐群杰, 蔡文斌. 高等学校化学学报, **2006**, *27*(12): 2414]
- 15 Yan, Y. G.; Li, Q. X.; Huo, S. J.; Cai, W. B. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 7900
- 16 Demirci, U. B. *J. Power Sources*, **2007**, *173*: 11
- 17 Li, Q. X.; Wang, J. Y.; Xu, Q. J.; Cai, W. B. *Acta Chim. Sin.*, **2008**, *66*(20): 2302 [李巧霞, 王金意, 徐群杰, 蔡文斌. 化学学报, **2008**, *66*(20): 2302]
- 18 Nakamura, M.; Ito, M. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *335*: 170
- 19 Nakamura, M.; Ito, M. *Surf. Sci.*, **2001**, *490*: 301
- 20 Lin, W. F.; Christensen, P. A.; Hamnett, A.; Zei, M. S.; Ertl, G. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*: 6642