[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB20122844

www.whxb.pku.edu.cn

CO在金属掺杂TiO₂纳米管阵列中的吸附及氧化

董华青 潘西 谢琴 孟强强 高建荣 王建国*

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)研究了五种不同金属元素V、Cr、Pd、Pt、Au掺杂二氧化钛纳米管阵列(TNTAs)的性质以及CO在这些二氧化钛纳米管阵列中的吸附和氧化. 结果表明: 金属的掺杂使TNTAs的带隙减小; 弱吸附的CO能够和二氧化钛纳米管阵列中的晶格氧通过氧化还原机理生成CO₂, 这可归因于纳米管阵列的限域效应和金属元素的掺杂. 合适的金属掺杂能促进CO氧化, 除Cr以外的金属元素的掺杂降低了CO氧化的活化能垒, 特别是Pd或Au的掺杂使能垒降低最为明显. 贵金属元素Pd或Au掺杂TiO₂纳米管阵列具有优良的光催化性能, 可用于CO的低温氧化催化剂.

关键词: 密度泛函理论; 二氧化钛纳米管阵列; 一氧化碳氧化

中图分类号: O641; O647

CO Adsorption and Oxidation on Metal-Doped TiO₂ Nanotube Arrays

DONG Hua-Qing PAN Xi XIE Qin MENG Qiang-Qiang
GAO Jian-Rong WANG Jian-Guo*

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China)

Abstract: Density functional theory (DFT) calculations were used to investigate the structural and electronic properties of V-, Cr-, Pd-, Pt-, and Au-doped titania nanotube arrays (TNTAs) where Ti was replaced by dopants. The adsorption of CO and the formation of CO₂ on these various nanotube arrays were also studied in detail. We found that CO physisorbed weakly inside the TNTAs and CO was oxidized by lattice oxygen to form CO₂ by the redox mechanism. This may thus be attributed to the unique confinement effect and to different metal doping. All the metal doped systems except the Cr-TNTAs showed a lower activation energy barrier than the undoped TNTAs, indicating that proper metal dopants can promote CO oxidation. The reaction on the Pd- or Au-doped TNTAs had the lowest barrier. Therefore, we found that Pd- or Au-doped TNTAs led to enhanced catalytic activity for CO oxidation at low temperatures.

Key Words: Density functional theory; TiO₂ nanotube arrays; CO oxidation

1 引言

纳米半导体光催化剂TiO₂、ZnO、CdS、WO₃、Fe₂O₃等具有不同于体相材料的独特催化性能,¹其中半导体纳米TiO₂具有光催化活性高、氧化力强、

化学稳定性好、成本低廉和无毒等优点,²⁻⁴在太阳能电池^{5,6}、气体传感器⁷、光解水制氢⁸及有机污染物降解⁹等能源利用和环境保护方面备受青睐. 自从电化学阳极氧化法成功合成自组装的二氧化钛纳米

Received: September 6, 2011; Revised: October 10, 2011; Published on Web: October 28, 2011.

* Corresponding author. Email: jgw@zjut.edu.cn; Tel: +86-571-88871037.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20906081) and Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (R4110345).

国家自然科学基金(20906081)和浙江省自然科学基金(R4110345)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

管(TNTs)以来,¹⁰ TiO₂的研究进入了新阶段. 与其他形态的TiO₂(如纳米粉体和薄膜)相比, TNTs因具有更大的比表面积、较强的吸附能力、高度有序的结构而作为催化剂或催化剂载体.¹¹⁻¹⁵ 理论研究表明, 和锐钛矿类似, TNTs是宽带隙的半导体,¹⁶ 光催化量子效率和太阳光利用率低. 为了提高其光催化活性, 金属元素掺杂是一种有效的方法.¹⁷ 掺杂可以改变催化剂的晶体结构、尺寸以及表面性质, 掺杂金属离子作为有效的电子捕获阱, 显著延长了电子与空穴复合的时间.¹⁸⁻²⁰

CO的催化氧化在CO气体传感器、燃料电池中CO的消除以及空气污染治理, 尤其是汽车尾气排放控制中有着重要的现实作用.²¹ 汽车尾气净化器中所用的Pt/Rh/Pd及载体组成的三效热催化剂(TWCs)因需要在200 °C以上才能氧化大部分CO,^{22,23} 研究者从理论或实验上开发了CO的低温氧化催化剂, 如纳米Au、^{21,24} 螺旋形Au纳米管、²⁵ TiO₂粉末或掺Pt的TiO₂颗粒、^{19,26,27} Pd/TiO₂粉末、²⁸ Au/TiO₂颗粒、²⁹⁻³² TNTs,³³ 但却存在热力学不稳定的问题. 为了有效抑制Au粒子的聚集, 提高金催化剂的稳定性, 刘玉良等³⁴以大肠杆菌为模板, 制得氧化钛包裹纳米金粒子的杆状催化剂Au@TiO₂. 俞俊等³⁵向Au/TiO₂催化剂中添加稀土助剂La₂O₃, 使TiO₂的晶格应变增强, 提高了CO的氧化速率. 迄今, 对金属元素掺杂的TNTs用于CO的低温氧化研究较少. Ntho等³⁶发现CO在Au/TNTs上氧化形成的中间物种重碳酸盐易使催化剂失活. Chien等¹¹用原位红外光谱研究水热合成的Pt/TNTs和Au/TNTs, 发现二者的催化活性会因TNTs的高比表面积而显著增强, 但Pt/TNTs的催化活性比Au/TNTs更高, 前者有助于CO₂还原, 后者有助于CO低温氧化. 而Akita等³⁷应用沉淀浸渍法制备了Au/TNTs, 透射电镜(TEM)观察TNTs的晶体结构不同于金红石或锐钛矿型TiO₂, Au/TNTs用于CO氧化的催化活性比Au/TiO₂(金红石或锐钛矿)粉末更低. 文献中对金属掺杂二氧化钛纳米管阵列(TNTAs)用于CO氧化的理论研究却较少.

我们已经系统研究了二氧化钛纳米管^{38,39}以及其他金属氧化物纳米管⁴⁰的形成、几何构型与电子结构性质, 建立了二氧化钛纳米管阵列的理论模型并研究了水在其中的分解性质.³⁹ 本文采用密度泛函理论方法研究了V、Cr、Pd、Pt和Au五种不同金属掺杂取代Ti的二氧化钛纳米管阵列的性质, 尤其是

金属掺杂对CO被晶格氧氧化的催进作用.

2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理, 全部计算在Materials Studio中的DMol³模块^{41,42}上完成. 计算时电子交换相关作用采用广义梯度近似(GGA)的PW91⁴³交换关联势描述. 价电子波函数采用双数值基加极化函数(DNP)展开, 它相当于Gaussian中6-31G**基组. 布里渊区积分的Monkhorst-Pack网格参数设置为2×2×4. 结构优化中, 能量的收敛标准为1×10⁻⁵ Ha, 力收敛标准为2×10⁻⁴ Ha·nm⁻¹. 反应的过渡态搜索采用LST/QST方法进行, 并进一步做验证. TNTAs是由重构的单层金红石(110)薄片建立的最稳定二氧化钛纳米管(6, 6)形成.³⁹ 其单元晶胞尺寸为14.2 nm×14.2 nm×8.91 nm, 包含36个钛原子和72个氧原子.

3 结果和讨论

3.1 金属掺杂TiO₂纳米管阵列的几何与电子结构性质

图1为二氧化钛纳米管(6, 6)阵列的模型. 在该几何结构中, 虽然所有钛原子的配位数均为6, 但是由于周围环境中氧原子位置的影响, 钛原子可分为两种, 即M₁和M₂. 因而在对TiO₂纳米管阵列掺杂改性时, 我们考察用金属原子替代这两类不同位置上的钛原子. 为了比较V、Cr、Pd、Pt和Au五种金属掺杂TNTAs的难易程度和掺杂后结构的稳定性, 计算了杂质形成能. 形成能 E_{form} 定义为:

$$E_{\text{form}} = E(\text{M} + \text{TNTAs}) - [E(\text{TNTAs}) + E(\text{M}) - E(\text{Ti})]$$

图1 金属掺杂TiO₂纳米管阵列示意图

Fig.1 Scheme of metal-doped TNTAs

表1 金属原子掺杂TiO₂纳米管阵列的形成能
Table 1 Formation energies of metal-doped TNTAs

	E_1/eV	E_2/eV
V-TNTAs	0.437	0.442
Cr-TNTAs	2.633	2.654
Pt-TNTAs	7.916	8.105
Pd-TNTAs	10.574	10.753
Au-TNTAs	14.145	14.084

E_1 and E_2 represent formation energies relative to M_1 - and M_2 -doped sites, respectively.

其中, $E(M+\text{TNTAs})$ 为掺杂体系总能量, $E(\text{TNTAs})$ 为完美的TiO₂纳米管阵列的能量, $E(M)$ ($M=\text{V}$ 、 Cr 、 Pd 、 Pt 、 Au)为掺杂金属体材料的能量, $E(\text{Ti})$ 为Ti体材料的能量. 此种方法已用于卤素掺杂TiO₂、⁴⁴ 过渡金属掺杂钛酸纳米管⁴⁵等体系来计算形成能. 形成能为正, 说明掺杂取代过程需要吸收一定的能量, 该值越低, 越容易掺杂, 掺杂体系越稳定. 所有金属掺杂体系的形成能如表1所示, 可以看出: 每种金属在 M_1 和 M_2 取代位的掺杂都需要能量, 除Au以外的金属在 M_1 位的形成能稍稍低于 M_2 位的(差值小于0.20 eV), 说明金属替代两种Ti位出现的几率差不多. 比较这五种金属的形成能, Au掺杂体系最大, Cr体系最小, 表明Au掺杂TNTAs较其他四种体系并不十分稳定; 贵金属Au、Pd、Pt体系的形成能远高于V和Cr体系, 意味着在实验制备中贵金属离子需要较高的能量才能掺入TNTAs中, 而Cr和V很容易取代, 这是因为 V^{4+} 、 Cr^{4+} 与 Ti^{4+} 的离子半径相近(V^{4+}

0.0580 nm、 Cr^{4+} 0.0560 nm、 Ti^{4+} 0.0605 nm).⁴⁶ 金属掺杂后, 掺杂原子附近的几何构型发生了较大的变化. 无论是 M_1 位还是 M_2 位取代, Au、Pd和Pt的引入使附近的氧原子有远离掺杂原子的趋势, 掺杂原子与氧原子的平均键长比原位Ti与O的平均键长更大, 特别是Au取代导致其配位氧原子数不再是6, 而是5, 取代处形成的点缺陷破坏了原有原子间作用力的平衡, 造成近邻的氧原子偏离其平衡位置. 而Cr和V的掺杂取代使掺杂原子与氧原子的平均键长比原位Ti与O的平均键长要小, 但对TNTAs的整体结构影响不大, 几乎不会发生阵列的畸变, 其对称性与完美TNTAs几乎一致. 总之, 掺杂促使掺杂金属原子附近的氧原子的活性发生了改变, 有利于催化反应. 而掺杂体系表现的不同性质与各掺杂金属原子半径、电负性和外层电子的排布等有关.

为了清楚地说明各金属掺杂对TNTAs电子结构的影响, 图2(a, b)分别给出了五种金属掺杂TNTAs前后的总态密度以及在带隙附近的各原子的分态密度图(取费米能级为能量零点). 由图2可知, 对于完美TNTAs, 费米能级附近的价带主要由O原子2p轨道上的电子组成, 导带主要由Ti原子3d轨道上的电子组成. 对于掺杂体系, 在禁带出现了一个新的态密度峰, 这是掺杂金属的d能态($\text{V } 3d$, $\text{Cr } 3d$, $\text{Pt } 5d$, $\text{Pd } 4d$, $\text{Au } 5d$)参与导带形成的结果, 从而使掺杂TNTAs的导带向低能端移动, 带隙缩小. 对于Pt和Pd掺杂, 价带顶不动, 只是导带向低能级

图2 金属掺杂TNTAs前后的总态密度图(a)和分态密度图(b)
Fig.2 Total DOS (a) and partial DOS (b) of TNTAs before and after metal-doping

移动, 而V、Cr和Au掺杂均使价带和导带向低能级移动, 可认为费米能级升高了. 对于Pd和V掺杂, 杂质峰出现在禁带中靠近导带底的位置, 电子有可能从价带顶部直接跃迁至杂质能带, 使TNTAs吸收带红移, 这与V掺杂锐钛矿相TiO₂引起带隙减小具有相似的效应.⁴⁷ 对于Cr掺杂体系, 杂质峰穿过费米能级, 电子在该能带上是未充满状态, 具有很高的活性, 体系体现出金属性. 杂质峰强度较大, 即电子在其上存在的概率较大, 价带中的电子可以先跃迁到该杂质能级中, 再吸收能量较小的光子跃迁到导带, 从而拓宽TNTAs光吸收范围, 这与Ghicov等⁴⁸使用Cr掺杂的TNTAs在紫外区和可见光区的响应均明显增强的实验结果相符, 而Cr掺杂体相锐钛矿TiO₂却使带隙增大0.06 eV.⁴⁹ Au体系的杂质峰类似Cr体系, 也几乎出现在禁带中间, 但杂质峰强度不同. Pt掺杂对带隙宽度影响最小, 杂质峰并不很明

显, 价带顶几乎不动, 导带稍微向低能端移动.

3.2 CO在金属掺杂TiO₂纳米管阵列中的吸附

对于自由的CO分子, 计算得到C—O键键长是0.1141 nm, 与实验值(0.1128 nm)⁵⁰吻合较好, 说明所采用方法的精确性. 为便于比较CO在五种金属掺杂TNTAs上的吸附和氧化反应情况, 均考查M_i取代位. 图3为CO在这些纳米管阵列中吸附的优化构型. 相关几何参数(如碳原子和阵列氧原子的最近距离 d_{C-O_a} , CO的键长 d_{C-O_b})和吸附能 E_a 如表2所示. 由图3可知, CO分子和各纳米管阵列均没有成键; 从吸附能数据来看, 均为弱的物理吸附. V、Pt或Pd掺杂TNTAs和完美TNTAs的吸附能一致, 均为-0.14 eV, 比Au或Cr体系的吸附能更负, 吸附更强. 虽然CO分子的键长均相等且优化前后几乎不变, 但与完美TNTAs相比, 掺杂体系中碳原子和晶格氧的最近距离减小, O_a—C—O_b的角度也减小, 说明金属元

图3 CO在金属掺杂TiO₂纳米管吸附的优化构型

Fig.3 Optimized geometries of CO adsorption on M₁-doped TiO₂ nanotube arrays
distances in nm, angles in degree

表2 各纳米管阵列中CO氧化反应优化的初态(IS)、过渡态(TS)和终态(FS)结构的几何参数及CO的吸附能(E_a)

Table 2 Optimized geometric parameters of initial state (IS), transition state (TS), final state (FS), and adsorption energy (E_a) of CO on various TNTAs

	d_{C-O_a}/nm			d_{C-O_b}/nm			$\angle O_aCO_b(^{\circ})$			E_a/eV
	IS	TS	FS	IS	TS	FS	IS	TS	FS	
TNTAs	0.3411	0.1778	0.1189	0.1139	0.1152	0.1158	141.414	122.981	179.317	-0.14
V-TNTAs	0.3259	0.1790	0.1188	0.1139	0.1152	0.1159	123.545	119.906	179.621	-0.14
Cr-TNTAs	0.3225	0.1762	0.1188	0.1139	0.1160	0.1159	101.301	119.255	179.713	-0.11
Pt-TNTAs	0.3108	0.1820	0.1181	0.1139	0.1151	0.1167	113.567	119.842	179.705	-0.14
Pd-TNTAs	0.3204	0.1839	0.1182	0.1139	0.1146	0.1166	121.141	119.629	179.738	-0.14
Au-TNTAs	0.3194	0.1897	0.1180	0.1139	0.1151	0.1167	116.660	120.597	179.779	-0.12

O_a denotes the lattice oxygen atom in the arrays which binds with the dopant and has the closest distance from the

C atom of CO. O_b indicates the O atom of CO. d means the distances.

图4 CO在金属掺杂TNTAs中氧化的过渡态的优化构型

Fig.4 Optimized geometries of transition state of CO oxidation by lattice oxygen of M_1 -doped TNTAs
distances in nm, angles in degree

素的掺杂有利于CO与阵列的相互作用。

3.3 CO在金属掺杂TiO₂纳米管阵列上的氧化

CO弱吸附后, 我们进一步研究了CO和TNTAs的晶格氧反应生成CO₂的反应. 图4示出了在六种模型上反应所得到的过渡态结构, 其几何参数如表2所示. 可以看出所有二氧化钛纳米管阵列体系中的掺杂原子和参与反应的晶格氧O_a的键长变长, C与O_a之间的平均距离缩短, $\angle O_aCO_b$ 均在120°左右, 这样的弯曲结构使得CO分子的C端可以更加靠近O_a, O_a端受CO附近的管内表面氧原子的更大排斥, 导致更短的O_a-CO距离和更大的 $\angle O_aCO_b$ 角度. 处于过渡态的CO偏离了初始状态, C-O_b键均被拉长, 说明CO分子被活化了. CO氧化反应的终态几何参数如表2所示. 在每种纳米管阵列的终态结构中, $\angle O_aCO_b$ 均接近180°, C与O_b键长变大, CO中C-O键轻微活化; C与O_a的距离较初态和过渡态减小, 成键作用得到强化, 均对CO氧化起到促进作用. 氧化产物在结构上接近计算得到的自由CO₂分子(两个C-O键长0.1175 nm, 键角180°), 由于CO₂气体分子非常稳定, 相对不活泼, CO₂和管表面只有很弱的相互作用, 会很快脱附. 比较CO在六种体系中的氧化反应情况, 尽管CO吸附的结构不同, 但产物CO₂在V、Cr这两种掺杂体系及完美TNTAs中的结构均很相似, 在三种贵金属掺杂中的结构也表现出相似性, 但后者的C-O平均键长显著高于前者. 这种差异与掺杂离子的稳定氧化态、离子半径、掺杂原子与氧原子的配位环境等有密切关系.⁵¹

搜索CO氧化的过渡态, 可以知道CO在掺杂纳米管阵列中的氧化遵循氧化还原机理, 即所谓的Mars-van Krevelen机理:⁵² CO吸附在纳米管阵列中, 因纳米管阵列中与掺杂原子和钛原子共同成键的晶格氧原子活性高于其他氧原子, CO与该晶格氧原子发生氧化反应生成CO₂, CO₂解吸后形成氧空缺, 纳米管阵列处于还原态, 会被来自气相中的氧氧化. 这与DFT研究CO在Au掺杂金红石TiO₂(110)表面⁵³和锐钛矿TiO₂(001)表面⁵⁴的氧化机理一样. 事实上, CO和完美体相二氧化钛表面氧原子很难发生反应, 当表面氧原子处于低配位和碱性较强时, CO才有可能与该活性晶格氧反应生成CO₂,⁵⁴故CO能与TiO₂纳米管阵列中的晶格氧反应可归因于纳米管阵列所具有的限域效应.

为了更直观地认识CO在不同金属掺杂TNTAs中氧化反应的能量变化, 图5给出反应过程中初态、过渡态、终态结构的势能面图, 以CO吸附前的体系能量为能量零点. 可以看出, 与完美TNTAs相比, CO在金属掺杂TNTAs中氧化放出的热量更多. Cr掺杂使反应能垒升高, 不利于CO的氧化; V掺杂的能垒比完美TNTAs的能垒低0.03 eV, 几乎没有改变. Pd、Pt或Au掺杂使能垒明显降低, 特别是贵金属元素Pd或Au掺杂的反应活化能最低, 均为0.34 eV, 比CO在体相金红石TiO₂表面的氧化反应能垒(0.56 eV)⁵⁵低得多, 这是纳米管阵列独特的物化特性和不同金属掺杂导致的. 这说明合适的金属元素掺杂能使TiO₂纳米管阵列有更高的催化活性, 从而促

图5 CO在金属掺杂TNTAs中氧化的能量图

Fig.5 Potential energy diagrams of CO oxidation on M₁-doped TNTAs

进CO在较低的温度下氧化。

4 结 论

采用密度泛函理论研究了五种不同的金属V、Cr、Pd、Pt、Au掺杂二氧化钛纳米管阵列的几何与电子结构性质,特别研究了CO在其中的吸附及氧化机理。结果表明,金属原子的掺杂使二氧化钛纳米管阵列的带隙减小,光催化活性有所提高。CO以物理吸附方式弱吸附在六种纳米管阵列中,尽管吸附很弱,但能与晶格氧通过氧化还原机理生成CO₂,而CO和体相二氧化钛表面的氧原子很难发生反应,可以认为管腔独特的限域环境使CO能在二氧化钛纳米管阵列中得以催化氧化。合适的金属掺杂能促进CO氧化,除Cr以外的金属元素的掺杂降低了反应能垒,特别是贵金属Pd或Au的掺杂使能垒降低最为明显。Pd或Au掺杂TiO₂纳米管阵列这种优良的光催化剂可用于暗条件下CO的低温氧化。

References

- (1) Hoffman, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (1), 69.
- (2) Tachikawa, T.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11054.
- (3) Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Schmuki, P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, *44*, 2100.
- (4) Ivanovskaya, V. V.; Enyashin, A. N.; Ivanovskii, A. L. *Mendeleev Commun.* **2003**, *13* (1), 5.
- (5) Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338.
- (6) Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J. *Nano Lett.* **2007**, *7* (1), 69.
- (7) Varghese, O. K.; Gong, D.; Paulose, M.; Ong, K. G.; Dickey, E. C.; Grimes, C. A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 624.
- (8) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- (9) Rivera, A. P.; Tanaka, K.; Hisanaga, T. *Appl. Catal. B* **1993**, *3* (1), 37.
- (10) Gong, D.; Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Hu, W. C.; Singh, R. S.; Chen, Z.; Dickey, E. C. *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 3331.
- (11) Chien, S. H.; Liou, Y. C.; Kuo, M. C. *Synth. Met.* **2005**, *152*, 333.
- (12) Idakiev, V.; Yuan, Z. Y.; Tabakova, T.; Su, B. L. *Appl. Catal. A* **2005**, *281*, 149.
- (13) Bavykin, D. V.; Lapkin, A. A.; Plucinski, P. K.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C. *J. Catal.* **2005**, *235*, 10.
- (14) Tsai, C. C.; Teng, H. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4352.
- (15) Zhu, B.; Guo, Q.; Huang, X.; Wang, S.; Zhang, S.; Wu, S.; Huang, W. *J. Mol. Catal. A* **2006**, *249*, 211.
- (16) Enyashin, A. N.; Seifert, G. *Phys. Stat. Sol. B* **2005**, *242*, 1361.
- (17) Akpan, U. G.; Hameed, B. H. *Appl. Catal. A* **2010**, *375*, 1.
- (18) Ishitani, O.; Inoue, C.; Suzuki, Y.; Ibusuki, T. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **1993**, *72*, 269.
- (19) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T., Jr. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- (20) Murrini, L.; Leyva, G.; Litter, M. I. *Catal. Today* **2007**, *129*,

- 127.
- (21) Min, B. K.; Friend, C. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2709.
- (22) Campbell, C. T. *Science* **2004**, *306*, 234.
- (23) Corti, C. W.; Holliday, R. J.; Thompson, D. T. *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 253.
- (24) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301.
- (25) An, W.; Pei, Y.; Zeng, X. C. *Nano Lett.* **2008**, *8* (1), 195.
- (26) Einaga, H.; Harada, M.; Futamura, S.; Ibusuki, T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9290.
- (27) Vorontsov, A. V.; Savinov, E. N.; Barannik, G. B.; Troitsky, V. N.; Parmon, V. N. *Catal. Today* **1997**, *39*, 207.
- (28) Zhang, M.; Jin, Z. S.; Wang, S. B.; Zhang, S. L.; Zhang, Z. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2003**, *19*, 100. [张敏, 金振声, 王守斌, 张顺利, 张治军. 物理化学学报, **2003**, *19*, 100.]
- (29) Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* **1998**, *281*, 1647.
- (30) Bocuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Lu, P.; Akita, T.; Ichikawa, S.; Haruta, M. *J. Catal.* **2001**, *202*, 256.
- (31) Chen, M. S.; Goodman, D. W. *Science* **2004**, *306*, 252.
- (32) Chen, M.; Cai, Y.; Yan, Z.; Goodman, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6341.
- (33) Vesborg, P. C. K.; In, S. -I.; Olsen, J. L.; Henriksen, T. R.; Abrams, B. L.; Hou, Y.; Kleiman-Shwarsstein, A.; Hansen, O.; Chorkendorff, I. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11162.
- (34) Liu, Y. L.; You, C. R.; Li, Y.; He, T.; Zhang, X. Q.; Suo, Z. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2455. [刘玉良, 由翠荣, 李杨, 何涛, 张香芹, 索掌怀. 物理化学学报, **2010**, *26*, 2455.]
- (35) Yu, J.; Wu, G. S.; Mao, D. S.; Lu, G. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1751. [俞俊, 吴贵升, 毛东森, 卢冠忠. 物理化学学报, **2008**, *24*, 1751.]
- (36) Ntho, T. A.; Anderson, J. A.; Scurrrell, M. S. *J. Catal.* **2009**, *261*, 94.
- (37) Akita, T.; Okumura, M.; Tanaka, K.; Ohkuma, K.; Kohyama, M.; Koyanagi, T.; Date, M.; Tsubota, S.; Haruta, M. *Surf. Interface Anal.* **2005**, *37*, 265.
- (38) Meng, Q. Q.; Wang, J. G.; Xie, Q.; Li, X. N. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9251.
- (39) Meng, Q. Q.; Wang, J. G.; Xie, Q.; Dong, H. Q.; Li, X. N. *Catal. Today* **2011**, *165*, 145.
- (40) Su, Y.; Meng, Q. Q.; Wang, J. G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21338.
- (41) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508.
- (42) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756.
- (43) Perfew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- (44) Yang, K. S.; Dai, Y.; Huang, B. B.; Whangbo, M. H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6528.
- (45) Le, L. C.; Ma, X. G.; Tang, H.; Wang, Y.; Li, X.; Jiang, J. J. *Acta Phys. Sin.* **2010**, *59*, 1314. [乐伶聪, 马新国, 唐豪, 王扬, 李翔, 江建军. 物理学报, **2010**, *59*, 1314.]
- (46) Yao, Y. B.; Xie, T.; Gao, Y. M. *Handbook of Physical Chemistry*; Shanghai Science and Technology Press: Shanghai, 1985; pp 99–104. [姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 99–104.]
- (47) Xu, L.; Tang, C. Q.; Huang, Z. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1401. [徐凌, 唐超群, 黄宗斌. 物理化学学报, **2010**, *26*, 1401.]
- (48) Ghicov, A.; Schmidt, B.; Kunze, J.; Schmuki, P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *433*, 323.
- (49) Yang, K.; Dai, Y.; Huang, B. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2327.
- (50) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed.; CRC Press: New York, 1996.
- (51) Pala, R. G. S.; Metiu, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8617.
- (52) Mars, P.; van Krevelen, P. W. *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41.
- (53) Chretien, S.; Metiu, H. *Catal. Lett.* **2006**, *107*, 143.
- (54) Mguig, B.; Calatayud, M.; Minot, C. *J. Mol. Struct. -Theochem* **2004**, *709*, 73.
- (55) Wang, Z.; Zhao, Y.; Cui, X.; Tan, S.; Zhao, A.; Wang, B.; Yang, J.; Hou, J. G. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18222.