Adsorption and Activation of O₂ and CO on the Ni(111) Surface

DUAN Yuan, CHEN Mingshu^{*}, WAN Huilin

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

Abstract: Ni-based catalysts have been widely used in many important industrial heterogeneous processes such as hydrogenation and steam reforming owing to their sufficiently high activity yet significantly lower cost than that of alternative precious-metal-based catalysts. However, nickel catalysts are susceptible to deactivation. Understanding the adsorption and activation behavior of small molecules on the model catalyst surface is important to optimize the catalytic performance. Although many studies have been carried out in recent years, the initial oxidation process of nickel surface is still not fully understood, and the influence of the adsorption sequence of CO and O₂ and their co-adsorption is controversial. In this study, the surface oxygen species on Ni(111) and the co-adsorption of CO and O₂ were explored using high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), Auger electron spectroscopy (AES), and low energy electron diffraction (LEED). HREELS can provide useful information about the surface structure, surface-adsorbed species, adsorption sites, and interactions between surface oxygen species and CO on the surface. The results showed that there were two kinds of oxygen species after the oxidation of Ni(111), and the energy loss peaks at 54–58 meV were ascribed to surface chemisorbed oxygen species, and the peak at 69 meV to surface nickel oxide. The chemisorbed oxygen at low coverage displayed a LEED pattern of (2 × 2), revealing the formation of an ordered surface structure. As the amount of oxygen increased, the energy loss peak at 54 meV shifted to 58 meV. At an O₂ partial pressure of 1 × 10⁻⁸ Torr (1 Torr = 133.32 Pa), the AES ratio of O/Ni remained almost unchanged after dosing 48 L, which indicated that the surface nickel oxide was relatively stable. The surface chemisorbed oxygen species was less stable, which could change to surface nickel oxide after annealing in vacuum. CO adsorbed on Ni(111) at room temperature with tri-hollow and a-top sites. Upon annealing in vacuum, a-top CO weakened first and then disappeared completely at 520 K, whereas tri-hollow CO was much more stable. The pre-adsorption of CO could suppress O₂ adsorption and oxidation of the Ni(111) surface. The presence of oxygen could then gradually remove and replace CO with O₂. The surface oxygen species preferred the tri-hollow sites, resulting in more a-top adsorbed CO during the co-adsorption of CO and oxygen. The surface chemisorbed oxygen species were more active and could react with CO at room temperature; however, the surface nickel oxide was less active, and could only be reduced at a higher temperature and higher partial pressure of CO.

Key Words: Ni(111); High-resolution electron energy loss spectroscopy; Activation of O₂ and CO; Surface oxygen species; CO adsorption; Co-adsorption of CO and O₂

Received: February 4, 2018; Revised: March 1, 2018; Accepted: March 2, 2018; Published online: March 7, 2018.

^{*}Corresponding author. Email: chenms@xmu.edu.cn; Tel.: +86-592-2183723.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21073149, 21573180, 91545204).
国家自然科学基金(21273178, 21573180, 91545204)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

O₂ 和 CO 在 Ni(111)表面的吸附活化

段园, 陈明树*, 万惠霖

厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005

摘要: 采用高分辨电子能量损失谱(HREELS)、俄歇电子能谱(AES)和低能电子衍射(LEED)研究镍单晶表面氧化物及 CO 与 O₂ 的共吸附。实验结果表明, Ni(111)表面氧化后存在两种氧化物, 位于 54 meV 能量损失峰的表面化学吸附氧化物和位于 69 meV 能量损失峰的表面氧化镍。首先, 随着暴露氧量的增加, 表面化学吸附氧化物的能量损失峰蓝移至 58 meV; 其次, 通过真空退火及与 CO 相互作用考察, 发现表面化学吸附氧化物较不稳定。在室温条件下, 表面预吸附形成的表面化学吸附氧化物与 CO 共吸附, 导致端位吸附 CO 增多, 表明氧优先吸附在穴位上, 随着 CO 暴露量的增加化学吸附氧化物与 CO 反应脱去; 而表面氧化镍需在较高温度和较高 CO 分压下才能被 CO 还原。预吸附 CO 可被氧逐渐移去。

关键词: Ni(111); 高分辨电子能量损失谱; 表面 O₂ 和 CO 活化; 表面氧化物; CO 吸附; CO 和 O₂ 共吸附
中图分类号: O647; O643

1 引言

催化过程主要发生在催化剂的表面, 包括反应物分子扩散、吸附、活化/解离、反应以及产物的脱附等过程。多相催化过程中多种吸附位或活性位共存, 通常存在多种反应中间物种或表面物种, 产物分布较广, 表征信息复杂。表面科学技术可以为多相催化研究提供分子、原子水平的深入认识¹⁻³。这类研究通常包含反应物分子与固体表面的相互作用、表面吸附物种间的相互作用、活性中心位的本质、表面缺陷位的作用、表面氧化物薄膜的结构和性质等⁴⁻⁸。

镍基催化剂在催化反应中具有广泛的应用和研究, 尤其是在催化氧化、加氢等方面, 如 CO 的甲烷化反应⁹⁻¹¹和催化重整反应¹²⁻¹⁵, 镍基催化剂具有高活性、低成本和储量丰富的优势。然而, 镍基催化剂易积碳的缺点使催化剂容易失活。改善 Ni 催化剂性能的研究主要集中于镍与贵金属的合金、镍的分散度、碱金属掺杂和使用还原性载体等¹⁶⁻¹⁸。近期 Yuan 等人¹⁹使用时间分辨近常压 X 射线光电子能谱((TR)NAP-XPS)、LEED 和扫描隧道显微镜(STM)等技术研究了二氧化碳-甲烷重整反应的氧化物, 推测 Ni-O 物种具有本征的抗积碳性能, 在一定条件下表面氧可作为中间体与解离的碳物种反应。另一方面, Zhao 等人²⁰发现表面 Ni 氧化物覆盖层和金属 Ni 之间的界面改变了 Ni 纳米颗粒的几何构型和电子结构, 在光照下可以活化 CO。

虽然, 近些年人们对于 Ni 表面 O₂、CO 或 H₂ 等小分子的相互作用进行了一些研究²¹⁻²³, 但是镍表面氧化的初始过程仍未完全明确。受温度、氧

气分压和基底原子排列取向的影响, Ni 的氧化形成不同的表面氧化物, 其 CO 吸附位点和 CO 氧化催化性能也不同²⁴⁻²⁸。详细探究催化剂活性表面的结构和表面物种可以为精确调控催化剂的性能提供重要依据。其次, 由于贵金属和一些过渡金属的 C-端吸附对于 CO 局部覆盖、其他共吸附物种(电子给体或受体)及吸附次序等非常敏感。可通过振动光谱研究表征出吸附态 CO 的许多特征²⁹。

因此, 为了进一步理解 Ni 的氧化反应的初始过程及 Ni 氧化后表面物种对于 CO 吸附和反应的影响, 本文采用高分辨电子能量损失谱(HREELS)、俄歇电子能谱(AES)、低能电子衍射(LEED)等表征手段, 考察了不同条件下暴露氧气时, Ni 表面氧化物的变化, 同时考察了 Ni 表面氧化物的生长条件以及 CO 的相互作用。选择 Ni(111)晶面, 是因为这种紧密堆积平面具有较高的对称性, 相较于 Ni(110)和 Ni(100)具有较低的活性。而且, Liu 等人^{30,31}报道, Ni(111)面对于 CO₂ 重整或氢化都表现出较高的耐焦化性。

2 实验部分

实验在真空度优于 2×10^{-9} Torr (1 Torr = 133.32 Pa)的条件下进行, 真空腔体配有 HREELS (LK5000, LK technologies, USA)、AES、LEED、离子枪(ion gun)。HREELS 可以测定固体表面吸附原子和分子的振动信息, 并可得出表面结构、吸附位等信息, 灵敏度高。HREELS 的电子束入射能量为 7.254 eV, 入射电子束和检测电子束与单晶表面法线夹角均为 55°, 分辨率为 1.9–2.4 meV。在 AES 中, 用 Ni LMM (849 eV), O KLL (510 eV),

C KLL (275 eV)的峰-峰高度求得表面 Ni、O 和 C 的含量。LEED 用于观测表面结构。不同条件处理样品后,都是在气氛下降温后抽为超高真空状态,在室温下采集谱图。

Ni(111)单晶样品通过钼丝固定在四维(XYZ 和 θ)的自制样品架上,采用电流直接加热的方式加热,通过点焊在样品后面的 C-型热电偶(5%Re/95%W-26%Re/74%W)测温。室温氩离子蚀刻($p_{\text{Ar}} = 1 \times 10^{-6}$ Torr, 离子束能量(beam energy) = 1.2 keV, 发射电流(emission current) = 20 mA)和 1000 K 退火重复循环清洁样品,通过几个氧化和还原循环消除碳污染物,直到杂质含量低于 AES 检测限(< 1% ML)、出现清晰的 LEED (1×1)衍射点。高纯度(> 99.999%)的 O_2 、CO 等气体均为香港特殊气体有限公司产品,通过漏阀引入真空腔体。

3 结果与讨论

3.1 Ni-O 相互作用

Ni(111)在不同氧气分压下,室温氧化 5 min 后, HREELS(图 1a)结果显示,表面先出现位于 54 meV 的能量损失峰并在增加氧气分压后蓝移至 58 meV, 相应的 LEED 图像呈现(2×2)结构(如图 1c 插图), 归属为表面化学吸附氧物种³²; 随着氧气

分压的增大,位于 69 meV 的能量损失峰出现并逐渐增强,这一特征峰可归属为表面氧化镍^{33,34}。结合 AES 谱(图 1c)中 O/Ni 相对含量先快速增大后趋于平缓的变化,显示金属 Ni 表面活化氧速率较快,形成表面氧化物后,表面活化氧或氧往近表面的迁移的速度变慢。

固定氧气分压为 1×10^{-8} Torr, 室温考察不同暴氧量的变化(图 1b)。当暴氧量达到 48 L ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6}$ Torr·s)后, O/Ni 俄歇比值(如图 1d)基本保持稳定,而且 HREELS 中对应的两种氧物种的能量损失峰的相对比值也基本不变。在放入 84 L 氧气后,将氧气分压增加到 1×10^{-7} Torr 再放入 30 L 的氧气,其 O/Ni 俄歇比值仍未变化。表明在室温较低氧气分压下 NiO 层形成之后,表面氧化物比较稳定,即钝化了 Ni 的表面,该实验结果与文献³⁵报道结论一致。

氧气分压为 1×10^{-6} Torr, 室温氧化 5 min 后的 Ni(111)表面经不同温度真空退火(图 2a), HREELS 谱图中位于 58 meV 的能量损失峰逐渐减弱至 750 K 退火后消失,该峰在室温重新暴露氧(氧气分压为 1×10^{-6} Torr, 5 min)后可以再次出现,且俄歇谱图(图 2b)中 O/Ni 俄歇比值回升,表明对应的表面氧物种较不稳定,温度升高后表面化学吸附氧物种转化为表面氧化镍,重新吸附氧

图 1 (a) Ni(111)表面在不同氧气分压下室温氧化的 HREELS 图; (b) Ni(111)表面在室温氧气分压为 1×10^{-8} Torr, 不同暴露氧量的 HREELS 图; (c) O/Ni 俄歇比值随着氧气分压的变化图(插图: Ni(111)表面氧气分压为 1×10^{-8} Torr, 室温氧化 5 min 后的 LEED 衍射图); (d) 俄歇 O/Ni 比值在固定氧气分压为 1×10^{-8} Torr 随着暴氧量的变化图

Fig. 1 (a) HREELS spectra of Ni(111) after exposing to oxygen with various pressure at room temperature (RT); (b) HREELS spectra of Ni(111) after exposing to different amount of O_2 with $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-8}$ Torr at RT; (c) O/Ni AES ratio as a function of the oxygen pressure (Inset: LEED pattern of Ni(111) after exposing to 1×10^{-8} Torr O_2 for 5 min at RT); (d) O/Ni AES ratio as a function of the oxygen exposing amount with $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-8}$ Torr.

图2 (a) Ni(111)表面室温氧化再不同温度真空退火后的 HREELS 谱图; (b) O/Ni 俄歇比值随退火温度的变化(插图: 氧气分压为 1×10^{-6} Torr, 室温氧化 5 min, 接着 750 K 退火后的 LEED 衍射图)

Fig. 2 (a) HREELS spectra Ni(111) oxidized at room temperature then annealed at various temperatures in vacuum; (b) Auger ratio of O/Ni as a function of the annealing temperature (Inset: LEED pattern of the Ni(111) surface after exposing to 1×10^{-6} Torr O_2 for 5 min at RT and following by annealing at 750 K in vacuum).

气后表面 O/Ni 俄歇比值略高于初始室温氧化的表面 O/Ni 俄歇比值也说明了这一点。750 K 退火后的 LEED 图像(图 2b 插图)呈现清晰的六重对称衍射图, 结合 HREELS 结果(图 2a)表明高温退火形成具有规整结构的表面氧化物^{36,37}。另外, 谱图中位于 457 meV 的峰归属于表面羟基振动, 该峰的出现可能是少量的污染所致, 可以通过退火除去³⁸。

3.2 Ni-CO 相互作用

为考察 CO 和 O 的共吸附, 我们进而考察了室温下清洁 Ni(111) 表面吸附不同量 CO 的 HREELS 谱, 如图 3a 所示, 234 和 253 meV 的振动峰分别归

图3 (a) Ni(111)表面室温吸附 CO 的 HREELS 谱图; (b) Ni(111)表面室温饱和吸附 CO 后升温脱附的 HREELS 谱图

Fig. 3 HREELS spectra for (a) CO absorption on Ni(111) at RT and (b) flashed to different temperatures. (b) a: surface saturated with CO.

属于 C-O 穴位吸附和端位吸附。当吸附量达到 0.6 L 时, 两峰的相对强度不再发生明显变化, O/Ni 和 C/Ni 俄歇比值变化趋于稳定, 表明 CO 已达到吸附饱和。在一个简单的中心力模型中, 预期 Ni-CO 伸缩频率随着配位数的减少而增加, 表面法线与 Ni-CO 键之间的角度从三配位点到顶点降低, 从而增加了垂直于表面的合力常数³⁹。因此, 位于 46 meV 的振动峰对应于穴位吸附 Ni-C 键, 而 58 meV 的振动峰对应于端位吸附 Ni-C 键。而且, 由于配位金属原子数目不同, 它们与 O_2 的共吸附实验可能会有所不同。

考察 CO 脱附随温度变化, HREELS 谱(图 3b)显示位于 58 meV 的端式吸附 Ni-C 键振动峰和对应的位于 253 meV 的端式吸附的 C-O 振动峰, 在真

空退火过程中首先减弱,至520 K时完全消失。而穴位C—O吸附峰强度随温度升高而减弱并且向低频移动,这与CO在Ni表面的覆盖度有关,主要是由于Ni的 d 轨道电子对于CO反键轨道 $2\pi^*$ 的反馈作用随着覆盖度的增加而减弱。

3.3 CO—O 在 Ni(111)表面的相互作用

3.3.1 预吸附 CO

室温下将预吸附 CO 至饱和的 Ni(111)表面暴露不同量的 O_2 , HREELS 谱(图 4a, b)中可以看到 CO 吸附后的表面更易形成位于 54 meV 的表面氧物种,且对应于穴式吸附的位于 46 meV 的 Ni—C 键首先减弱,可能是表面化学吸附氧物种偏向于吸附在穴位,竞争吸附和/或反应,又因在暴露气相 O_2 过程导致穴式吸附的 CO 首先被移去。对比只吸附氧和预吸附 CO 再吸附氧过程的 O/Ni 俄歇比值随暴露量的关系(图 4c),只吸附氧的初期斜率明显大于预吸附 CO 再吸附氧的斜率,表明预吸附 CO 使得镍表面的氧化速度在初始阶段减缓,与 HREELS 观测到的结果一致。与 Pt-族金属不

图 4 (a)、(b)饱和吸附 CO 后的 Ni(111)表面吸附 O_2 的 HREELS 谱图; (c) O_2 分别在饱和吸附 CO 表面与清洁表面吸附后 O/Ni 俄歇比值

Fig. 4 (a), (b) HREELS spectra of O_2 adsorbed on the Ni(111) surface with saturated CO; (c) AES ratio of O/Ni as a function of the O_2 exposing amount.

同,预吸附 CO 在室温下难以被氧置换或反应移去,导致 Pt-族金属上 CO 催化氧化通常需在较高温度下进行⁴⁰。

3.3.2 预吸附 O_2 过程

图 5a 是 Ni(111)表面室温吸附 1.2 L O_2 在 520 K 闪退后,吸附 CO 的 HREELS 谱。与实验预期相同的是,位于 54 meV 的振动峰在低氧覆盖度出现,连续暴露 CO,位于 46、58、234 和 253 meV 的振动峰出现,位于 54 meV 的振动峰逐渐减弱。位于 46 和 253 meV 的 CO 端式吸附的振动峰与清洁表面吸附 CO 相比增强。

为了进一步考察预吸附氧气的影响,室温下

图 5 (a) CO 与预吸附 1.2 L O_2 的 Ni(111)表面作用的 HREELS 谱图; (b) 预吸附不同量 O_2 后再吸附 6 L CO 的 HREELS 谱图; (c) HREELS 穴位与端位吸附 CO 峰强度比值与俄歇 C/O 比值的关

Fig. 5 HREELS spectra of (a) various amount of CO on Ni(111) surface after pre-adsorption of 1.2 L O_2 ; (b) 6 L CO on the Ni(111) surface pre-adsorbed different amount of O_2 ; (c) Plots of the ratio of the hollow CO/a-top CO and Auger ratio of C/O.

(c): (a–e) are exposed to CO at room temperature with 0.6, 3, 15, 30 and 300 L, respectively; (f–g) are exposed to CO at 428, 520 K ($p_{CO} = 1 \times 10^{-6}$ Torr, 10 min); (h–j) are exposed to CO at 520, 673, 793 K ($p_{CO} = 1 \times 10^{-5}$ Torr, 10 min).

图 6 Ni(111)表面预吸附氧气后再吸附 CO 的表面
对氧吸附的影响

Fig. 6 HREELS spectra of co-adsorption of CO and
O₂ on Ni(111).

Inset: Plots of the ratio of the hollow CO/a-top CO and Auger ratio of C/O in this condition. (a) 6 L CO after 3 L O₂; (b) +3 L O₂; (c) +3 L O₂; (d) +6 L O₂; (e) +6 L CO.

预吸附不同量的氧气后暴露 6 L 的 CO。HREELS(图 5b)谱中位于 234 meV 的 C—O 穴位吸附强度随着暴露量的增大逐渐减弱,位于 253 meV 的 C—O 端式吸附强度略有增强。表明预吸附氧抑制了 CO 分子在穴位的吸附,这可能是因氧在 Ni(111)表面优先占据三重穴位。

HREELS 谱(图 5a)中可以看到位于 54 meV 的 Ni 表面氧化物种相对含量在室温随着 CO 量增加有所减小,而且在升温后,镍表面氧化物种减少至在光谱图中难以分辨,表明 CO 与表面化学吸附氧化物种发生反应。另外,分析 HREELS 图谱中穴位吸附和端式吸附强度相对比值,也可发现表面 CO 的碳和表面总的氧的相对量影响 CO 在表面的吸附位(图 5c)。

3.3.3 预吸附氧气后吸附 CO, 再吸附氧气过程

考察了在 O₂、CO 分压均为 1×10^{-8} Torr 时,预吸附 3 L O₂ 后,再吸附 6 L CO 的表面(如图 6 曲线 a)对氧的吸附活化作用。HREELS 谱图(图 6)中连续加入两次 3 L 和 6 L O₂ (曲线 b、c、d)时,穴位吸附与端位吸附 CO 强度均减弱,表明预吸附氧部分抑制 CO 在穴位吸附,再暴露氧气与不同吸附位上的 CO 作用没有区别。另外,插图中穴位吸附 CO 和端位吸附 CO 相对比值和表面俄歇碳和氧相对量的关系和图 5c 的结果一致。

最后加入 6 L CO 后,位于 69 meV 的峰明显减弱,位于 233 和 253 meV 的 CO 吸附峰再次出

图 7 表面氧化镍与 CO 在不同条件下作用的
HREELS 谱图

Fig. 7 HREELS spectra of the reaction of CO with surface
nickel oxide in different experimental conditions.

(a) 300 K 30 L O₂; (b)–(e) exposed to CO at 300, 450, 550, 650 K ($p_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-7}$ Torr); (f) exposed to CO at 650 K ($p_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-6}$ Torr); (g) exposed to CO at 650 K ($p_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-5}$ Torr)

现(曲线 e),表明曲线 d 表面并未被镍表面氧化物种完全覆盖且可被 CO 替除。可能与文献中报道的 Pt(111)表面相似⁴¹,预吸附氧气使得 CO 端位吸附增强,但是 CO 氧化反应发生在表面氧化物边界有关。

3.3.4 表面氧化镍的 CO 还原考察

在 300 K,氧气分压为 5×10^{-8} Torr 下,形成表面氧化镍。如图 7 所示,当 CO 分压为 1×10^{-7} Torr,温度从 300 K 到 550 K 处理 10 min 并均降回到室温(曲线 b、c、d),HREELS 谱图峰强度和位置都没有明显变化,表明室温下 CO 难以吸附在氧化镍表面上,而且在 550 K 时也未能把表面氧化镍还原;在 CO 气氛下 650 K 时处理 10 min,位于 58 meV 的表面吸附氧化物种的能量损失峰明显减弱,位于 69 meV 的表面氧化镍的能量损失峰开始逐渐减弱,同时位于 234 和 253 meV 的 CO 吸附峰出现,直至表面被完全还原(曲线 e、f、g),表明 CO 还原优先从表面吸附氧化物种开始,表面氧化镍较难被 CO 还原。

4 结论

确认临氧条件下 Ni(111)表面存在的表面化学吸附氧和表面氧化镍两种氧化物种,其中表面化学吸附氧经真空退火可以转化成表面氧化镍;表面化学吸附氧化物种抑制 CO 在 Ni(111)表面的穴位吸附,但对端位吸附影响不明显。另一方面,我们发

现预吸附氧气表面再吸附 CO 时, 表面 C/O 的相对比值对 CO 在表面穴位和端位的吸附位置有影响。表面化学吸附氧物种较易与 CO 反应生成 CO₂ 脱去, 而表面氧化镍须在较高温度和较高 CO 分压下才能被 CO 还原。

References

- (1) Ertl, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (19), 3524.
doi: 10.1002/anie.200800480
- (2) Ertl, G.; Knoezinger, H.; Schueth, F.; Weitkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008; Vol. 8, pp. 1309–1310.
- (3) Chen, M. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2017**, *33* (12), 2424.
[陈明树. 物理化学学报, **2017**, *33* (12), 2424.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB201707171
- (4) Beniya, A.; Ikuta, Y.; Isomura, N.; Hirata, H.; Watanabe, Y. *ACS Catal.* **2017**, *7* (2), 1369. doi: 10.1021/acscatal.6b02714
- (5) Netzer, F. P.; Fortunelli, A. *Oxide Materials at the Two-Dimensional Limit*; Springer: Heidelberg, 2016; 234, pp. 119–142.
- (6) Schaub, R.; Thosttrup, P.; Lopez, N.; Laegsgaard, E.; Stensgaard, I.; Norskov, J. K.; Besenbacher, F. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87* (26), 266104/1. doi:10.1103/PhysRevLett.87.266104
- (7) Kuhlbeck, H.; Odoerfer, G.; Jaeger, R.; Xu, C.; Mull, T.; Baumeister, B.; Illing, G.; Menges, M.; Freund, H. J.; Weide, D.; Andresen, G.; Watson, G.; Plummer, E. W. *Vacuum* **1990**, *41* (1–3), 34. doi:10.1016/0042-207X(90)90263-X
- (8) Shao, S. M.; Xi, G. K.; Wang, J. R.; Li, S. L.; Yang, X. Z.; Wang, J. H.; Zhou, Z. Q.; He, T. X.; Yu, B. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **1992**, *8* (6), 767. [邵淑敏, 席光康, 王君容, 李胜林, 杨学柱, 王金合, 周志强, 贺添喜, 于宝霞. 物理化学学报, **1992**, *8* (6), 767.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB19920610
- (9) Mills, G. A.; Steffgen, F. W. *Catal. Rev.* **1973**, *8* (2), 159.
doi: 10.1080/0161497408071860
- (10) Gao, J. J.; Wang, Y. L.; Ping, Y.; Hu, D. C.; Xu, G. W.; Gu, F. N.; Su, F. B. *RSC Adv.* **2012**, *2* (6), 2358. doi: 10.1039/c2ra00632d
- (11) Hu, D. C.; Gao, J. J.; Ping, Y.; Jia, L. H.; Gunawan, P.; Zhong, Z. Y.; Xu, G. W.; Gu, F. N.; Su, F. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (13), 4875. doi: 10.1021/ie300049f
- (12) Li, S. R.; Gong, J. L. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (21), 7245.
doi: 10.1039/C4CS00223G
- (13) Wang, Y.; Yao, L.; Wang, S. H.; Mao, D. H.; Hu, C. W. *Fuel Process. Technol.* **2018**, *169*, 199. doi: 10.1016/j.fuproc.2017.10.007
- (14) Abdullah, B.; Ghani, N. A. A.; Vo, D. V. N. *J. Cleaner Prod.* **2017**, *162*, 170. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.176
- (15) Li, C. L.; Fu, Y. L.; Bian, G. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2003**, *19* (10), 902. [李春林, 伏义路, 卞国柱. 物理化学学报, **2003**, *19* (10), 902.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20031004
- (16) Liu, C. J.; Ye, J. Y.; Jiang, J. J.; Pan, Y. X. *ChemCatChem* **2011**, *3* (3), 529. doi: 10.1002/cctc.201000358
- (17) Trimm, D. L. *Catal. Today* **1997**, *37* (3), 233.
doi: 10.1016/S0920-5861(97)00014-X
- (18) Chen, C. S.; Lin, J. H.; You, J. H.; Yang, K. H. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (11), 3773. doi: 10.1021/jp904434e
- (19) Yuan, K. D.; Zhong, J. Q.; Zhou, X.; Xu, L. L.; Bergman, S. L.; Wu, K.; Xu, G. Q.; Bernasek, S. L.; Li, H. X.; Chen, W. *ACS Catal.* **2016**, *6* (7), 4330. doi: 10.1021/acscatal.6b00357
- (20) Zhao, Y. F.; Zhao, B.; Liu, J. J.; Chen, G. B.; Gao, R.; Yao, S. Y.; Li, M. Z.; Zhang, Q. H.; Gu, L.; Xie, J. L.; Wen, X. D.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; Ma, D.; Zhang, T. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (13), 4215. doi: 10.1002/anie.201511334
- (21) Oku, M.; Brundle, C. R. *J. Vac. Sci. Technol.* **1982**, *20* (3), 532.
doi: 10.1116/1.571424
- (22) Park, R. L.; Farnsworth, H. E. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40* (8), 2354.
doi: 10.1063/1.1725514
- (23) Saiki, R.; Kaduwela, A.; Osterwalder, J.; Sagurton, M.; Fadley, C. S.; Brundle, C. R. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1987**, *5* (4, Pt. 1), 932.
doi: 10.1116/1.574299
- (24) Beckerle, J. D.; Yang, Q. Y.; Johnson, A. D.; Ceyer, S. T. *Surf. Sci.* **1988**, *195* (1), 77. doi: 10.1016/0039-6028(88)90781-9
- (25) Munoz-Marquez, M. A.; Tanner, R. E.; Woodruff, D. P. *Surf. Sci.* **2004**, *565* (1), 1. doi: 10.1016/j.susc.2004.06.204
- (26) Mu, R. T.; Fu, Q.; Xu, H.; Zhang, H.; Huang, Y. Y.; Jiang, Z.; Zhang, S.; Tan, D. L.; Bao, X. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (6), 1978.
doi: 10.1021/ja109483a
- (27) Chiarello, G.; Formoso, V.; Infusino, E.; Marino, A.; Agostino, R. G.; Colavita, E. *Surf. Sci.* **2007**, *601* (1), 104.
doi: 10.1016/j.susc.2006.09.010
- (28) Politano, A.; Chiarello, G. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (28), 13541.
doi: 10.1021/jp202212a
- (29) Politano, A.; Chiarello, G. *Vib. Spectrosc.* **2011**, *55* (2), 295.
doi: 10.1016/j.vibspec.2010.12.010
- (30) Zhao, B. R.; Yan, X. L.; Zhou, Y.; Liu, C. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (24), 8182. doi: 10.1021/ie400688y
- (31) Pan, Y. X.; Liu, C. J.; Shi, P. *J. Power Sources* **2008**, *176* (1), 46.
doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.10.039
- (32) Chen, J. G.; Weisel, M. D.; Hall, R. B. *Surf. Sci.* **1991**, *250* (1–3), 159. doi:10.1016/0039-6028(91)90718-8
- (33) Tyuliev, G. T.; Kostov, K. L. *Phys. Rev. B* **1999**, *60* (4), 2900.
doi: 10.1103/PhysRevB.60.2900
- (34) Langell, M. A.; Nassir, M. H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (12), 4162.
doi: 10.1021/j100012a042
- (35) Lambers, E. S.; Dykstal, C. N.; Seo, J. M.; Rowe, J. E.; Holloway, P.

- H. *Oxid. Met.* **1996**, *45* (3/4), 301. doi: 10.1007/BF01046987
- (36) Kitakatsu, N.; Maurice, V.; Marcus, P. *Surf. Sci.* **1998**, *411* (1/2), 215. doi: 10.1016/S0039-6028(98)00372-0
- (37) Kitakatsu, N.; Maurice, V.; Hinnen, C.; Marcus, P. *Surf. Sci.* **1998**, *407* (1–3), 36. doi: 10.1016/S0039-6028(98)00089-2
- (38) Rohr, F.; Wirth, K.; Libuda, J.; Cappus, D.; Baeumer, M.; Freund, H. *J. Surf. Sci.* **1994**, *315* (1–2), L977. doi: 10.1016/0039-6028(94)90529-0
- (39) Erley, W.; Ibach, H.; Lehwald, S.; Wagner, H. *Surf. Sci.* **1979**, *83* (2), 585. doi: 10.1016/0039-6028(79)90065-7
- (40) Chen, M. S.; Zheng, Y. P.; Wan, H. L. *Top. Catal.* **2013**, *56* (15–17), 1299. doi: 10.1007/s11244-013-0140-0
- (41) Ertl, G. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2002**, *182* (1), 10. doi: 10.1016/S1381-1169(01)00460-5