

掺氮石墨烯-铜基催化剂的制备及催化性能

唐晓宁 邵姣婧*

(贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: 采用水热法合成掺氮石墨烯(N/GN), 通过超声辅助等体积浸渍法制备掺氮石墨烯-铜基催化剂(Cu-N/GN)。通过 XRD、SEM、TEM、 N_2 吸附脱附、XPS 和 XAES 对催化剂的微观结构、形貌及元素组成进行表征, 并考察 Cu-N/GN 对乙炔氢氯化反应的催化性能。结果表明: 在催化剂中铜颗粒尺寸较小、均匀分布于 N/GN 片层上, 且铜含量较低(3.6%); Cu-N/GN 对乙炔氢氯化反应的催化效果良好, 乙炔转化率为 68%, 氯乙烯选择性为 99%。

关键词: 乙炔氢氯化反应; 掺氮石墨烯; 铜基催化剂; 超声辅助

中图分类号: TQ325.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)10-1767-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.219

Preparation and Catalytic Properties of Nitrogen Doped Graphene/Copper-Based Catalyst

TANG Xiao-Ning SHAO Jiao-Jing*

(School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Nitrogen doped graphene (N/GN) and nitrogen doped graphene/copper-based catalyst (Cu-N/GN) were fabricated by hydrothermal treatment and ultrasonic-assisted equal volume impregnation method, respectively. The microstructure, morphology and elemental composition of Cu-N/GN catalyst were respectively characterized by XRD, SEM, TEM, N_2 adsorption-desorption, XPS and XAES. The catalytic performance of Cu-N/GN toward acetylene hydrochlorination was investigated. The results shown that the size of Cu particles is small and Cu species uniform distribution loading N/GN sheets with relatively low amount of Cu (3.6%) in the catalyst. The Cu-N/GN catalyst exhibits good catalytic activity for the acetylene hydrochlorination, and its acetylene conversion and vinyl chloride selectivity are about 68% and 99%, respectively.

Keywords: acetylene hydrochlorination; nitrogen doped grapheme; copper-based catalyst; ultrasonic-assisted

0 引言

聚氯乙烯是氯乙烯单体(vinyl chloride monomer)通过聚合反应制备的, 工业上生产氯乙烯的方法主要有两种: 乙烯法和乙炔法。基于我国能源结构现状, 我国主要采用乙炔法制备氯乙烯单体^[1-2], 在该制备工艺中活性炭负载 $HgCl_2$ 催化剂($HgCl_2/C$)扮演着重要的角色。然而, 剧毒 $HgCl_2$ 活性组分极易挥发, 不仅造成催化剂失活, 还严重危害工人健康, 污

染环境^[3-4]。因此, 无汞催化剂的研发是聚氯乙烯行业发展的必经之路, 也是实现该行业可持续发展的关键环节^[5-8]。

就催化剂的活性组分而言, 在种类多样的无汞催化剂中, $AuCl_3/C$ 催化剂的研发引起了广泛关注, 是因为其具有高活性和选择性。但是, Au 基催化剂成本高、稳定性差成为制约其进一步发展的瓶颈问题。近年来, 许多学者致力于研究和对比一系列过渡族金属氯化物对乙炔氢氯化反应的催化性能, 发

收稿日期: 2019-05-24。收修改稿日期: 2019-07-26。

贵州省科技厅联合基金(黔科合 LH 字[2015]7653)和贵州省科技计划(黔科合平台人才[2017]5788)资助项目。

*通信联系人。E-mail: shaojiao_jing@163.com

现这些金属催化活性顺序为^[4]: $\text{Pd}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \sim \text{Cu}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。由于 Cu 价格低、毒性低、热力学稳定性好及催化活性优良,使得 CuCl_2 成为理想的催化剂活性组分。然而,与 HgCl_2 或 AuCl_3 相比,Cu 基催化剂的反应活性较低 ($\text{Cu400Ru/MWCNTs}^{[9]}$, $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4\text{-AC}^{[10]}$, $\text{Cu-NCNT}^{[11]}$),成为 Cu 基催化剂亟待解决的问题。

另一方面是乙炔氢氯化反应催化剂的载体。与二氧化硅、金属氧化物和沸石相比,碳材料由于具有高的电子导电率和大的比表面积,表现出更好的催化活性。掺氮活性炭在氮原子的作用下,可以修饰电子结构,从而提高其润湿性和亲水性。而在碳材料中,自 2004 年石墨烯被发现以来,备受各领域关注。石墨烯实质就是单层石墨,是 sp^2 杂化碳原子构成的蜂窝状的六元环,有着独特的二维纳米结构。与乙炔氢氯化反应催化剂中常用的载体相比,石墨烯高理论比表面积($2\,630\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)表现出更大优势^[12]。然而,有关掺氮石墨烯与活性组分 Cu 进行复合的相关报道较少,将 Cu 与掺氮石墨烯复合制备乙炔氢氯化反应催化剂具有一定研究价值。

基于以上分析,本文以 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为活性组分、掺氮石墨烯为载体,采用超声辅助等体积浸渍法制备了乙炔氢氯化反应掺氮石墨烯-铜基催化剂(Cu-N/GN)。 Cu-N/GN 催化剂的微观结构表征证明:该催化剂具有较大的比表面积,且活性组分 Cu^{2+} 均匀分布于载体 N/GN 上;催化剂中 C、O、N、Cu 和 Cl 元素共存。催化性能测试结果表明: Cu-N/GN 表现出良好的催化活性(68%)和对氯乙烯单体优良的选择性(99%)。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 购自上海精化科技研究所;尿素,天津市致远化学试剂有限公司;盐酸,重庆川东化工(集团)有限公司;氧化石墨为课题组自制,详细制备步骤可参考已发表论文^[13]。

1.2 催化剂制备

1.2.1 载体的制备

称取氧化石墨粉末(GO)400 mg 加入到 200 mL 去离子水中,超声 2 h 后得到 $2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ GO 分散液。按 GO 分散液与尿素 1:30 的比例进行超声混合,混合均匀后倒入反应釜,在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热反应 12 h。随炉冷却至室温,用去离子水洗涤、干燥后得

到掺氮石墨烯(N/GN)。作为对比实验,制备了石墨烯(GN),步骤与掺氮石墨烯相似,只是前驱体中没有添加尿素。

1.2.2 催化剂的制备

分别称取 GN 和 N/GN 20 g 于 2 个烧杯中,在烧杯中分别加入含铜量为 4%的 CuCl_2 溶液 25 mL,然后在恒温水浴锅中 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 下浸渍 5 h,之后超声处理 1 h;最后将其放到培养皿中进行干燥。干燥处理步骤为:在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h 和 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,得到样品分别为石墨烯-铜催化剂(Cu-GN)和掺氮石墨烯-铜催化剂(Cu-N/GN)。通过 ICP-OES 测试,在 Cu-GN 和 Cu-N/GN 两种催化剂中铜含量分别约为 3.3%和 3.6%。

1.3 测试仪器

采用 X 射线衍射仪 D-8,(XRD,德国 Bruker 公司, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$,管电压 40 kV,管电流 100 mA), 2θ 扫描角度范围是 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 测试催化剂物相。催化剂形貌采用场发射扫描电子显微镜 S-4800(SEM,Hitachi 公司,操作功率为 15 kW)和透射电子显微镜 JEM-2100F(TEM,JEOL 公司,操作功率为 100 kW)进行表征。催化剂元素分析是由 X 射线光电子能谱(XPS,Perkin Elmer PHI 1600 ESCA,单色 $\text{Al K}\alpha$ 射线,操作功率为 150 W)、扫描电子显微镜配套的能量分布 X 射线光谱仪(EDS)和电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES,Agilent 730)进行测试。俄歇电子光谱分析(XAES,AER-200,日美纳米表面分析仪器公司),用 $\text{Al K}\alpha$ X 射线作为射线源($h\nu=1\,486.6\text{ eV}$)。通过 BEL-Mini 高精度 N_2 吸脱附比表面积分析仪测试催化剂的 N_2 吸附-脱附性能,其比表面积和孔径分别基于 Brunauer-Emmett-Teller (BET)理论和密度泛函理论(DFT)进行计算。

1.4 催化剂的性能测试

评价催化剂的性能优劣首要评价催化剂的活性和稳定性。其中,催化剂的活性方面主要评判乙炔的转化率和氯乙烯的选择性。通过 Lw 型固定床不锈钢微反应器对 GN、 Cu-GN 、 Cu-N/GN 进行活性测试,并采用 LabSolutions CS 气相色谱仪对催化剂性能进行评价。反应条件是: C_2H_2 和 HCl 混合气的组成比例为 $V_{\text{HCl}}/V_{\text{C}_2\text{H}_2}=1:1.15$ 、101.325 kPa、温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{GHSV}(\text{C}_2\text{H}_2)=360\text{ h}^{-1}$ 。反应尾气中的 HCl 气体用 NaOH 溶液洗涤 2 次以除去^[14-15],最后进入 LabSolutions CS 气相色谱进行催化剂活性评价。

在分析时由于体系中 HCl 被吸收除去, 故将整个反应装置内的体积视为恒定, 令其为 1 个体积单位得到乙炔转化率(X_A)和氯乙烯选择性(S_{VC})的计算公式如下^[16]:

$$X_A = (1 - \varphi_A) \times 100\%$$

$$S_{VC} = \varphi_{VC} / (1 - \varphi_A) \times 100\%$$

式中 φ_A 为装置尾气中剩余乙炔的体积分数、 φ_{VC} 为氯乙烯体积分数。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相分析

如图 1 所示, N/GN 和 Cu-N/GN 均在 $2\theta=25.3^\circ$ 和 $2\theta=42.5^\circ$ 左右出现特征峰, 表现为石墨烯的特征

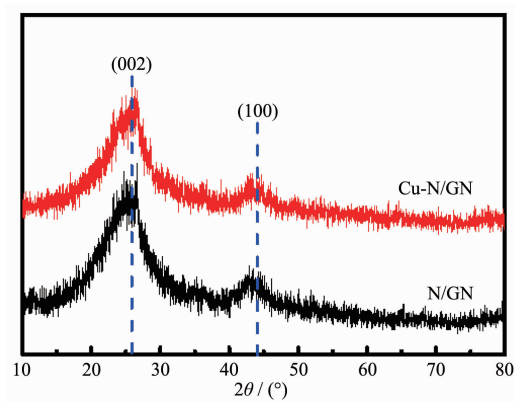


图 1 N/GN 和 Cu-N/GN 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of N/GN and Cu-N/GN

峰^[17], 分别对应于石墨烯的(002)和(100)晶面^[18]。其次, 与 N/GN 相比, Cu-N/GN 的特征峰略有变宽^[19], 表明铜的负载对石墨烯微观结构产生了影响。另外, 在 Cu-N/GN 的 XRD 图中并没有铜的特征吸收峰, 可能是铜尺寸小、含量少(3.6%)或是分布均匀的原因造成的^[20-21]。

2.2 催化剂的微观形貌分析

通过 SEM 和 TEM 分析表征 Cu-N/GN 催化剂的微观形貌, 结果如图 2 所示。图 2(a)为 Cu-N/GN 催化剂的 SEM 图, 表现出石墨烯特有的褶皱片层形貌^[13]。图 2(b)是催化剂的 EDS 图谱, 证明了催化剂中 C、O、N、Cu 和 Cl 共同存在, 同时表明了 N 掺杂和 Cu 负载成功。为了进一步表征催化剂的形貌, 又进行了 TEM 分析。从 TEM 图中看到(图 2(c)), Cu 组分均匀分布于 N/GN 片层上, 可能是超声辅助作用有利于活性物质 Cu 在 N/GN 上的均匀负载, 进而提高催化剂的催化活性。

2.3 催化剂的 N₂ 吸附脱附分析

通过 N₂ 吸附脱附测试表征新制备的和反应后的 N/GN 和 Cu-N/GN 催化剂的比表面积、孔体积和孔径等孔结构特征, 测试数据如表 1 所示。从表 1 中可以得出: (1) 新制备的 Cu-N/GN 的比表面积、孔体积和孔径($587 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 2.21 nm)均小于新制备的 N/GN 的比表面积、孔体积和孔径($660 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 2.30 nm), 可能是用于铜负载占

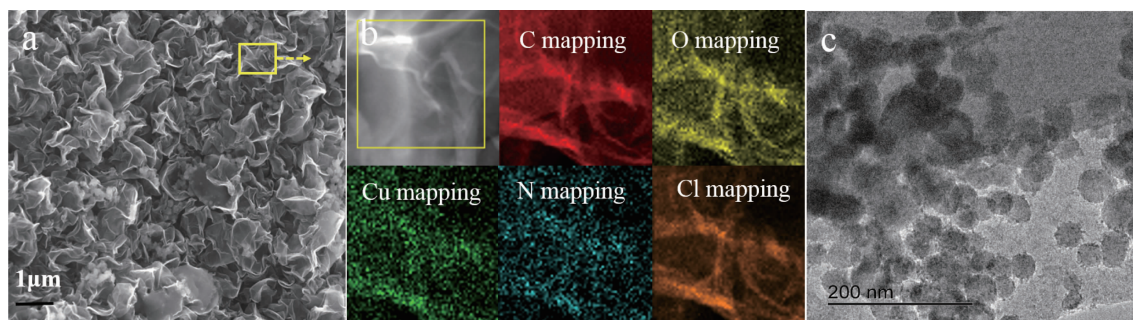


图 2 Cu-N/GN 催化剂的(a) SEM 图, (b) EDS 图和(c) TEM 图

Fig.2 (a) SEM image, (b) EDS mapping and (c) TEM image of Cu-N/GN catalyst

表 1 样品的 N₂ 吸附脱附测试数据

Table 1 N₂ adsorption/desorption data of the samples

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D / nm
Fresh Cu-N/GN	587	0.41	2.21
Used Cu-N/GN	257	0.23	2.25
Fresh N-GN	660	0.46	2.30
Used N-GN	336	0.25	2.31

据了一定的空间引起的。(2) 与新制备的 Cu-N/GN 的比表面积和孔体积相比,反应后的 Cu-N/GN 的比表面积和孔体积均明显减小。新制备和反应后 N/GN 的比表面积和孔体积,也表现出相同的变化趋势。这种现象可能是由于样品在参与催化反应过程中,产生了积碳现象或是载体中部分孔坍塌造成的^[3,22]。

2.4 催化剂的元素、含量及化学价态分析

乙炔氢氯化反应过程中,金属物质价态变化是金属催化剂失活的主要因素之一。因此,通过 XPS 和 XAES 表征,研究新制备的和反应后的催化剂中 Cu 化学价态的变化。如图 3a 所示,在 N/GN 图中,有明显的 N 元素峰,表明通过 GO 和尿素的水热反应,成功的将 N 元素掺杂到石墨烯中。Cu-N/GN 图中,在 200.4、284.8、399.5、531.7 和 933.6 eV 的 5 个峰分别为 Cl2p、C1s、N1s、O1s 和 Cu2p 的峰^[13,23-25],表明 Cu-N/GN 中 N 和 Cu 元素的存在,与 EDS 测试结果一致。其中,N 和 Cu 的百分比分别为 6.1%和 3.5%,Cu 的含量与 ICP-OES 测试结果相吻合。从 Cl2p 的高分辨率图(图 3b)中可以看出,Cl2p 被分成

2 个峰 198.0 和 199.1 eV,这 2 个峰分别对应于 Cl-2p_{3/2} 和 Cl-2p_{1/2}^[26],表明在催化剂中 Cl 元素是以离子态存在的。新制备 Cu-GN 和 Cu-N/GN 催化剂的 XPS 和 XAES 如图 3c 和 3d 所示。两种新制备催化剂的 Cu2p 图中,都有明显的 Cu2p_{3/2}、Cu2p_{1/2} 峰和伴随峰,表明催化剂中 Cu²⁺的存在^[27]。拟合曲线中,在 930.0~935.1 eV 识别出 2 个峰,分别是 934.1 和 931.8 eV 处。前者是 Cu²⁺物质的特征峰,后者是 Cu⁺或 Cu⁰ 物质^[28-29]。从 Cu2p 的 XPS 图中还可以得出,在两种催化剂中 Cu²⁺是主要的活性成分。因为 Cu⁺和 Cu⁰ 的结合能非常相似,所以通过 XAES 图对 Cu⁺和 Cu⁰ 进行分析,如图 3d 是 Cu LMM 俄歇光谱图。从图中可以看出,2 个主峰分别为 916.6 eV 处对应于 Cu⁺和 910.5~912.1 eV 处代表 Cu LMM 图中 Cu 的不同转变态^[30],由此得出在新制备的催化剂中只存在 Cu⁺。

反应后 Cu-GN 和 Cu-N/GN 催化剂的 XPS 和 XAES 分析结果如图 4 所示。图 4a 中可以看出,在 934.1 eV 处有明显的 Cu²⁺特征峰,并有在 940~945 eV 处的 Cu²⁺伴随峰,表明反应后的 2 种催化剂中

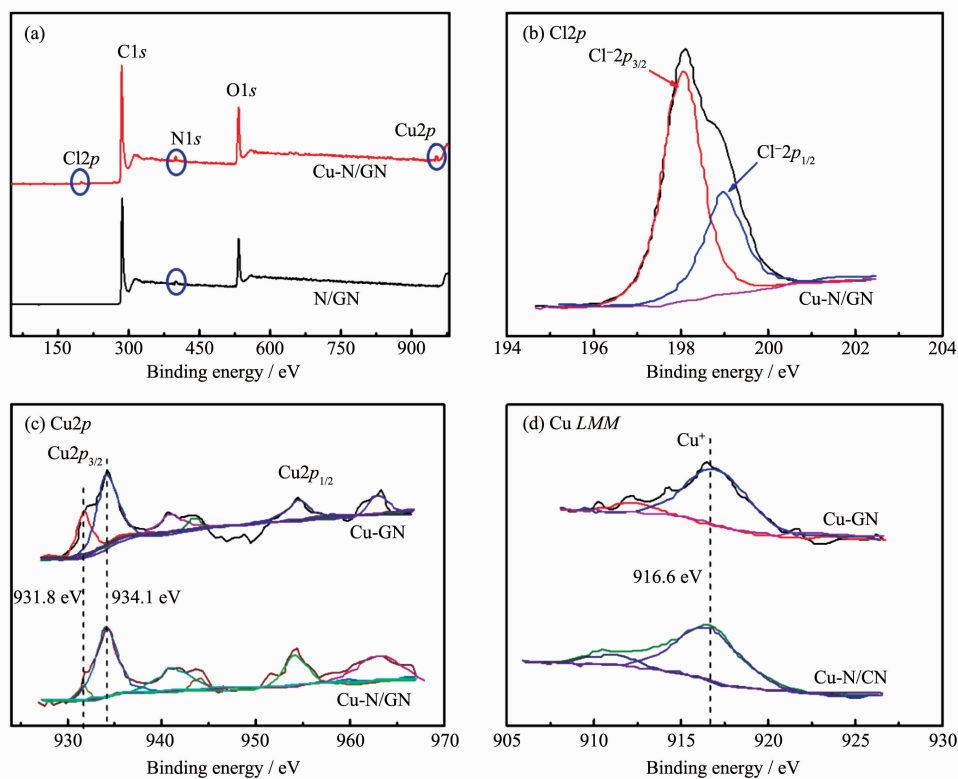


图 3 新制备的 N/GN 和 Cu-N/GN 催化剂的(a) XPS 图; (b) Cu-N/GN 中 Cl2p 的 XPS 图; Cu-GN 和 Cu-N/GN 的(c) Cu2p XPS 图和(d) Cu LMM 俄歇光谱图

Fig.3 (a) XPS survey spectra of fresh N/GN and Cu-N/GN catalysts; (b) Cl2p XPS spectrum of Cu-N/GN; (c) Cu2p XPS spectra and (d) Cu LMM Auger spectra of Cu-GN and Cu-N/GN

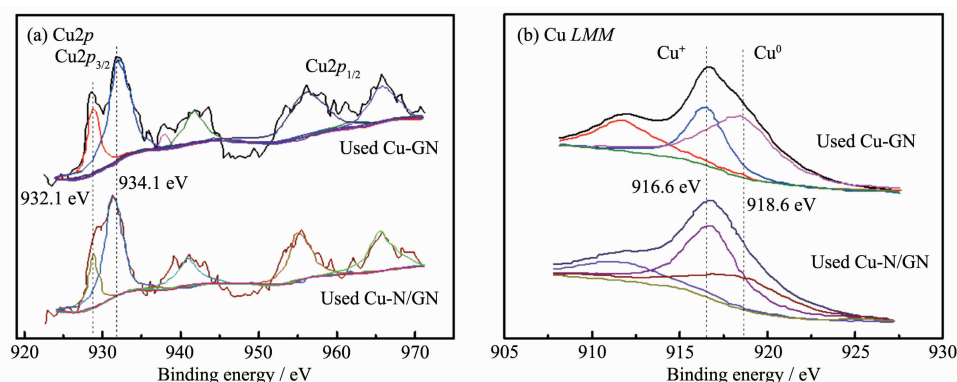


图 4 反应后的 Cu-GN 和 Cu-N/GN 催化剂的(a) Cu2p XPS 和(b) Cu LMM 俄歇光谱图

Fig.4 (a) Cu2p XPS spectra and (b) Cu LMM Auger spectra of used Cu-GN and Cu-N/GN catalysts

Cu^{2+} 仍然是主要组分。然而, 与新制备的催化剂相比, 932.1 eV (Cu^+ 或 Cu^0) 处的峰面积增大, 表明在反应中部分活性组分被还原了。此外, 从反应后的 2 种催化剂的 Cu LMM 俄歇光谱图 (图 4b) 得出, 在 918.6 和 916.6 eV 处分别是 Cu^0 和 Cu^+ 的特征峰, 表明在反应后催化剂中含有 Cu^0 (在新制备的催化剂中没有检测到, 如图 3d)。因此, 对比图 3 和图 4 分析结果得出, 催化剂中活性组分的还原可能是催化剂失活的原因。从图 4b 还可以看出, 与反应后 Cu-N/GN 相比, 反应后 Cu-GN 在 918.6 eV (Cu^0) 处的峰面积更大, 可以得出 Cu-N/GN 中 N 的存在一定程

度上抑制了活性组分还原为 Cu^0 。

2.5 催化剂的催化性能分析

从图 5(a) N/GN、Cu-GN 和 Cu-N/GN 样品的催化性能图中可以看出, N/GN 对乙炔氢氯化反应的催化活性在 25% 左右; Cu-GN 和 Cu-N/GN 催化剂在反应 50 h 后对乙炔氢氯化反应乙炔转化率分别稳定在 57% 和 68%。图 5(b) 是 Cu-GN 和 Cu-N/GN 对氯乙烯选择性图, 得出两种催化剂对氯乙烯的选择性相似且都具有高的选择性, 在 98.0%~99.5% 的范围内波动。

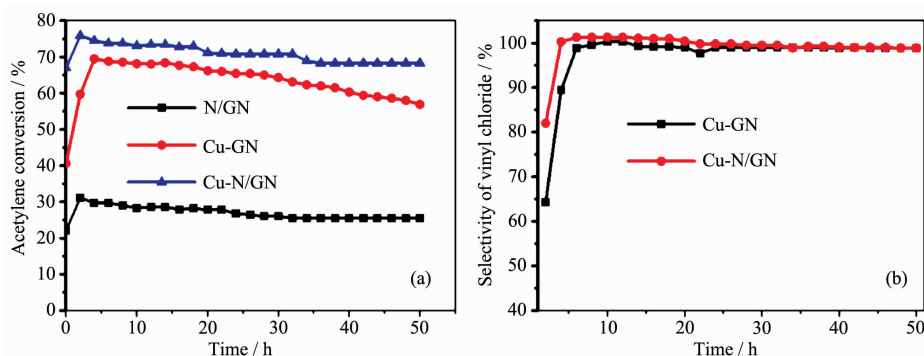


图 5 GN、Cu-GN 和 Cu-N/GN 催化剂的催化活性 (a) 和选择性 (b)

Fig.5 Catalytic activities (a) and selectivities (b) of GN, Cu-GN and Cu-N/GN catalysts

综上所述, (1) Cu-N/GN 催化剂不仅做到无汞, 还具有好的催化活性和较长的使用寿命。(2) 催化剂 Cu-GN 和 Cu-N/GN 中的 Cu^{2+} 是乙炔氢氯化反应的主要活性组分, 且催化剂失活的主要原因是反应过程中部分 Cu^{2+} 被还原为 Cu^0 。(3) 与 Cu-GN 相比, Cu-N/GN 表现出更好的催化性能, 可能是由于: N/GN 载体中 N 元素掺杂改变了石墨烯片层的电子结构, 增加了石墨烯表面的活性位点, 在静电吸附作用下有助于 Cu^{2+} 均匀分布于石墨烯表面, 且活性

组分 Cu^{2+} 的含量较高 (图 6); N 元素的存在还抑制了

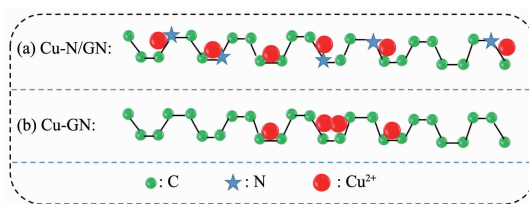


图 6 (a) Cu-N/GN 和(b) Cu-GN 催化剂的结构示意图

Fig.6 Structure diagrams of (a) Cu-N/GN and (b) Cu-GN catalysts

Cu²⁺的还原,从而提升了 Cu-N/GN 对乙炔氢氯化反应的催化活性。

3 结 论

(1) 采用水热法制备 N/GN 载体,以 CuCl₂·2H₂O 为活性组分,采用超声辅助等体积浸渍法制备了乙炔氢氯化反应所用掺氮石墨烯-铜基催化剂(Cu-N/GN)。

(2) 测试结果表明,Cu-N/GN 催化剂中活性组分 Cu 尺寸较小、含量较低且均匀分布于载体 N/GN 上。与 Cu-GN 相比,在乙炔氢氯化反应中 Cu-N/GN 表现出良好的催化活性(68%)、高选择性(99%)和稳定性(50 h)。

(3) Cu-N/GN 催化剂性能优良归因于,N/GN 载体中 N 元素掺杂改变了石墨烯片层的电子结构,增加了石墨烯表面的活性位点,在静电吸附作用下有助于 Cu²⁺均匀分布于石墨烯表面,且活性组分 Cu²⁺的含量较高;N 元素的存在还抑制了催化反应过程中 Cu²⁺的还原,从而提升了 Cu-N/GN 对乙炔氢氯化反应的催化性能。

(4) 催化剂 Cu-GN 和 Cu-N/GN 中的 Cu²⁺是乙炔氢氯化反应的主要活性组分,且催化剂失活的主要原因是反应过程中部分 Cu²⁺被还原为 Cu⁰。

参考文献:

- [1] Li X, Yang W, Kang L, et al. *J. Catal.*, **2014**,**311**:288-294
- [2] Li X, Zhu M, Dai B. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2013**,**142**:234-240
- [3] Zhang H, Li W, Li X, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**,**5**:1870-1877
- [4] Zhang H, Dai B, Wang X, et al. *Green Chem.*, **2013**,**15**:829-836
- [5] Zhang H, Li W, Li X, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**,**5**:1870-1877
- [6] Zhang H, Dai B, Li W, et al. *J. Catal.*, **2014**,**316**:141-148
- [7] Wittanadecha W, Laosiripojana N, Ketcong A, et al. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2014**,**475**:292-296
- [8] Tian X, Hong G, Liu Y, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:36316-36324
- [9] Xu J, Zhao J, Zhang T, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**:38159-38163
- [10] Zhao W, Zhu M, Dai B. *Catalysts*, **2016**,**6**:193
- [11] Kai Z, Si J, Jia J, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:7766-7769
- [12] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, **2007**,**6**:183
- [13] Tang X N, Liu C Z, Chen X R, et al. *Carbon*, **2019**,**146**:147-154
- [14] ZHANG Xu-Li(张绪立), WANG Fu-Min(王富民), WANG Lu(王录). *Chem. Ind. Eng.(化学工业与工程)*, **2016**,**33**:19-24
- [15] LV Zhong-Ling(吕忠领), DING Qi-Wei(丁其维), QIN Yin-Cai(秦玉才), et al. *Pet. Process. Petrochem.(石油炼制与化工)*, **2016**,**47**:32-37
- [16] WANG Sheng-Hao(王声洁), SHEN Ben-Xian(沈本贤), XIAO Wei-Guo(肖卫国), et al. *J. East China Inst. Technol.(华东理工大学学报)*, **2010**,**36**:20-24
- [17] Qian H S, Han F M, Zhang B, et al. *Carbon*, **2004**,**42**:761-766
- [18] Xu Y, Sheng K, Li C, et al. *ACS Nano*, **2010**,**4**:4324-4330
- [19] Ding Z, Chen X, Antonietti M, et al. *ChemSuschem*, **2011**,**4**:274-281
- [20] Wang X, Chen X, Thomas A, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**21**:1609-1612
- [21] Han M S, Lee B G, Ahn B S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**,**211**:76-81
- [22] Zhang H, Dai B, Wang X, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2012**,**18**:49-54
- [23] Hou J H, Cao C B, Idrees F, et al. *ACS Nano*, **2015**,**9**(3):2556-2564
- [24] Li Z, Shi G. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:17206-17212
- [25] Pauly N, Tougaard S, Yubero F. *Surf. Sci.*, **2014**,**620**:17-22
- [26] Dettlaff-weglikowska U, Skákalová V, Graupner R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:5125-5131
- [27] Raimondi F, Geissler K, Wambach J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**,**189**:59-71
- [28] Li H, Wang F, Cai W, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**,**5**:5174-5184
- [29] Severino F, Brito J L, Laine J, et al. *J. Catal.*, **1998**,**177**:82-95
- [30] Dubot P, Jousset D, Pinet V, et al. *Surf. Interface Anal.*, **1988**,**12**:99-104