原子尺度上的异质催化*

路军岭[1,2]　高鸿钧[1,†]　时东霞[1]　Shamil Shaikhutdinov[2]　Hans-Joachim Freund[2]

(1　中国科学院物理研究所　北京凝聚态物理国家实验室　北京　100080)

(2　Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4—6, 14195 Berlin, Germany)

摘　要　现实中的催化剂是个相当复杂的系统体系,且为粉末状,限制了多种表面科学表征手段的应用. 科学家通过建立简化的催化剂模型,充分利用目前多种有力的科技分析手段,如扫描隧道显微镜(STM)、透射电镜(TEM)、光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外吸收谱(FTIR)、电子能量损失谱(EELS)等,直观地在原子尺度上研究催化反应的机理,从而使得人们能够设计出选择性能更高、催化性能更好的催化剂.

关键词　异质催化剂模型,扫描隧道显微镜(STM),光电子能谱(XPS),傅里叶变换红外吸收谱(FTIR),纳米颗粒,氧化物薄膜

Heterogeneous catalysis on an atomic scale

LU Jun-Ling[1,2]　GAO Hong-Jun[1,†]　SHI Dong-Xia[1]　Shamil Shuikhutdinov[2]　Hans-Joachim Freund[2]

(1 *Beijing National Laboratory of Condensed Matter Physics*, *Institute of Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100080, *China*)

(2 *Fritz – Haber – Institut der Max-Planck-Gesellschaft*, *Faradayweg* 4—6, 14195 *Berlin*, *Germany*)

Abstract　A basic understanding of the relationship between structure and reactivity is needed for a targeted catalyst development scheme. Due to the complexity of real heterogeneous catalysts it is imperative to simplify the problem in a way such that an essential part of the complexity is included, while allowing one to investigate the catalyst system at the atomic level. Two models have been used, one is a metal single crystal in ultra – high vacuum conditions, and the other is metal clusters supported on planar oxide films under the same and also ambient conditions.

Keywords　heterogeneous model catalyst, scanning tunneling microscopy (STM), X – ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), metal clusters, oxide films

1　引言

早在1835年,瑞典科学家Berzelius就提出了催化剂的概念. 催化剂是一种具备特种功能的物质,它能够只通过自己的出现而不是本身的参与来"唤醒""沉睡"在特定温度范围内的其他物质. 现在,催化剂在人类的生活中有着广泛的应用,尤其是在石油提炼、有机化学合成、汽车尾气的充分净化、污水的再利用、工厂尾气的充分处理等方面. 这都要求科学家去理解其反应机理,从而设计出具有更佳催化性能的催化剂.

催化剂通常是成分优化并分散在氧化物载体上的、直径在几个纳米的多种过渡金属纳米颗粒. 成分的精确优化能够保证其优异的催化性能和反应选择性;以氧化物为载体是由于金属颗粒在氧化物上有很好的分散性. 由于催化剂体系的复杂性以及对该体系缺乏充分的表征手段,使得人们在特定的反应中很难清楚地认识其反应机理的细节. 为了解决这个难题,在1960年末,伴随着超高真空技术的发展,人们提出了异质催化的模型,即在超高真空下制备的有序金属单晶模型. 现在,这类催化剂模型可以通

* 国家自然科学基金(批准号:90406022)、国家重点基础研究发展计划、国家高技术研究发展计划资助项目

2007-01-26收到初稿,2007-03-15收到修改稿

† 通讯联系人. Email:hjgao@aphy.iphy.ac.cn

过各种表面科学技术进行充分的表征,包括原子结构以及电学特性[1]. 在化学特性方面,人们首先研究的是在这些表面上的化学吸附[1],并且从一些真空实验中已经获得了某些化学反应机理,比如,一氧化碳的氧化[2],合成氨水[3]和甲醇[4]. 然而金属单晶模型不能体现出催化剂的两种最突出的特征:颗粒的尺寸效应和载体材料效应. 颗粒的尺寸在很大程度上决定了其催化性能和反应的选择性[5];载体材料也不仅仅是作为分散金属颗粒的载体,它通常还会在一定程度上改变金属颗粒的电学性质,进而改善其催化性能[6—8]. 金属单晶模型的这些局限性被科学家称为"材料鸿沟"(material gap). 为了克服此问题,科学家最近提出了一种新的催化模型:平面载体催化剂模型,即金属纳米颗粒分散在平面的氧化物载体上. 金属纳米颗粒可以在超高真空条件下成核、生长在氧化物载体上,这使得科学家能够对催化特性进行充分的表征[9—13].

本文主要评述了近年来这两种催化剂模型研究的最新进展以及未来的发展方向.

2 催化剂

催化剂是在化学反应里,能改变其他物质的反应速率,而本身的质量和化学性质在化学反应前后都没有改变的物质. 对于提高其反应速率的催化反应,从能量的角度上看(见图1),如果没有催化剂参与化学反应,通常从反应物到反应产物需要越过一个较高的能量势垒,使得反应不容易进行. 相反,反应过程中如有催化剂参与,则能够降低反应需要的能量势垒,从而进一步加快其反应速率. 不过,通常情况下,该反应中会有中间产物生成.

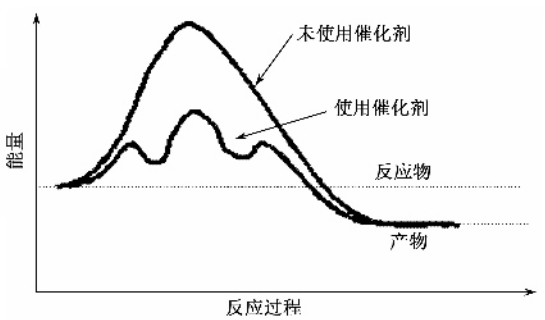

图1 催化剂在反应过程中的能量相图

有催化剂参与的反应通常分五个步骤. 第一,反应物在催化剂表面上的吸附;第二,反应物在催化剂表面上的扩散;第三,反应物在催化剂表面上的反应;第四,反应产物在催化剂表面上的扩散;第五,反应产物在催化剂表面上的脱附. 对于上面提到的两种催化剂模型,如果能对每个阶段进行表征并获得信息,我们便能够在更深层次的分子水平上了解特定催化反应的机理.

3 金属单晶催化剂模型

对于金属单晶催化剂模型,除了研究表面上的化学吸附外,近些年来,科学家更加注重对金属单晶表面进行原位表征,从而获得直观的信息. 原位扫描探针隧道显微镜就是其中最有力的分析手段之一. 早在1997年,德国的Ertl小组就用原位扫描探针隧道显微镜对CO在Pt(111)上的氧化反应做了开创性的研究[14—16]. 图2显示了暴露在CO氛围中的Pt(111)-O表面上的化学吸附氧原子随时间变化的情况. 在暴露于CO之前,化学吸附的氧原子为(2×2)-O结构,覆盖度为$\theta=0.25$,每两个空位吸附一个氧原子. 在逐渐暴露于CO时,(2×2)-O结构转变为(2×2)-O+CO混和结构,即每个元胞中嵌入一个吸附在顶位的CO分子. 人们通常会认为,这些化学吸附的$O_{吸}$+$CO_{吸}$混合结构会立即反应生成CO_2并释放出去. 但是原位扫描探针隧道显微镜实验中并没有显示出这样的结果. 从图2(a、b、c、d)四张图中,我们可以清晰地看出(2×2)-O+CO的混和结构在244 K温度下较为稳定,而畴界结构发生了明显变化. 这告诉我们,$CO_{吸}$和$O_{吸}$的反应是从畴界开始,并随着反应的进行,逐渐消耗掉起初吸附的氧,同时CO覆盖的c(4×2)-CO区域增加. 密度泛函理论(DFT)计算清楚地解释了这个现象. 理论计算发现,处于顶位的$CO_{吸}$分子和相邻的$O_{吸}$反应生成CO_2需要克服1.0 eV的能量势垒;相反,处于桥位的$CO_{吸}$分子和相邻的$O_{吸}$原子反应生成CO_2需要克服的能量势垒只有0.5 eV[16]. 从其结构模型可以看出,处于桥位的$CO_{吸}$分子只存在畴界,所以,理论充分表明,CO的氧化反应在244 K的温度下是从畴界开始的.

化学修饰金属单晶表面也常被用来模拟真实催化剂中的双金属催化剂. 最常见的方法是把过渡金属沉积在另一种金属单晶上. 在这种情况下,过渡金属薄膜由于其厚度的尺寸效应、表面合金效应,通常会有不同于体态的量子效应,显示出独特的化学性质. 近年来,Goodman小组发现在金单晶表面上沉积钯,非相邻、间隔适中的钯原子对展现出了极高的化

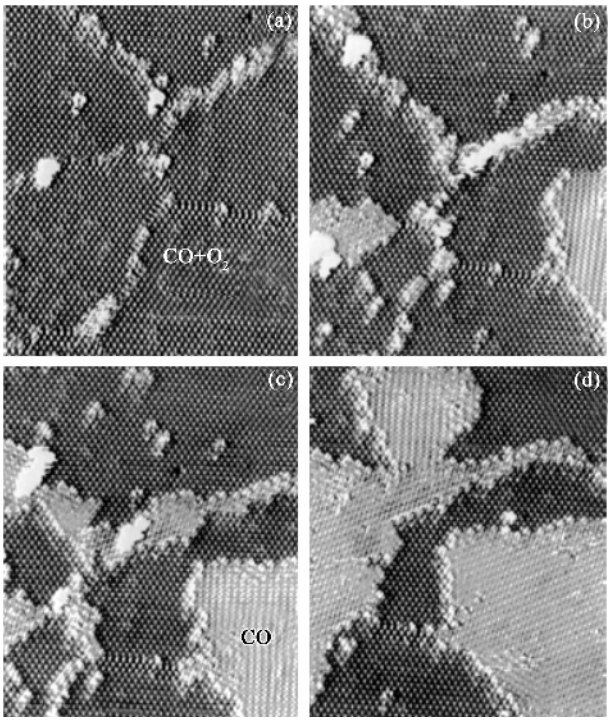

图2　被化学吸附氧原子覆盖的 Pt(111)表面暴露在 CO 氛围中随时间变化的原位 STM 图片,暴露在 CO 氛围中时间依次为(a) 100 s,(b)500 s,(c)1350 s,(d)1950 s. $T=244$ K, $P_{CO}=5\times10^{-8}$ mbar(摘自文献[15])

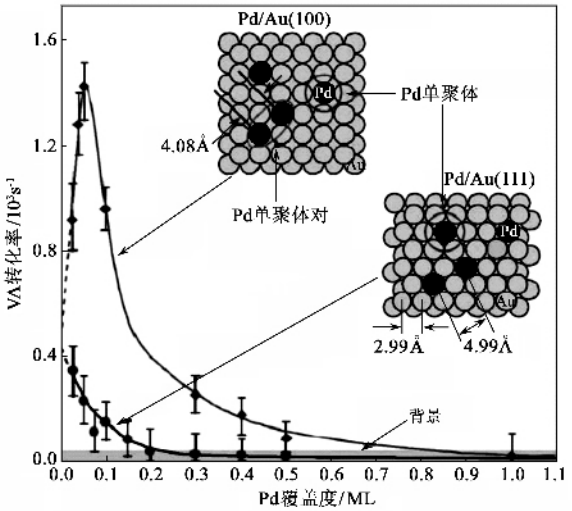

图3　乙烯基醋酸盐(VA)的转化率随钯在 Au(100)和 Au(111)表面上覆盖度的变化. VA 合成是在 453 K 的温度下进行的. 乙酸、乙烯、氧气的压强分别为 4 torr (1 torr = 1.33×10^2 Pa), 8 torr 和 2 torr. 反应时间为 3 小时. 两个插图分别为 Pd/Au(100)和 Pd/Au(111)模型(摘自文献[17])

学活性[17]. 实验还观察到,在 Pd/Au(100)和 Pd/Au(111)两种体系里,当钯的覆盖度较低时,乙烯的乙酸化转化率最高. 其中对于 Pd/Au(100)体系,钯在 0.07 ML 时,其转化率最高达到近 1.5×10^3 s^{-1},如图3所示. Goodman 等人认为,次相邻的钯原子对是活性最强位,相比之下,相邻钯的二聚体、三聚体以及相邻较远的钯单聚体活性则很低. Pd/Au(100)的反应性能远高于 Pd/Au(111),这是因为,在 Au(100)表面上,次相邻的钯原子间距为 4.08 Å,这个距离非常有利于两个相邻吸附的乙烯和乙酸之间的耦合(从键长估算,相邻吸附的乙烯和乙酸之间的耦合的距离为 3.3 Å). 相反,在 Au(111)表面上,次相邻的钯原子间距为 4.99 Å,和相邻吸附的乙烯和乙酸之间的耦合的距离相差较远,因此,活性较低. 另外,次相邻钯原子的高转化率是由钯和金的合金效应、张力及其集体效应共同引起的.

4　载体金属催化剂模型

正如本文引言中提到的,为了解决"材料鸿沟",科学家们通常把金属颗粒分散在真空下生长的氧化物薄膜上. 在这个模型中,氧化物薄膜的厚度通常为几个埃到 10 个纳米[12,13],以便常用的表面分析手段可以应用. 另外,氧化物通常具有很好的热力学稳定性. 然而,到目前为止,只有很少的几种氧化物薄膜制备出来[18,19]. 另外,金属纳米颗粒直径通常是几个纳米.

即使在这个简单的载体金属催化剂模型中,也存在多个催化性能非等价的位置. 首先,对氧化物薄膜载体本身来说,就有很多特征缺陷或化学修饰的氧化物结构,比如羟基基团;其次,金属颗粒暴露的反应活性位置与其晶向、尺寸、形状、结构等均有关系,比如主晶面和次晶面以及这些晶面上的台阶、拐角和缺陷;最后,金属颗粒的电子特性和几何结构又是由金属颗粒和氧化物载体的相互作用强弱来决定的[20].

4.1　载体:氧化物薄膜

制备氧化物薄膜大致有三种方法:第一,氧化金属表面;第二,氧化合金表面;第三,在氧氛围中沉积金属(或非金属)到金属单晶上. 例如有序的 Cr_2O_3(111)可以通过氧化 Cr(110)金属单晶来实现;厚度为 5 Å 的 Al_2O_3 薄膜可以通过氧化 NiAl(110)合金表面形成[18]. 另外,MgO 薄膜则可以通过在氧氛围中把镁沉积在 Ag(100)基底上形成.

通过多种表面分析手段,分析其原子结构是研究氧化物载体催化剂的基础. 由于 SiO_2 薄膜在催化剂中的广泛应用,生长出长程有序的 SiO_2 薄膜一直

是人们致力研究的一种载体，其原子结构近年来更是争论不已. 我们小组近年来通过在 5×10^{-8} mbar ($1\ \text{bar}=10^5\ \text{Pa}$) 的氧氛围中，在基底 Mo(112) 温度为 850 K 时，沉积大约 1.2 ML 的硅，随后在真空中 1250 K 温度下退火 3 分钟[19]，得到了长程有序、缺陷密度极低的 SiO_2 晶体薄膜. 通过 STM，XPS，IRAS 实验分析和 DFT 理论计算，最后得出该薄膜是一个边角共用 $[SiO_4]$ 四面体的二维蜂窝网状结构，其中界面的氧原子成键在基底顶层钼原子的桥位上，如图 4(d) 所示. 值得指出的是，通过氧化半导体硅单晶表面，通常会得到无序的 SiO_2 薄膜.

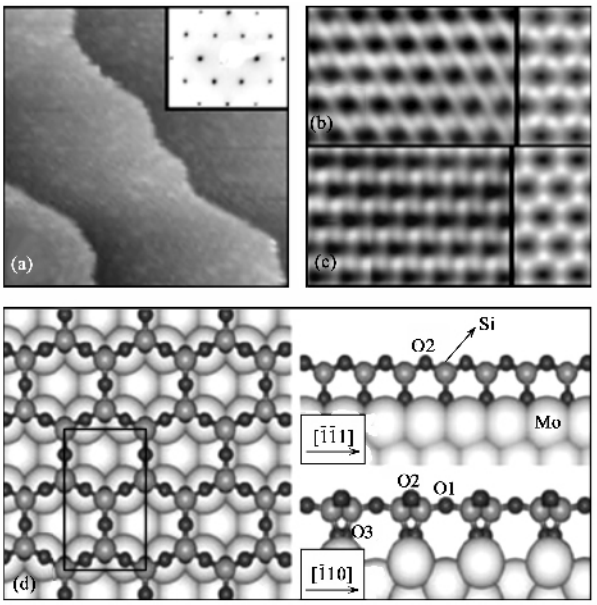

图 4 (a) 长程有序的二氧化硅薄膜 STM 图，插图为 LEED 图(反衬度)，(b) 和 (c) 左侧为原子分辨的 STM 图，右侧为 DFT 理论模拟，(d) DFT 理论模型. 扫描参数为 75 nm ×75 nm，$V_s=2$ V，$I=0.2$ nA；(b) 的扫描参数为 5 nm ×2.5 nm，$V_s=0.65$ V，$I=0.8$ nA；(c) 的扫描参数为 5 nm ×2.5 nm，$V_s=1.2$ V，$I=0.35$ nA(摘自文献[19])

对真空中退火形成的 SiO_2 薄膜进一步在 1×10^{-6} 氧氛围中和 1250 K 温度下退火，XPS 实验观察到在样品表面有氧化钼生成，即使 SiO_2 薄膜的 LEED、STM 图像都没发生变化[21]. 通过理论计算得知，在蜂窝状的 SiO_2 薄膜下面注入额外的氧原子，这些氧原子直接和基底的钼原子成键，我们将该薄膜的结构模型称为 1 ML A +4O 结构模型(ML 表示单原子层，A 是 3 个最稳定单原子层模型中的一种，O 代表氧原子，见图 5)[19]，即每个元胞比 1 ML A 模型多出 4 个表面氧原子.

另外，SiO_2 薄膜在低覆盖度时，从图 5 中的插图可以看出，二氧化硅形成一维的纳米线，其方向和基底 [$\bar{1}\bar{1}1$] 方向平行[22]. 该实验说明，二氧化硅薄膜首先生成一维纳米线，继而形成二维岛和完整的有序的二维薄膜. 其中，沿 [$\bar{1}\bar{1}1$] 方向生长是由于在该方向上的位错远小于在 [$\bar{1}10$] 方向上的位错. DFT 理论计算得出，随着氧的化学势和硅的化学势的变化，一维二氧化硅纳米线和二维二氧化硅薄膜相图如图 5 所示[21, 22].

4.2 金属纳米颗粒的成核、生长和热稳定性

采用热蒸法、激光沉积法或者电子束轰击等方法把过渡金属沉积到氧化物晶体薄膜上，通过扩散、成核、生长，形成金属纳米颗粒. 纳米颗粒的成核位置和形貌，与金属和氧物薄膜的相互作用、蒸发时的基底温度以及蒸发速率有直接的关系. 在扩散、成核的过程中，氧化物的载体的缺陷起着至关重要的作用.

图 6 是在 90 K 和 300 K 两种温度下，四种不同的金属(钯、铑、钴、铱)在氧化铝薄膜上的成核生长特性[23]. 钯和铑在 90 K 和 300 K 下显示出了完全不同的成核特性. 温度为 90 K 时，钯和铑纳米颗粒均匀地分散在氧化铝薄膜上，而在 300 K 时则几乎全部成核到了氧化铝薄膜的线缺陷上. 然而，钴和铱两种金属没有显示出这样的特性. 该实验结果表明，钴和铱同氧化铝薄膜的相互作用强于钯和铑同氧化铝薄膜基底的相互作用. 同时，蒸发时的基底温度也对钯和铑的成核有决定性的影响. 在 300 K 温度下，由于钯和铑原子与基底的相互作用较弱，热运动可以使其充分扩散到线缺陷处并成核.

4.3 载体金属纳米颗粒催化剂反应模型

在获得基底原子结构、金属纳米颗粒的尺寸和形貌的基础上，下一步便是研究该模型的催化特性，这也是建立该模型的最终目的. 通过把催化剂模型放入一个真空下的反应器中，通入适量的反应气体，然后用质谱仪探测反应生成物. 根据其已知的形貌特征来最终确定该体系反应特性与其形貌、载体等参数的关系.

早在 1998 年，Goodman 小组就对金在 TiO_2 (110) 表面上的催化性质做了细致的研究[24]. 他们发现，当金纳米颗粒的直径在 3.5 nm 左右时，其反应活性最高，如图 7 所示. 实验还发现，当金纳米颗粒的尺寸小于 3 nm(约 300 个原子)时，金颗粒出现了非金属性的特征. 他们认为，金颗粒的非金属性特征是金颗粒出现化学活性的根源. 该实验充分说明

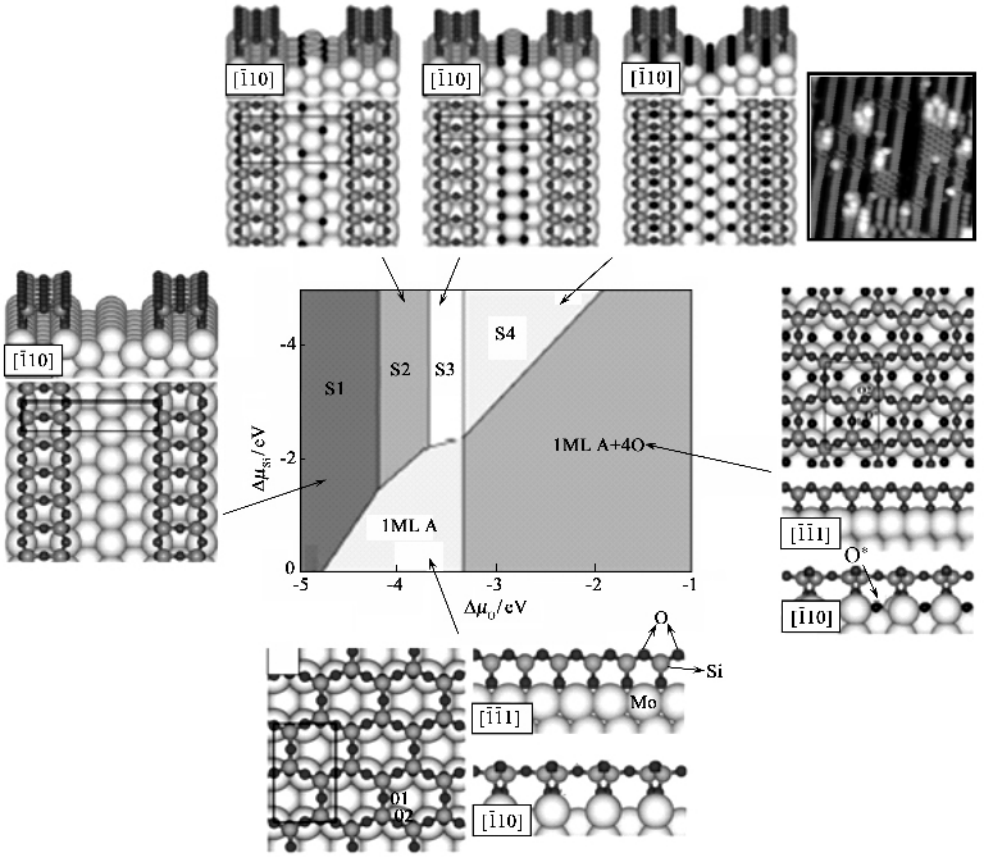

图 5　随着氧的化学势和硅的化学势的变化，在 Mo(112) 表面形成的一维、二维晶体二氧化硅纳米结构的理论计算相图. O* 为表面氧原子. 右上角的插图是二氧化硅覆盖度为 0.5 ML 的 STM 图片，扫描参数为 12 nm × 12 nm，V_s = 1.2 V，I = 0.2 nA（摘自文献[21，22]）

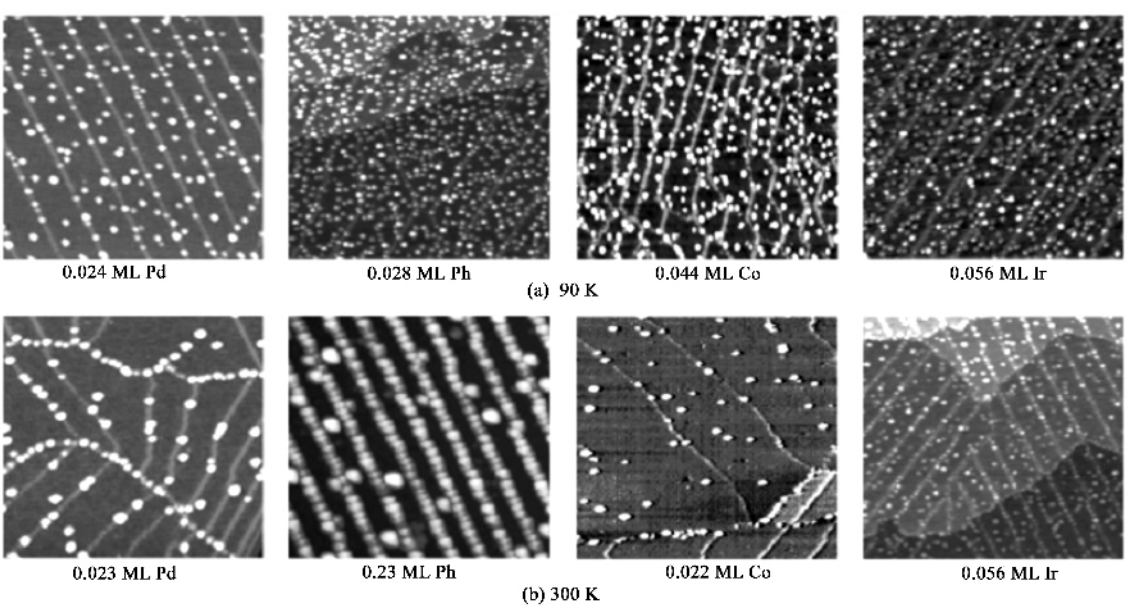

图 6　在 90 K 和 300 K 两种温度下，在 Al_2O_3/NiAl(110) 薄膜上沉积钯、铑、钴、铱四种金属所获得的室温 STM 图，图尺寸为 100 nm × 100 nm. 沉积速率在 0.1 ML/min 和 0.6 ML/min 之间（摘自文献[23]）

了纳米颗粒的物理特性、化学特性和其尺寸有直接的关系.

除了直接分析反应产物外，用 CO 作为探测分子研究其金属纳米颗粒的物理、化学特性也是一种

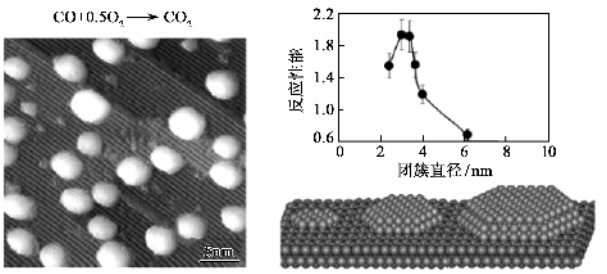

图7　左图为0.25 ML的金纳米颗粒在TiO_2(110)-1×1重构的STM图片,图片尺寸为30 nm×30 nm,右图为不同尺寸的金颗粒模型以及其与CO氧化反应活性和尺寸的关系.这里的反应性能定义为对应单个金原子每秒生成的CO_2分子的个数(摘自文献[24])

有效的手段.图8是用一氧化碳作为探测分子对甲醇在$Pd/Al_2O_3/NiAL$(110)去氢反应前后的红外吸收谱进行研究的结果[25].在甲醇去氢反应前后,在CO伸缩震动范围内,CO吸收谱出现了明显的差别.去氢反应后,所有关于Pd(100)面和边界的CO吸收峰都消失了;同时位于顶位的CO伸缩模式增强.作者指出,吸收谱线在反应前后的区别,是由于在甲醇去氢反应过程中,碳氧键在Pd(100)面和边界处断裂,从而使得积留下来的碳原子阻塞了CO在Pd(100)面上和边界上的吸附位置,毒化了钯颗粒的部分催化性.

上面提到的两种反应性能的测量手段都不能反映具体的催化反应的动力学过程.近年来,分子束真空设备有效地解决了这一难题[20].该设备包含了两个或多个分子束源,以及具有时间分辨和原位表面吸附物测量的傅里叶变换红外吸收谱和具有时间和角分辨特性、能够分析脱附物的旋转四极质谱仪.在这里傅里叶变换红外吸收谱能够对反应过程中表面上吸附物的位置提供时间和空间上的分辨,进而为反应的动力学过程提供最直接的实验数据.

5　高压下的催化剂模型(气压为几个毫巴)

无论是金属单晶模型还是载体金属催化剂模型,以上提到的实验都是在超高真空下进行的,这使得很多科学家对超高真空中得出的反应机理的实用性有争议,即能否直接推广到真实的催化剂中去.因为真实的催化剂通常是在几个毫巴、一个大气压下甚至高于一个大气压下进行的.对于金属单晶模型,有些在真空条件下得到的反应机理是可以直接运用

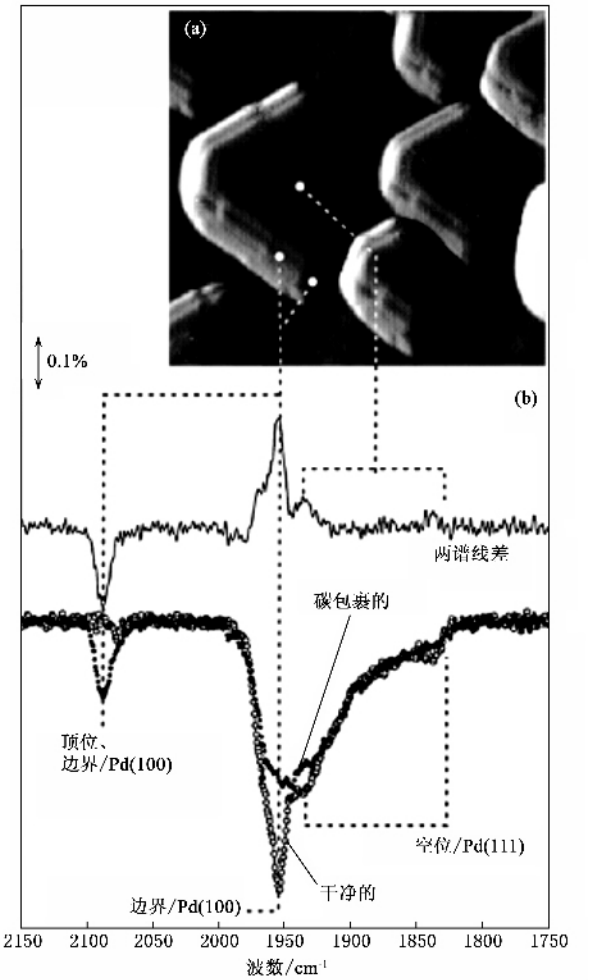

图8　(a)钯纳米颗粒在$Al_2O_3/NiAl$(110)薄膜上的室温STM图像,尺寸为20 nm × 20 nm;(b) $Pd/Al_2O_3/NiAl$(110)样品在室温下暴露在20 L的CO中,然后在100 K温度下采集的傅里叶变换红外吸收谱.在440 K温度下,暴露在4000 L(1 L = 1.33 ×10^{-6} mbar s)甲醇中之前后,两个样品的红外谱线分别由空心球线和实心球线表示,中间谱线为其两谱线的相对差(摘自文献[25])

到真实的催化剂中去的,比如对于一氧化碳在钯和铂单晶表面上的氧化反应[26,27],然而某些金属则不可以,比如金属钌.金属单晶钌在极低的压强下,没有展示出任何的化学活性,相反,钌在大气压下展示出了很高的化学活性,甚至远高于钯和铂的化学活性[28].这也说明了该模型和真实的催化剂之间存在着一个"压力鸿沟".实验发现,高压下单晶钌显示出来的活性是由于其表面形成了新的富氧结构相RuO_2,致使吸附在未饱和的钌原子桥位的一氧化碳可以很容易地和吸附在该表面的氧原子或RuO_2顶层的氧结合形成二氧化碳(该反应在室温下都能进行)[28].

载体金属纳米颗粒催化剂虽然解决了"材料鸿

沟”问题，但是同样也存在着“压力鸿沟”(pressure gap)问题. 原位高压扫描隧道显微镜测量设备的出现为其提供了最直观的手段. 图 9 为一系列的原位 STM“录像”图片[29]. 对比图 9 中(a)图和(f)图的 B 区域，可以清楚地看出，随着一氧化碳和氧气(1∶1)的压强的增加，金纳米颗粒出现了 Ostward ripening 效应，即直径小的纳米颗粒变得更小甚至消失，直径大的纳米颗粒变得更大. 此外，我们还首次发现，这些金纳米颗粒的 Ostward ripening 效应很有可能是沿着载体台阶发生的.

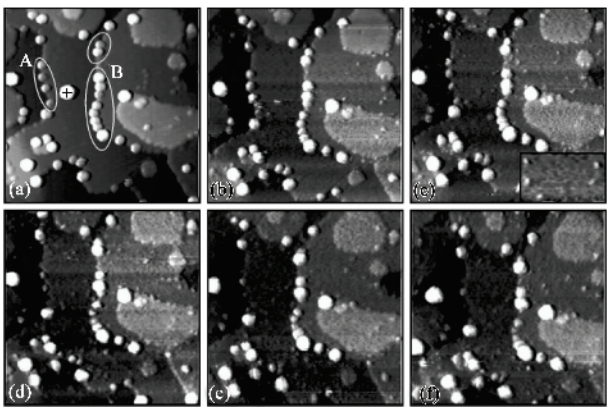

图 9　在充分氧化的氧化铈薄膜上，0.1 ML 金纳米颗粒在室温下暴露在 CO 和 O_2 的混合气体(1∶1)中的系列原位 STM 的图片. 压强分别为(a) $<10^{-8}$ mbar，(b) 5×10^{-4} mbar，(c) 1×10^{-3} mbar，(d) 1.2×10^{-3} mbar，(e) 1.3×10^{-3} mbar，(f) 2×10^{-3} mbar；(a)—(f) STM 扫描参数均为 75 nm × 75 nm，V_s = 4.0 V，I = 0.1 nA；图(c)中的插图扫描参数为 19 nm × 11 nm，V_s = 4.0 V，I = 0.1 nA. 在图(a)中，十字表示金纳米颗粒是由针尖搬走的；A 区和 B 区是化学反应中变化最明显的两组金纳米颗粒(摘自文献[29])

6　结束语

金属单晶催化剂模型和载体金属颗粒催化剂模型都在不同程度上简化了真实催化体系的复杂性，大大拓宽了表面科学技术分析手段，这使得在原子水平上理解催化剂反应机理与其结构形貌的关系成为一种可能. 氧化物载体上的金颗粒由于其优越的催化特性而得到科学家广泛的研究[30]. 大多数科学家认为，对于 CO 的氧化反应，金纳米颗粒的催化性能和载体的类型有关. 在可还原的氧化物衬底上，通常认为反应路径是氧分子首先在氧化物载体上吸附、扩散，然后在金颗粒和氧化物的界面分解，最后在金颗粒上或在界面处吸附的 CO 反应；而对于可还原的氧化物衬底对催化剂的催化特性起辅助和驱动作用，可以稳定反应物和中间产物，甚至提供氧. 然而在不可还原的氧化载体上，氧分子只能在金颗粒上分解，然后和 CO 反应，这种情况下，金颗粒的尺寸起了重要的作用，而载体对反应的影响很小. 另外，电荷转移现象对金颗粒的催化性能的影响，也是有争论的话题，通常认为，带电(正价或负价)的金颗粒比中性的金颗粒催化能力强[30,31]. 对于其他体系的催化反机理更是没有得到直观的认识，这些都激励着人们去进一步深入的探讨，从而设计出具有更高催化能力和更高反应选择性的催化剂.

参　考　文　献

[1] Somorjai G A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. New York∶Wiley, 1994
[2] Engel T *et al*. Adv. Catal., 1978, 28∶1
[3] Ertl G, Catalysis, Science and Technology, Berlin∶Springer, 1983, 4∶209
[4] Askgaard T S *et al*. J. Catal., 1995, 156∶229
[5] Che M *et al*. Adv. Catal., 1989, 36∶55
[6] Kao C C *et al*. Surf. Sci., 1980, 95∶1
[7] Ogawa S. Phys. Rev. B, 1995, 51∶17231
[8] Pacchioni G *et al*. Surf. Sci., 1994, 306∶169
[9] Franchy R. Surf. Sci. Rep., 2000, 38∶195
[10] Chambers S A. Surf. Sci. Rep., 2000, 39∶105
[11] Campbell C T. Surf. Sci. Rep., 1997, 27∶1
[12] Goodman D W. Chem. Rev., 1995 95∶523
[13] Bäumer M *et al*. Prog. Surf. Sci., 1999, 61∶127
[14] Wintterlin J *et al*. Science, 1997, 278∶1931.
[15] Ertal G. J. Mol. Catal. A∶Chem., 2002, 182—183∶5
[16] Alavi A *et al*. Phys. Rev. Lett., 1998, 80∶3650
[17] Chen M S *et al*. Science 2005, 310∶291
[18] Jaeger R *et al*. Surf. Sci., 1991, 259∶235
[19] Weissenrieder J *et al*. Phys. Rev. Lett., 2005, 95∶076103
[20] Libuda J *et al*. Surf. Sci. Rep., 2005, 57∶157
[21] Sierka M *et al*. Chem. Phys. Lett., 2006, 424∶115
[22] Lu J L *et al*. Surf. Sci., 2006, 600∶5004
[23] Bäumer M *et al*. Surf. Sci., 2000, 454—456∶957
[24] Valden M *et al*. Science, 1998, 281∶1647
[25] Schauermann S *et al*. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41∶2532
[26] Oh S H *et al*. J. Catal., 1986, 100∶360
[27] Ladas S *et al*. Surf. Sci., 1981, 102∶151
[28] Over H *et al*. Science, 2000, 287∶1474
[29] Lu J L *et al*. J. Catal., accepted
[30] Meyer R *et al*. Gold Bulletin, 2004, 37∶72
[31] Yoon B *et al*. Science, 2005, 307∶403