

水在金属氧化物表面的吸附与解离^{*}

郭沁林[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

摘要 水(H_2O)由 H 原子和 O 原子组成. 地球上有大量的水,若能找到一种经济、实用的方法将 H_2O 解离生成 H_2 和 O_2 ,则在新能源的开发和应用方面,意义深远. 水在固体表面的吸附现象极为普遍,在某些金属或金属氧化物表面, H_2O 被吸附并解离成 OH^- 和 H^+ . 文章以有序氧化镁($\text{MgO}(100)$)薄膜和 Pd/ $\text{MgO}(100)$ 体系为例,在超高真空条件下,用光电子能谱和高分辨电子能量损失谱方法,研究了水在它们表面的吸附与解离. 研究结果表明, H_2O 在 $\text{MgO}(100)$ 表面可以被部分解离,而 H_2O 在 Pd/ $\text{MgO}(100)$ 表面的解离与 Pd 的含量有关. 了解水与固体表面的相互作用机理还需要做更多的基础研究工作.

关键词 水吸附,水解离,金属氧化物薄膜,表面分析

Adsorption and dissociation of water on metal oxides

GUO Qin-Lin[†]

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Water consists of H and O atoms. It is most important to find an efficient and economic method to dissociate H_2O to obtain H_2 . The adsorption of H_2O on solid surfaces is commonly observed, and on the surfaces of certain metals or metal oxides the adsorbed H_2O can be dissociated. This paper presents some results on the adsorption and dissociation of H_2O on $\text{MgO}(100)$ films and Pd/ $\text{MgO}(100)$ surfaces investigated under ultrahigh vacuum conditions by using photoemission spectroscopy and high resolution electron energy loss spectroscopy. The results indicate that H_2O can be partially dissociated on the $\text{MgO}(100)$ surface at initial coverages, while the dissociation of H_2O on Pd/ $\text{MgO}(100)$ surfaces is Pd coverage dependent. More fundamental research is needed to understand the mechanism of interaction of water with solid surfaces.

Keywords water adsorption, water dissociation, metal oxide films, surface analysis

1 引言

当今,人们正在想方设法寻找新能源,以应对全球能源危机. 在众多的新能源中,氢(H_2)能以热值高、零污染、应用广等特点而备受关注. 地球上有大量的水,水分子(H_2O)由 H 原子和 O 原子组成,人们一直在寻找能将 H_2O 解离成为 H^+ 和 OH^- ,继而生成 H_2 ,即通过解离 H_2O 而生成 H_2 能源的新方法. 解离水可以采用多种技术,如电解法,它以水为原料,用 KOH 等作为电解质,选择贵金属做电极,此方法不但材料昂贵,而且生产过程因耗电太多,成本极高. 近几年来,科学家们对光解水技术很

感兴趣,它需要有效率高且性能稳定的材料,此类材料仍在探索之中. 如果能研制出一种特殊的催化材料,使水在这一催化材料表面解离成 H^+ 和 OH^- ,其重要意义不言而喻. 无论用什么方法解离水,都必须首先深入了解水分子的几何构型和电子结构,探讨水与各种物质的表面、界面相互作用机理,对水的吸附和解离过程进行详细的理论计算和基础实验研究. 目前,先进国家对水的基础研究工作已有报道,并有相关研究工作的综述文章发表^[1-3]. 国际

^{*} 国家自然科学基金(批准号:20873177)、中国科学院知识创新工程(批准号:KJCX2-EW-W09)资助项目

2010-09-25 收到

[†] Email:qlguo@aphy. iphy. ac. cn

期刊 *Physical Chemistry Chemical Physics* 2008 年第 10 卷第 32 期和 *Faraday Discussion* 2009 年第 141 卷还分别为有关水的研究出版专刊. 国内这方面的基础研究工作开展还很少, 尤其是对水在固体氧化物表面的吸附和解离的研究工作则更少.

2 水的解离

单个水分子由一个 O 原子和两个 H 原子组成. 氧原子的外围电子轨道 $2s^2 2p^4$ 与 H 原子的 $1s^2$ 轨道经杂化形成两个 H—O 键, 并有两对孤对电子, 呈四面体结构. 两个 H—O 键之间的夹角平均值为 104.5° . H 原子与 O 原子之间的键长约为 0.096 nm , H_2O 分子的构型见图 1. 水随温度的

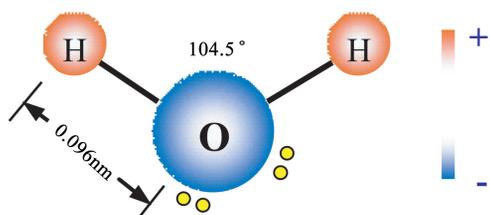


图 1 水分子构型示意图

变化分别呈固、液、气态. 仅固态水(冰)就有十几种不同的相结构存在. 水分子具有偶极矩大、比热容高、汽化热高、表面张力大、介电常数高等特点. 水分子具有极性, 即氢离子一端显正电性, 氧离子一端显负电性. 相邻水分子之间可形成 $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}$ 或 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 氢键. 水的四面体结构决定了每个水分子周围最多有 4 个氢键(见图 2), 故液体水中有大

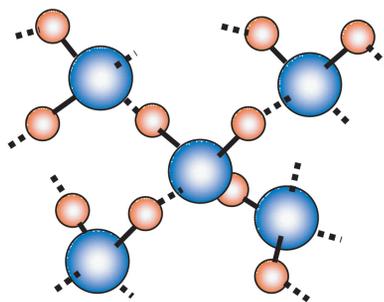
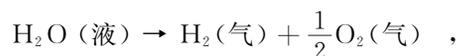


图 2 水分子周围的氢键

量的氢键存在. 水中每个 O 原子周围有 4 个 O 原子, 由于 $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}$ 和 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 氢键的不同, 每个 O 原子周围的氢键也有多种可能性, 加上两个 H—O 键之间的夹角不固定, 当大量的水分子聚在一起形成水的时候, 其结构非常复杂. 水分子中 H 和 O 之间的键能很强, 因此解离水分子需要的能量很大, 例如, 要将液态水分子解离, 就要完成以下过程:



这一过程需要 286 kJ/mol 的能量. 在 2200°C , 一个大气压条件下, 只有大约 4% 的 H_2O 被解离成 H_2 和 O_2 , 即使是在 3200°C , 也只有 $\sim 31\%$ 的水被解离^[4]. 进一步提高温度可以增加 H_2 的产量, 但在如此高的温度下, 不仅需要的能量更大, 而且还会给反应器材料的选择与制备带来困难. 从化学角度考虑, 若能发现一种有催化性能的材料, 降低水的解离活化能, 就能使水在其表面较容易被解离. 图 3 给出了水在固体表面的理想化解离吸附示意图. 当 H_2O 分子吸附到具有催化活性的固体材料表面时, H_2O 被解离成 OH^- 和 H^+ . 由于 OH^- 和 H^+ 的脱附能不同, 在特定的温度下加热就可以将它们分别收集.

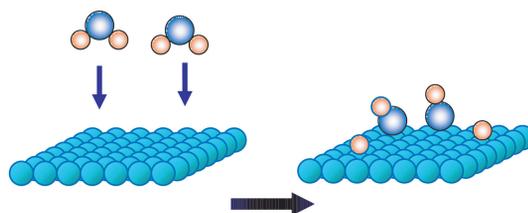


图 3 水在固体表面的解离吸附示意图

在众多的催化材料中, 金属、半导体、氧化物或氧化物负载的金属体系均可用于水的吸附研究, 而金属氧化物材料大多属于离子型化合物, 它们具有化学性能稳定、热性能稳定和实用性等特点, 所以备受关注. 有关水在金属表面解离的理论计算工作已有报道. 例如, 美国的 Feibelman 用密度泛函理论 (density functional theory) 计算了水在钌 (Ru) 金属表面的吸附, 认为吸附在 Ru 表面的 H_2O 可以被部分解离^[5,6]. 水与氧化物表面相互作用的研究工作也有报道, 如水在氧化锌 (ZnO)^[7]、二氧化钛 (TiO_2)^[8]、四氧化三铁 (Fe_3O_4)^[9,10] 等表面的吸附研究. H_2O 在完美的三氧化二钛 (Ti_2O_3) 表面能形成比较强的化学键, 使得吸附的水分子在室温下稳定. 但是, 如果 H_2O 吸附在有缺陷的 Ti_2O_3 表面, 部分水分子就能被解离^[11]. 即使在某些比较完美的氧化物表面(如 $\text{CuO}(100)$ 表面^[12]), 水分子仍可能发生分解. 可见, 要想研究水的吸附和解离, 除了要研究水分子的物理、化学性质外, 还必须深入探讨吸附材料本身的表面构型和电子结构, 以便详细了解它们之间的相互作用机理.

3 实验方法

水在固体表面的吸附和脱附实验要求样品清

洁、无污染,故大多数实验是在超高真空条件下进行的. 在实验中如何能测量和区分出水在固体样品表面的物理吸附、化学吸附、解离吸附等不同吸附态是很重要的. 目前所用到的研究手段主要有光电子能谱法(PES)(如 X 射线光电子能谱(XPS)和紫外光电子能谱(UPS))、高分辨电子能量损失谱(HREELS)、红外反射吸收光谱(IRAS)、程序升温脱附谱(TPD)、俄歇电子能谱(AES)、低能电子衍射(LEED)、低能离子散射谱(LEISS)、功函数法(WF)、扫描电子显微镜(SEM)、扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等. 下面简要介绍我们在水研究中所用到的 PES 和 HREELS 方法.

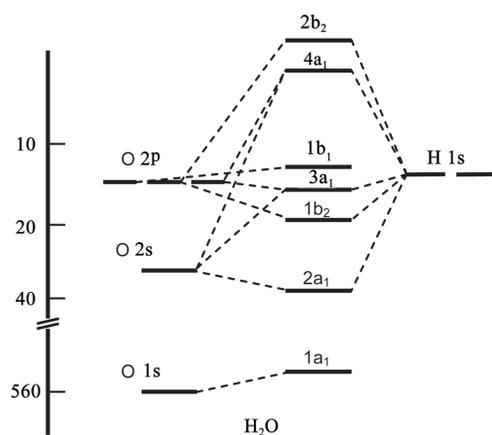


图4 水分子的能级图

在 PES 中,当有足够能量的入射源(包括 X 射线入射源、紫外光源或同步辐射光源等)与样品相互作用后,激发出各元素能级上的电子,测量这些电子的动能,就可以得到样品的电子结构信息. 在实际分析中,以费米能级作为零点,将测得的动能换算成结合能(BE),知道了 BE 值,就可定性判断出被测元素. 由于被测元素的结合能变化与其周围的化学环境有关,根据所测能量位置的不同,就可知道该元素的价态并推测出样品的化学组成. 水分子的电子结构由成键轨道和未成键轨道组成,它的价带和芯能级有 $1a_1, 2a_1, 1b_2, 3a_1$ 和 $1b_1$ 5 个能级^[3], 如图 4 所示. 当 H_2O 被解离成 OH 基存在于固体表面时,它的 O 1s 芯电子的结合能与 H_2O 的有所不同. 用光电子能谱法可以区分出氧化物、 H_2O 或 OH 基中的 O 元素,推测出是否在固体表面存在有水解离所产生的 OH 基,这主要是基于 O 1s 电子的结合能在不同的化学环境中各不相同. 图 5 给出了我们在实验中观测到的有 OH 基吸附在氧化镍(NiO)薄膜表面的 O 1s XPS 谱图. 当 NiO 中的 O1s 结合能为 $\sim 530\text{eV}$ 时, OH 中的 O 1s 结合能为 $\sim 532\text{eV}$. 如

果表面含有水分子,在结合能 535—536eV 位置会有新的 O 1s 谱峰. 另外,水分子的价带谱的精细结构也能反映出表面是否有 OH 基的存在,这是因为 OH 中的 1π 和 3σ 轨道的电子能量与 H_2O 价带谱中的能量相比有明显不同^[3]. 德国 Bernd Winter 小组对水溶液中的 OH^- 和 H_2O 的电子能级做了较为深入的研究^[13],图 6 给出了他们对 H_2O 和 OH 基中 O 1s 芯电子能级和价带谱的研究结果. 从图中可明显区别出水溶液中的 OH^- 和 H_2O .

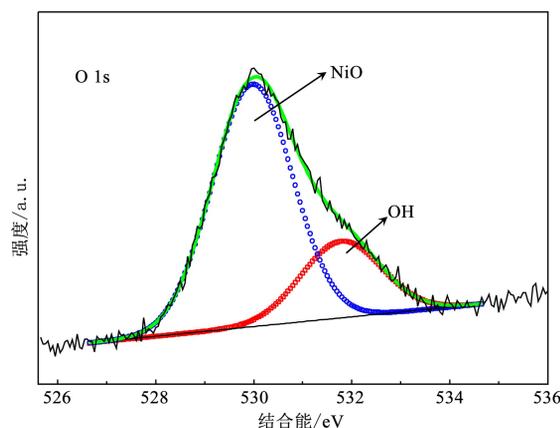


图5 OH基吸附在NiO薄膜表面的O 1s XPS谱图(530eV的强峰来自NiO, 532eV的谱峰来自表面吸附的OH基)

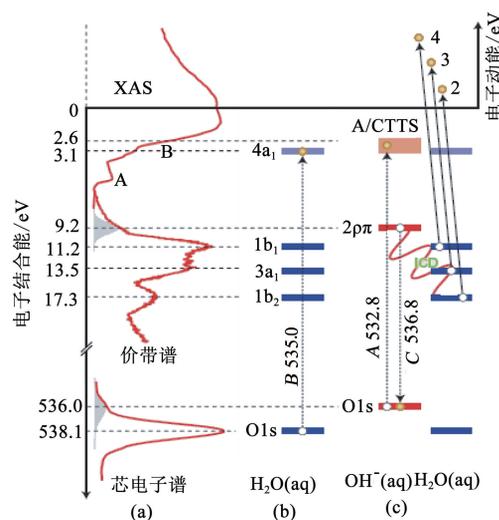


图6 水溶液中的 H_2O 和 OH 基的电子能级图(详见参考文献 [13])

HREELS 表面分析方法是以低能的单色化电子为入射源,当它与固体样品(只限于单晶样品)表面(或吸附在表面)的原子、分子相互作用时,可以测量到它们的表面声子或吸附物的振动谱. 水分子主要有三种振动模式,分别是 OH 对称伸缩(symmetric stretch)、HOH 的剪切(scissor or bending)和 OH 不对称伸缩(asymmetric stretch)模式,如图 7 所示^[3]. 根据测量到的振动频率就可以推测出

水分子在固体表面的吸附情况和构型. 例如, 如果测量到水分子的 HOH 剪切振动, 就可以推断样品表面有吸附的水分子存在. HREELS 方法还可以探测到 OH 基在表面的大致构型方向, 这些都有助于了解 H₂O 的吸附和解离过程, 从而进一步探究水的解离机理.

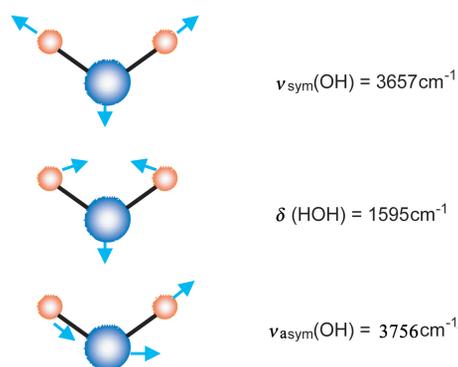


图 7 单个水分子中的三种振动模式

必须指出, 以电子作为入射源的能谱技术要求所测样品必须是导体. 然而在实际应用中, 大多数氧化物样品是电绝缘体, 电子的引入会使样品表面产生荷电效应, 荷电的样品表面会使连续入射的电子引起偏转, 导致不能正常测量样品中所激发出的电子信号, 进而限制了电子能谱仪在氧化物材料基础研究中的实际应用. 解决这一难题的方法是在金属单晶衬底上制备有序金属氧化物薄膜样品, 当薄膜厚度在 3—10nm 时, 它不仅具有氧化物体相的性质, 而且电子可以穿透薄膜至金属衬底, 从而消除了表面荷电, 这种薄膜样品的制备方法使得以电子为入射源的各种谱仪有可能应用于研究绝缘体氧化物的微观结构及电子结构. 另外, 当氧化物薄膜处于厚度小于 2—3nm 的低维状态时, 往往表现出不同于体相结构的一些物理和化学性质, 这可为新材料的研发提供实验数据. 我们实验室在表面研究方面已有多年实践经验, 不仅制备出了多种有序金属氧化物薄膜, 而且还配备了各种表面分析谱仪, 为在各种金属氧化物表面开展水的吸附和解离工作打下了基础.

4 研究实例

我们在氧化镁(MgO(100))薄膜和 Pd 沉积的 MgO(100) 薄膜体系上做了一些水吸附和解离的探索性工作^[14-16]. 实验是在超高真空($\sim 10^{-10}$ mbar) 条件下进行的. 样品的测量和数据收集主要采用 XPS, UPS, HREELS, AES 和 LEED 等表面分析技术. 以金属单晶 Mo(100) 作为生长有序 MgO 薄膜

的衬底, 将热电偶点焊在 Mo 衬底上, 用以精确测量样品的温度. 样品温度可以在 100—2500K 变化. 首先用 O₂ ($\sim 10^{-7}$ mbar O₂) 和 Mg 的共沉积法在清洁的 Mo(100) 表面(在 650K 温度下)制备了厚度为 4—6nm 的 MgO 薄膜. 用多种表面分析谱仪对所制备的薄膜进行了测量和表征. 图 8 给出薄膜的 LEED 图和表面声子谱. LEED 结果表明, 薄膜的表面结构呈 (1×1) 正方形对称性, 证明 MgO 薄膜确实是有序表面, 它在 Mo(100) 衬底以 MgO(100) 取向外延生长. 从图 8 的 HREELS 谱可以清楚地看到能量损失峰的主峰(83meV)和一系列的多重损失峰(166 和 249meV), 进一步证明了薄膜表面的有序性. 但是, 在主峰的低能端有一肩峰(69meV), 指出 MgO(100) 表面有缺陷存在, 这一点将会在后面进一步讨论.

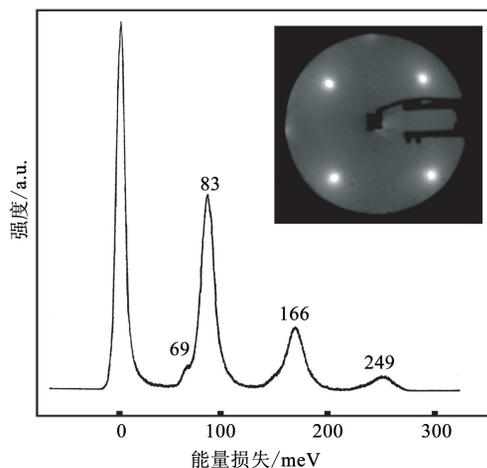


图 8 MgO(100) 薄膜的 HREELS 和 LEED 图

将去离子水在低温(100K)下吸附在上述 MgO(100) 薄膜表面, 用 UPS 和 HREELS 测量随 H₂O 的覆盖度(覆盖度的单位为 L, L=Langmuir(朗缪尔), 1 L=1.33×10⁻⁴ Pa·s)增加和温度升高所引起的表面水分子结构变化, 结果如图 9 所示. 图中谱线 a 来自 MgO(100) 清洁表面, 249 和 332meV 的损失峰是 MgO 的多重声子谱. 当 1.3L 的 H₂O 吸附在 MgO(100) 表面时(谱线 b), 有新的谱峰在 205 和 438meV 处出现, 它们分别对应于 H₂O 分子的剪切振动和伸缩振动, 说明表面有 H₂O 分子存在. 但 UPS 谱在 $\sim 10\text{eV}$ 处观测到了 OH 的谱峰(未给出), 表明有部分水分子被分解了. 将 H₂O 的覆盖度增加到 3.0L 并没有引起电子能量损失峰的明显变化(谱线 c). 在 100 K 下, H₂O 在 MgO 表面以固态水存在, 由于水中有大量的氢键, 导致它们的电子能量损失谱峰宽化. UPS 谱(未

给出)观察到的 $1b_1$ 和 $3a_1$ 谱峰存在也证明表面有 H_2O 分子. 当温度升高至 175K 时, 425meV 的损失峰有一个小的位移至 430meV(谱线 d). 在 273K 时, 水分子的剪切振动峰(205meV)和伸缩振动峰(430meV)消失了, 说明 H_2O 分子脱附了. 与此同时, 在谱图中出现了新的 456meV 的损失峰, 它来自 OH 基, 即 H_2O 在 MgO 表面解离后产生了 OH^- . 这一结论与理论计算结果相符. 从以上研究可以推断出 H_2O 在加热前就可能在 MgO 表面被部分解离, 但由于 H_2O 和 OH 的共存, 在我们现有的 HREELS 仪器分辨率条件下, 只能在 420—470meV 看到一个宽化的谱峰, 其中就可能包括 OH 振动峰. H_2O 在 MgO 表面的详细解离过程还需进一步深入研究.

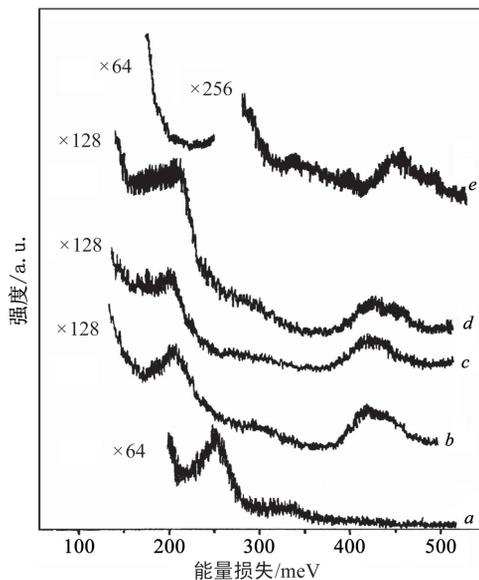


图9 水吸附在 MgO(100)表面的 HREELS 图(谱线 a : 清洁的 MgO(100)表面, 100 K; 谱线 b : 1.3L 的 H_2O , 100K; 谱线 c : 3.0L 的 H_2O , 100K; 谱线 d : 加热 3.0L 的 H_2O 至 175K; 谱线 e : 加热 3.0L 的 H_2O 至 273K)

金属纳米颗粒由于尺寸效应有着不同于块体材料的物理和化学性质. 将特定的金属分散在氧化物表面, 可制备出有特殊应用背景的催化剂, 如 Fe/Al_2O_3 催化剂在合成氨中的应用. 在上述实验的基础上, 我们在有序 MgO(100)薄膜表面沉积了 Pd(室温), 进一步研究了水在 Pd/MgO 表面的吸附和脱附现象. 已有的实验结果表明, Pd 在 MgO 表面并非以层一层方式生长, 而是以颗粒方式生长. 实验中, 我们看到一个非常有趣的结果是: 水在 Pd/MgO(100)表面的解离与 Pd 的含量有关, 当 Pd 在 MgO(100)表面的覆盖度为 0.5 单层等当量 (monolayer equivalent, 缩写为 MLE) 时, UPS 和

HREELS 测量到的 OH 信号最强. 我们还研究了在吸附 H_2O 之前不同含量 Pd/MgO 表面的价电子结构^[17]. 随 Pd 含量在 MgO 薄膜表面逐渐增加, 用 UPS 测量了结合能在接近费米能级 ($E_F=0$) 区域 ($<5eV$) 时的 Pd 4d 能带结构变化 (见图 10). 当 Pd 覆盖度低于 1MLE 时, E_F 附近没有 Pd 的特征信号 (见谱线 b, c, d, e). 当 Pd 覆盖度 $>1.5MLE$ 时, 价带谱开始出现体相 Pd 的电子结构特征, 说明在 MgO 表面的 Pd 颗粒逐渐增大. 连续增加 Pd 的覆盖度至较厚时, Pd 完全表现出了体相 Pd 的金属价带特性 (谱线 f). 在 Pd 覆盖度 $<1MLE$ 时, Pd 颗粒呈现非金属特性. 这种非金属特性的产生有几种可能的原因. 首先, 当金属颗粒小到纳米量级时, 能够产生颗粒尺寸效应. 此外, Pd 与 MgO 表面可能的相互作用, 即界面反应, 使得 Pd 与 MgO 表面的 O 之间有电子转移, 导致 Pd 缺电子.

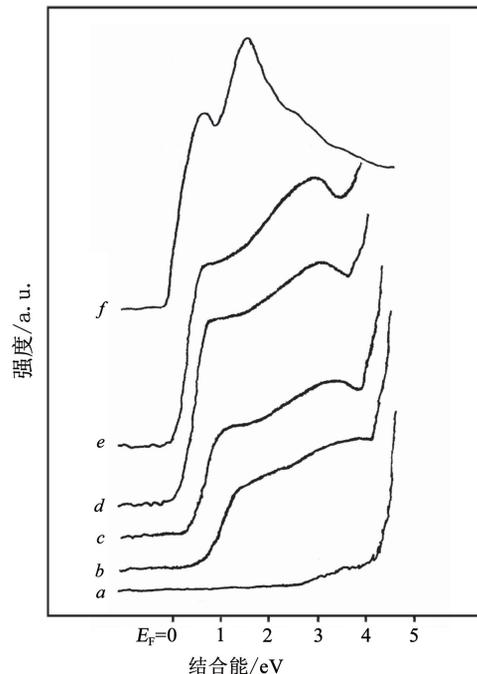


图10 Pd/MgO(100)表面的 UPS, 氦-I 的激发源能量 $HeI=21.2eV$ (谱线 a : 清洁的 MgO 表面; 谱线 b : 0.2MLE; 谱线 c : 0.4MLE; 谱线 d : 0.6MLE; 谱线 e : 0.8MLE; 谱线 f : 体相 Pd)

Pd 在 MgO(100)表面的颗粒大小取决于 Pd 的覆盖度^[18,19]. Pd 颗粒的尺寸可用 STM 测量, 也可用 Pd 颗粒价带结构对比体相 Pd 的价带结构进行估算^[20]. 最初沉积在表面的 Pd ($<1MLE$) 颗粒尺寸呈纳米量级, 而小于 5nm 的 Pd 颗粒与体相 Pd 在吸附与脱附方面性质不同^[21]. STM 研究也发现了 Pd 在 MgO(100) 表面的颗粒尺寸效应, 当 Pd 颗粒有大约 300 个原子大小时, 发生非金属—金属转

变^[22]。这正是我们的实验中观测到的 Pd 随着覆盖度的增加经历了从非金属态到金属态转变的过程。图 10 的结果指出,非金属态的纳米 Pd 颗粒对水的吸附和解离起着重要作用。实际上,颗粒尺寸效应很普遍,例如在 Pd/SiO₂ 和 Pd/TiO₂ 对 CO 氧化反应中,均发现了颗粒尺寸效应^[21,23]。Ag 颗粒在 Al₂O₃/NiAl(110)表面也有量子尺寸效应^[24]。因为水吸附在单晶 Pd(100)、(110) 和(111) 表面都不会被解离^[25,26], 所以本实验中发现的水在 Pd/MgO 表面的解离是一种明显的颗粒尺寸效应。

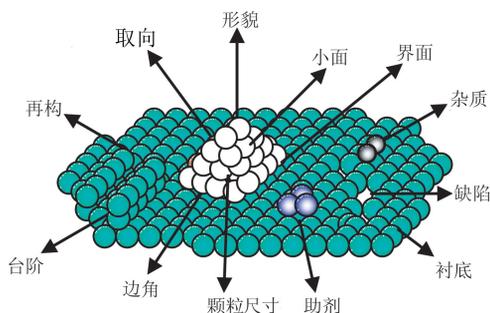


图 11 金属颗粒沉积在固体表面的示意图

值得注意的是,实际的样品表面并非理想的单晶面,且表面结构随制备过程的不同而异。当金属沉积在它们的表面时,情况更为复杂,图 11 给出了金属在固体表面的简单示意图。从图 11 可以看到,固体表面会有各种情况存在,如表面再构、表面缺陷和表面台阶等。当金属沉积在表面时,可能形成一层结构、层结构和岛状结构共存,或单纯以颗粒状存在。仅颗粒而言,它们的形貌、大小以及与衬底间形成的界面等都会对化学反应活性产生影响。在图 8 的 HREELS 中已经指出,我们制备的 MgO(100) 薄膜表面存有缺陷,不是完美的长程有序结构,在表面缺陷中又有氧空位或金属空位等各种可能性。许多研究都证明,表面缺陷与化学活性紧密相关。氧化镁表面的 O 空位对 Pd 颗粒形成的影响已有报道。因此,同样是 MgO, 表面的结构不同会大大影响 Pd 的生长,也会改变在表面所沉积的 Pd 颗粒的性质^[27-29]。经第一性原理计算发现,在 MgO(100) 表面, Pd 可以在平台、台阶、O 空位或双原子空位处成核^[30]。当极少量的 Pd 开始沉积在 MgO(100) 表面时,可能优先占据缺陷位,也可能在 Pd 颗粒周围出现极化位^[31], 这些位置都可能产生催化活性。随着 Pd 的覆盖度增加,活性位逐渐被屏蔽,如再增加 Pd 的沉积量,则反而会降低表面的催化活性。类似的现象也在许多其他催化反应中被发现。^[32-35]。在实际研究中应重视这种金属颗粒与氧化物表面之间

的相互作用所引起的活性位。

5 结束语

水与固体表面的相互作用非常复杂。由于水分子的极性特点,对水在固体表面的吸附和解离研究应选择更多的离子键型氧化物或金属/氧化物体系。此外,某些金属氧化物表面不是中性,如 MgO(111)表面,镁、氧离子在 [111] 方向以 $\cdots\text{Mg}-\text{O}-\text{Mg}-\text{O}\cdots$ 层交替组成,使得表面具有极性。而极性会改变材料表面的物理和化学性质,应当引起足够的重视。物质的结构与化学组成对其物理和化学性质有决定性的影响。由于化学反应大都发生在表面和界面,所以开展水与物质表面、界面的相互作用研究尤其重要。此外, H₂O 中有大量的氢键,而氢键在水的解离吸附中所起的作用目前仍不清楚。所以,要想揭示水在固体表面的吸附、解离机理,还需开展大量深入的基础研究工作。

参考文献

- [1] Haq S, Hodgson A. Surf. Sci. Rep. ,2009,64:381
- [2] Henderson M A. Surf. Sci. Rep. ,2002,46:1
- [3] Thiel P A, Madey T E. Surf. Sci. Rep. ,1987,7:211
- [4] Wiberg N, Holleman A F, Wiberg E. Holleman - Wiberg's Inorganic Chemistry. Academic Press, A Harcourt Science and Technology Company, 2001
- [5] Feibelman P J. Science, 2002, 295:99
- [6] Feibelman P J. Faraday Discussion, 2008, 141:467
- [7] Meyer B, Rabaa H, Marx D. Phys. Chem. Chem. Phys. , 2006, 8:1513
- [8] Zhang Z, Bondarchuk O, Kay B D. Phys. Chem. B, 2006, 110: 21840
- [9] Cutting R S, Murny C A, Vaughan D J, Thornton G. Surf. Sci. , 2008, 602:1155
- [10] Kendelewicz T, Liu P, Doyle C S, Brown Jr G E, Nelson E J, Chambers S A. Surf. Sci. , 2000, 453:32
- [11] Kurtz R L, Henrich V E. Phys. Rev. B, 1982, 26:6682
- [12] Warren S, Flavell W R, Thomas A G, Hollingworth J, Dunwoody P M, Downes S, Chen C. Surf. Sci. , 1999, 436:1
- [13] Aziz E F, Ottosson N, Faubel M, Hertel I V, Winter B. Nature, 2008, 455:89
- [14] Yu Y, Guo Q, Liu S, Wang E, Moller P J. Phys. Rev. B, 2003, 68:115414
- [15] Xu F, Guo Q, Moller P J. J. Phys. Chem. B, 2005, 109:9517
- [16] Zheng K, Yu Y, Guo Q, Liu S, Wang E G, Xu F, Moller P J. J. Phys. :Condens. Matter, 2005, 17:3073
- [17] Guo Q, Moller P J. J. Phys. Chem. C, 2010, 114:18167
- [18] Henry C R. Surf. Sci. Rep. , 1998, 31:231
- [19] Renaud G, Barbier A. Appl. Surf. Sci. , 1999, 142:14
- [20] Cai Y Q, Bradshaw A M, Guo Q, Goodman D W. Surf. Sci. , 1998, 399:L357
- [21] Henry C R, Chapon C, Goyhenex C. Surf. Sci. , 1992, 272:283
- [22] Xu C, Oh W S, Liu G, Kim D Y, Goodman D W. J. Vac. Sci. Technol. A, 1997, 15:1261
- [23] Chou P, Vannice M A. J. Catal. , 1987, 104:17

- [24] Nilius N, Kulawik M, Rust H P. *Surf. Sci.* ,2004,572:347
- [25] He J W, Norton P R. *Surf. Sci.* ,1990,238:95
- [26] Wolf M, Nettesheim S, White J M, Hasselbrink E, Ertl G. *J. Chem. Phys.* ,1990,92:1509
- [27] Neyman K M, Rösch N, Pacchioni G. *Appl. Catal. A*, 2000, 191:3
- [28] Eguchi K, Arai H. *Appl. Catal. A*,2001,222:359
- [29] Abbet S, Riedo E, Brune H, Heiz U, Ferrari A M, Giordano L, Pacchioni G. *J. Am. Chem. Soc.* ,2001,123:6172
- [30] Giordano L, Di Valentin C, Goniakowski J, Pacchioni G. *Phys. Rev. Lett.* ,2004,92:096105
- [31] Giordano L, Goniakowski J, Pacchioni G. *Phys. Rev. B*,2001, 64:075417
- [32] Abbet S, Heiz U, Ferrari A M, Giordano L, Valentin C D, Pacchioni G. *Thin Solid Films*,2001,400:37
- [33] Yan Z, Chinta S, Mohamed C A, Fackler J P, Goodman D W. *J. Am. Chem. Soc.* ,2005,127:1064
- [34] Kim Y D, Stultz J, Wei T, Goodman D W. *J. Phys. Chem. B*, 2002,106:6827
- [35] Liu Z P, Gong X Q, Kohanoff J, Sanchez C, Hu P. *Phys. Rev. Lett.* ,2003,91:266102