

TiO_x/SiO₂复合载体上高分散Au催化剂的CO氧化性能

李晓坤 马冬冬 郑燕萍 张宏 丁丁 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: 负载型Au催化剂中金与载体间存在相互作用, 载体性质能够影响Au纳米颗粒分散度及稳定性. 本文通过表面溶胶-凝胶(SSG)法制备了TiO_x/SiO₂复合载体, 以期增加氧化物载体表面配位不饱和度从而使其具有较高的金属分散性, 并利用低能离子散射(LEIS)谱、X射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)及N₂物理吸附(BET)等手段对载体及催化剂进行表征分析. 实验表明TiO_x/SiO₂复合载体表面TiO_x分散性良好, 没有形成明显的TiO₂晶相, 且与SiO₂间形成Ti—O—Si键. 与Au/TiO₂相比, Au/TiO_x/SiO₂催化剂中Au纳米颗粒的分散性更好, 因而CO氧化活性显著提高. TiO_x/SiO₂复合载体上的TiO₂膜是Au的主要表面键合位, 导致Au与载体间相互作用增强, 从而使得Au纳米颗粒抗烧结能力提高, 同时催化剂反应稳定性得到改善.

关键词: 金; 纳米颗粒; TiO_x/SiO₂复合载体; 一氧化碳氧化; 二氧化钛

中图分类号: O643

Performance of CO Oxidation over Highly Dispersed Gold Catalyst on TiO_x/SiO₂ Composite Supports

LI Xiao-Kun MA Dong-Dong ZHENG Yan-Ping ZHANG Hong DING Ding CHEN Ming-Shu* WAN Hui-Lin

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

Abstract: Supports have a significant effect on the dispersion and stability of Au nanoparticles because of the support-metal interaction. In the present work, TiO_x/SiO₂ composite supports were prepared by the surface sol-gel (SSG) method to enhance the binding strength between the metal and the support. The samples were characterized by low-energy ion scattering (LEIS) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and N₂ physisorption (BET). The results showed that the TiO_x species in TiO_x/SiO₂ were highly dispersed on SiO₂ with the formation of Ti—O—Si linkages. The catalytic activity and stability for CO oxidation on Au/TiO_x/SiO₂ were significantly enhanced, because of the better dispersion of Au nanoparticles compared with Au/TiO₂.

Key Words: Gold; Nanoparticle; TiO_x/SiO₂ composite support; CO oxidation; Titania

Received: April 16, 2015; Revised: June 29, 2015; Published on Web: July 9, 2015.

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

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2010CB732303, 2013CB933102), Major Project of Chinese Ministry of Education (309019), National Natural Science Foundation of China (20923004, 21033006, 21073149, 21273178), and Program for Innovative Research Team in University, China (IRT1036).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2010CB732303, 2013CB933102), 教育部重大研究计划(309019), 国家自然科学基金(20923004, 21033006, 21073149, 21273178)及教育部创新研究团队项目(IRT1036)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

自从Haruta¹和Hutchings²等发现负载型纳米Au催化剂对一些反应具有较高催化活性以来, Au作为一种新型催化剂活性组分受到人们的普遍关注. 随后的研究发现, 负载型Au催化剂对于丙烯环氧化、NO_x催化还原、甲基橙光降解、水气转化、苯催化氧化等许多反应都具有良好的催化性能.³⁻¹⁰ 为阐明Au催化剂低温CO氧化的高活性人们做了大量的探索. 研究发现Au低温催化CO氧化性能受多种因素影响, 主要包括Au纳米颗粒的大小和形貌、¹¹ 载体性质、¹² 制备方法^{13,14}和Au纳米颗粒的量子尺寸效应^{15,16}等.

虽然Au催化剂低温催化CO氧化有较高的活性, 但热稳定性差, 在反应条件下易失活的缺点限制了其实际应用. Au纳米颗粒易烧结是影响催化剂稳定性的关键因素.^{17,18} 为改善Au催化剂稳定性人们做了大量的研究, Huang等¹⁹合成了具有核壳结构的Au催化剂, 反应中体现了较好的抗团聚能力. Qian等²⁰发现在Au/CeO₂/SiO₂催化剂中Au物种优先占据CeO₂表面氧缺陷位. 另外Min等^{21,22}发现Au纳米颗粒易于在载体氧缺陷位成核生长, 且密度泛函理论(DFT)计算表明Au在TiO₂载体氧缺陷位上吸附比在化学计量比表面吸附更稳定.²³ Chen和Goodman²⁴还指出, 在高度还原的TiO₂膜上形成的双层Au结构具有很高的CO氧化活性. 因此我们希望通过设计合成具有较高表面配位不饱和的TiO_x/SiO₂复合载体, 以提高Au纳米颗粒的分散度和抗烧结能力, 从而使催化活性和稳定性得到改善.

2 实验部分

2.1 催化剂制备

将一定量商品硅胶(SiO₂, 高纯, 377 m²·g⁻¹)用30% HNO₃溶液浸泡48 h, 并用去离子水洗涤至中性, 经130 °C烘干后于550 °C下焙烧2 h备用. 采用溶胶-凝胶法^{25,26}制备TiO_x/SiO₂复合氧化物载体. 首先取6 g经预处理的硅胶于130 °C下烘干12 h后置于烧瓶中, 接着将6 mL钛酸正丁酯(化学纯, 98% (w))溶于150 mL甲苯(经重蒸)并加入烧瓶中. 超声处理1 h后在110 °C下回流反应6 h, 冷却至室温后用甲苯离心洗涤多次. 经130 °C烘干2 h后, 于150 °C下水蒸气水解2 h, 130 °C再次烘干2 h. 将以上步骤循环多次以提高SiO₂表面TiO_x覆盖度, 最终制得的TiO_x/SiO₂样品在500 °C下焙烧2 h. 每次循环制得的样品标记为TS-N载体, 其中N代表循环次数.

以HAuCl₄·xH₂O (Au 49.84% (w), Alfa Aesar)为前驱体通过浸渍法制备不同载体Au催化剂. 根据需要配制一定浓度的HAuCl₄水溶液, 加入一定质量所需载体, 搅拌浸渍1 h后, 室温下充分浸渍12 h. 将浸渍样品在80 °C下烘干, 后于100 °C下烘干2 h. 所得催化剂在反应前经450–650 °C氢气还原.

2.2 催化活性测试

CO氧化反应在常压固定床流动反应装置中进行. 反应前催化剂经氢气还原并通过He吹扫, 所有气体均经液氮冷阱净化. 反应气(CO : O₂ : He体积比为1 : 1 : 98)空速为3000 L·g⁻¹·h⁻¹, 催化剂用量为30 mg, 反应气流速为30 mL·min⁻¹. 利用配有甲烷转化炉和氢火焰离子化检测器的气相色谱在线分析反应产物.

2.3 催化剂表征

低能离子散射(LEIS)谱通过Qtac100 (IONTOF, 德国)进行测试, 实验中以⁴He⁺ (3 keV)和²⁰Ne⁺ (5 keV)作为离子源, 散射角为145°. X射线光电子能谱(XPS)采用Omicron Sphera II半球型电子能量分析器(Omicron, 德国), 以单色化的Al K_α为光源($h\nu = 1486.6$ eV), 所有结合能数据均以C 1s结合能(284.8 eV)为基准进行校正. X射线衍射(XRD)实验在Rigaku Ultima IV X射线衍射仪(Rigaku, 日本)上进行, 实验采用Cu K_α (35 kV, 15 mA)为光源. N₂物理吸附实验使用Micromeritics TriStar II分析仪(Micromeritics, 美国), 实验前样品在150 °C真空中预处理3 h, 分别采用Brunauer-Emmett-Teller (BET)和Barrett-Joyner-Halenda (BJH)方法计算载体比表面积和孔径分布. 载体及催化剂形貌通过JEM-2100透射电子显微镜(TEM, 日本电子, 日本)进行表征, 样品在测试前用乙醇超声分散, 滴加至有碳支持膜的铜网上, 加速电压为200 kV.

3 结果与讨论

3.1 TiO_x/SiO₂复合载体的表征

3.1.1 低能离子散射谱

低能离子散射谱能够探测物质最表层一个原子层组成, 是研究催化剂及载体表面组成的一种非常有效的手段.^{27,28} SiO₂及TS-N载体的LEIS谱图如图1(A)所示. 由图可以看出, 随着循环次数的不断增加, SiO₂载体表面Ti的信号不断增强, 说明与表面硅羟基结合的Ti不断增多, 表面TiO_x含量不断增加. 而图1(B)是载体表面Ti信号强度随循环次数的变化曲线. 由图可以看出, 随着循环次数增加表面Ti信号

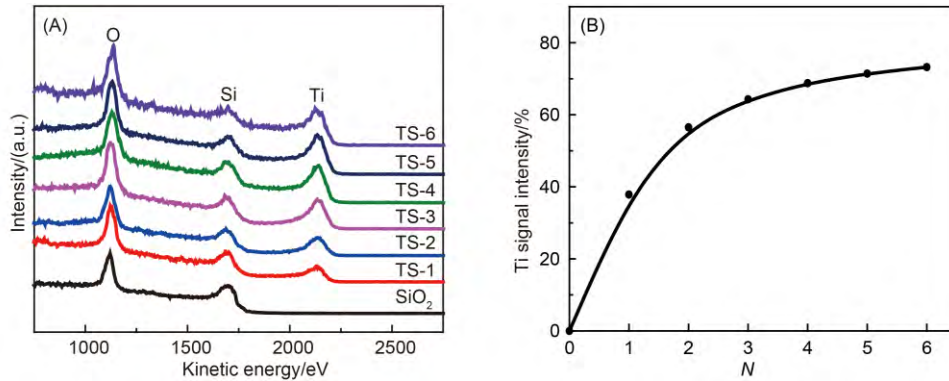


图1 (A) SiO₂和TS-*N*载体的低能离子散射(LEIS)谱和(B)载体表面Ti信号强度随SSG循环次数变化曲线
 Fig.1 (A) low energy ion scattering (LEIS) spectra of SiO₂ and TS-*N* supports and (B) top surface Ti intensity as a function of the SSG cycle number

TS represents the TiO₂/SiO₂ composite supports, and *N* means different surface sol-gel (SSG) cycle number.

强度比不断提高且逐渐变缓, 即表面TiO_x增长速率逐渐降低. 这可能是由于反应过程中载体表面硅羟基逐渐减少的缘故.^{26,29}

3.1.2 XRD及物理性质测试

对SiO₂及TS-*N*载体进行X射线衍射测试, 结果如图2(A)所示. 在15°-30°处的宽峰为无定型SiO₂的衍射峰. 对于通过SSG方法制备的TS-*N*载体, 随着

循环次数的增加并没有观察到明显的TiO₂体相衍射峰, 这说明SSG法生成的TiO_x均匀地分散在SiO₂表面, 没有生成明显的TiO₂晶相.

通过N₂物理吸附测试载体的各项物理性质, 所得载体比表面积及孔容、孔径分布数据分别如图2(B)和表1所示. 可以明显看出, 载体比表面积和孔容随着循环次数的增加均略有降低, 且孔径分布中心由7.5 nm左右降至5.8 nm左右. 这说明TS-*N*复合载体中生成的TiO_x均匀地分布在SiO₂孔道表面.

3.1.3 XPS表征

通过XPS对SSG法制备的TS-*N*载体做进一步表征. 图3(A, B)所示分别为载体O 1s及Ti 2p的能谱谱图. 由图3(A)可以看出, 机械混合TiO₂与SiO₂样品出现两个明显分离的分别对应于TiO₂和SiO₂的O 1s峰, 结合能分别为529.7和532.9 eV. 而SSG法合成的TS-*N*载体, 仅观察到SiO₂的O 1s峰及介于SiO₂、TiO₂的O 1s峰之间的一个小的拖尾峰, 并未出现明显的对应于体相TiO₂的O 1s峰. 通过数据拟合(图3(C, D))

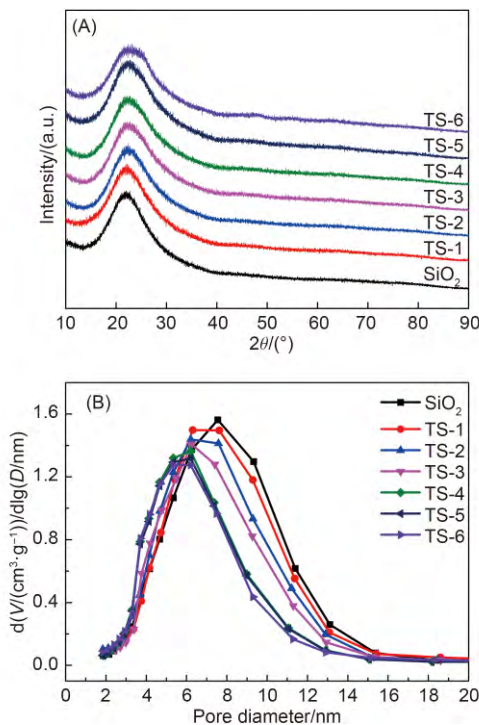


图2 SiO₂和TS-*N*载体的(A) X射线衍射(XRD)谱图及(B)孔径分布

Fig.2 (A) X-ray diffraction (XRD) patterns and (B) pore size distribution of SiO₂ and TS-*N* supports

表1 N₂物理吸附测试载体各项物理性质

Table 1 Physical properties of various supports derived from N₂ physisorption

Support	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
TiO ₂	50	-
SiO ₂	377	0.64
TS-1	368	0.61
TS-2	363	0.59
TS-3	354	0.57
TS-4	347	0.56
TS-5	346	0.56
TS-6	342	0.55

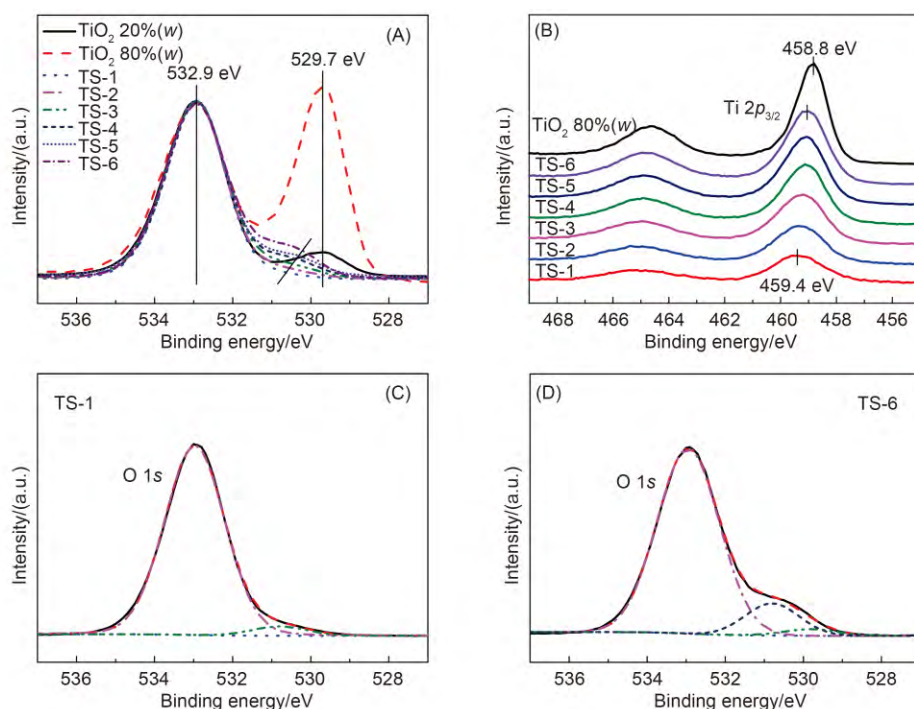


图3 $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ 机械混合物及TS-N载体的O 1s (A)和Ti 2p (B), TS-1载体(C)及TS-6载体(D)的O 1s X射线光电子能谱(XPS)图

Fig.3 X-ray photoelectron spectra (XPS) of O 1s (A) and Ti 2p (B) of TS-N supports and mechanical mixture of TiO_2 and SiO_2 , O 1s of TS-1 (C) and TS-6 (D)

可以看出, TS-1载体含有两种氧物种, 其结合能分别为532.9和530.8 eV, 其中532.9 eV归属为 SiO_2 中的O. 另据文献³⁰报道, 530.8 eV可归属为表面形成的Ti—O—Si键中的O. 而TS-6载体中可观察到第三种氧物种, 其结合能为529.7 eV, 归属为Ti—O—Ti中的O. 说明随着循环次数增加, 载体表面逐渐形成Ti—O—Ti键. 结合XRD及 N_2 物理吸附数据, 进一步说明 TiO_x 均匀地分散在 SiO_2 表面, 而没有生成明显的 TiO_2 晶相.

TS-N载体Ti 2p能谱谱图如图3(B)所示. 图中 TiO_2 与 SiO_2 机械混合物的Ti $2p_{3/2}$ 结合能为458.8 eV, 符合典型的 Ti^{4+} 结合能.^{31,32} 而TS-1载体Ti $2p_{3/2}$ 结合能为459.4 eV, 比纯 TiO_2 高0.6 eV. 有文献报道,^{30,32-34} 由于表面形成了Ti—O—Si键, 负载在 SiO_2 上的 TiO_2 的Ti $2p_{3/2}$ 结合能比纯 TiO_2 高约0.5–1.5 eV. 一方面与体相Ti—O—Ti键相比, 表面形成的Ti—O—Si键具有一定的共价键性质, Ti周围电子可移动性减弱, 结合能相应增加.³³ 另一方面, 表面 TiO_x 中四配位的Ti比体相 TiO_2 中六配位的Ti结合能更高.^{30,35} 此外随着循环次数增加, TS-N载体Ti 2p结合能逐渐降低, 其中TS-6载体Ti $2p_{3/2}$ 结合能为459.0 eV, 这是由于表面逐

渐形成Ti—O—Ti键的缘故.

3.2 催化剂活性及表征

3.2.1 CO氧化活性

不同载体制备的负载型2% (w, 下同) Au催化剂经550 °C氢气还原后CO氧化活性如图4(A)所示. 由图可以看出, 以TS-6为载体的催化剂活性明显高于 TiO_2 为载体的催化剂, 在50 °C时即可实现CO的完全转化. 这说明TS-N载体中高分散的 TiO_x 有效促进了Au催化剂的活性.

图4(B)为2% (w) Au/ TiO_2 和2% (w) Au/TS-6催化剂30 °C时CO氧化活性随反应时间的变化曲线. 可以看出, 随着反应进行2% Au/ TiO_2 催化活性迅速降低, 10 h内活性降低超过50%. 而2% Au/TS-6催化剂在10 h内活性降低16%, 与2% Au/ TiO_2 相比稳定性明显改善.

3.2.2 催化剂表征

利用透射电子显微镜对Au纳米颗粒尺寸形貌进行表征. 图5分别为2% Au/ TiO_2 和2% Au/TS-6催化剂反应前后的TEM图像. 由图可以看出, 2% Au/ TiO_2 催化剂中Au纳米颗粒粒径主要集中在6–7 nm左右, 而2% Au/TS-6催化剂中则主要集中在3–4

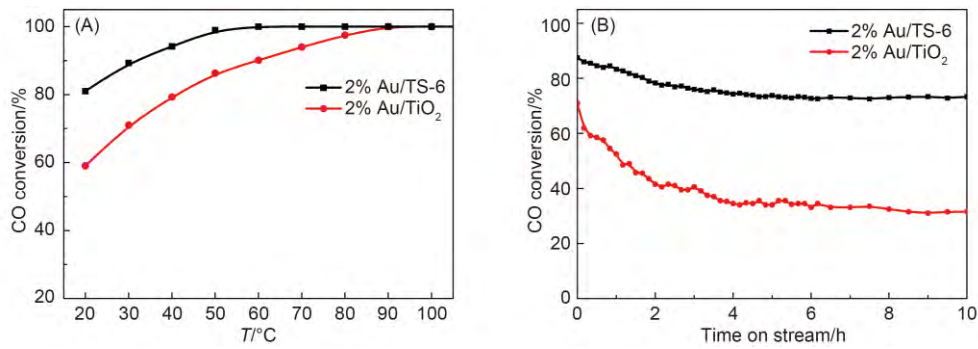


图4 (A) 不同催化剂催化CO氧化活性和(B) 30 °C时不同催化剂的CO氧化反应稳定性
Fig.4 (A) Catalytic activities for CO oxidation over various catalysts and (B) CO oxidation activities as a function of the reaction time on different catalysts at 30 °C

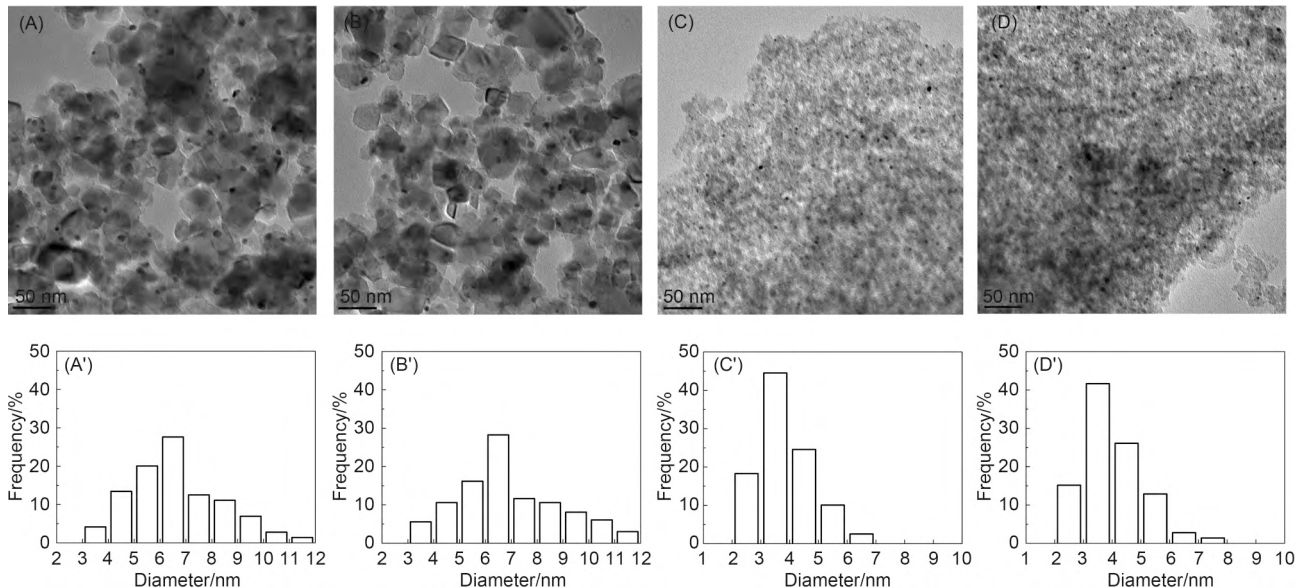


图5 2% Au/TiO₂ (A, A', B, B')和2% Au/TS-6 (C, C', D, D')催化剂反应前(A, A', C, C')和反应后(B, B', D, D')的TEM图像及相应的粒径分布

Fig.5 TEM images and corresponding size distributions of Au nanoparticles for 2% Au/TiO₂ (A, A', B, B') and 2% Au/TS-6 (C, C', D, D') before (A, A', C, C') and after (B, B', D, D') reaction

nm左右,且粒径分布变窄.真实体系^{13,36}及表面模型催化^{15,16,37}研究均发现TiO₂上的Au纳米颗粒粒径在3 nm左右时CO氧化活性最高.可见在相同制备条件下TS-6载体上的Au纳米颗粒分散性更好,因此CO氧化活性显著提高.

我们利用XRD、LEIS谱及XPS对Au催化剂做进一步表征.由不同载体Au催化剂XRD谱图(图6(A))可以看出,在金属负载量相同的情况下,SiO₂、TiO₂载体上均出现明显的Au衍射峰,而TS-6载体上Au衍射峰很弱,这说明Au纳米颗粒在TS-6载体上分散性更好.图6(B)为不同载体Au催化剂经氢气还原后的LEIS谱图.经计算得出,2% Au/TiO₂及2%

Au/TS-6表面Au信号所占比例分别为0.5%和0.6%(O、Si、Ti、Au的LEIS谱相对灵敏度因子按与其原子质量成反比计算),从其比较面积可以估算出相应的有效Au面积约分别为0.3和2.0 m².即相同负载量下,TS-6载体表面Au分散性更好,信号更强.可见TEM、XRD及LEIS数据均证实Au在TS-N载体上具有良好的分散性.

图7(A)为2% Au/TiO₂和2% Au/TS-6催化剂经氢气还原后的XPS谱图.两种催化剂中Au 4f_{7/2}结合能均为83.7 eV,与金属态Au⁰结合能(84.0 eV)相近.^{15,16}相对较低的结合能可能是因为还原过程中Au纳米颗粒与载体表面氧缺陷位相结合,导致Au相对带有

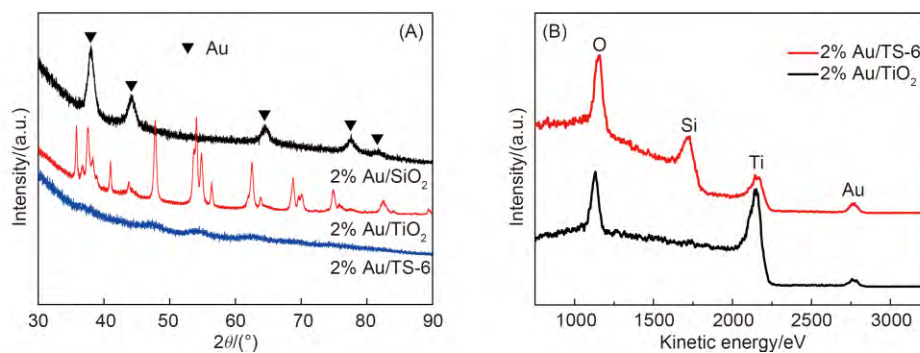


图6 不同载体Au催化剂的XRD图(A)和LEIS谱(B)

Fig.6 XRD patterns (A) and LEIS spectra (B) of various Au catalysts

负电荷($\text{Au}^{\delta-}$), 结合能有所降低.^{24,38}

TS-6载体负载Au前后的LEIS谱图如图7(B)所示. 由图可以看出, 负载Au之后TS-6载体表面Ti/Si信号强度比明显降低. 这表明Au纳米颗粒可能主要分布在 TiO_2 表面, 从而导致表面Ti信号降低程度更大. 基于体相 TiO_2 中Ti是6配位的, 分散于 SiO_2 表面后Ti的配位不饱和度增加, 可能是优先吸附Au的表面位点, Goodman等^{21,22}的STM观察也发现Au纳米颗粒优先落位于 SiO_2 负载的 TiO_2 , 这与LEIS谱数据吻合. 另外LEIS谱中Ti信号的相对减弱

也可能由于表面钛氧化物膜经水溶液相浸渍Au后被部分破坏所致, 如图7(C)的O 1s峰中对应Ti—O—Si物种的相对强度降低, 而且Ti 2p的结合能也往低移(图7(D), 往体相 TiO_2 的靠近).

2% Au/ TiO_2 和2% Au/TS-6催化剂经不同温度还原后的LEIS谱图如图8所示. 由图8(C)可以看出, 随着还原温度的升高2% Au/ TiO_2 表面Au的信号明显减弱, 而2% Au/TS-6表面Au信号降低程度并不明显. 这说明 TiO_2 上负载的Au随着温度升高发生了明显的烧结, 而TS-6上负载的Au烧结现象并不明显,

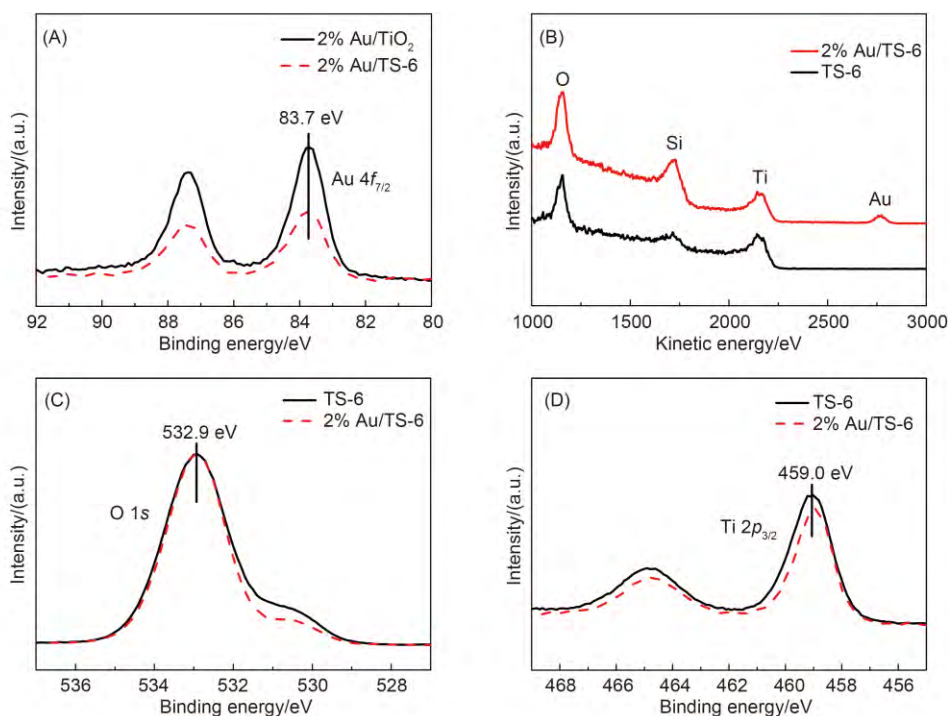


图7 2% Au/ TiO_2 及2% Au/TS-6经氢气还原后Au 4f XPS谱图 (A); TS-6和2% Au/TS-6的LEIS谱图 (B); TS-6及2% Au/TS-6的O 1s (C)和Ti 2p (D) XPS谱图

Fig.7 XPS spectra of Au 4f for 2% Au/ TiO_2 and 2% Au/TS-6 after H_2 reduction (A); LEIS spectra for TS-6 and 2% Au/TS-6 (B); XPS spectra of O 1s (C) and Ti 2p (D) for TS-6 and 2% Au/TS-6

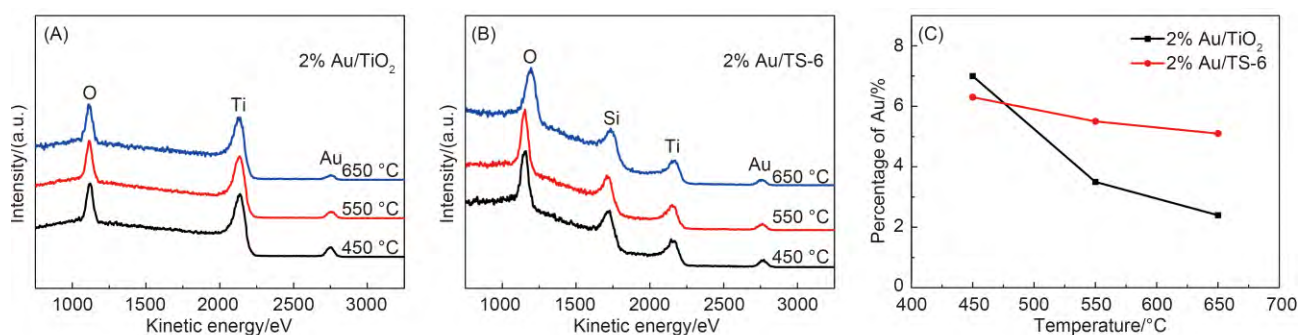


图8 不同温度下H₂还原后2% Au/TiO₂ (A)和2% Au/TS-6 (B)的LEIS谱图; 表面Au信号变化曲线(C)

Fig.8 LEIS spectra for 2% Au/TiO₂ (A) and 2% Au/TS-6 (B) after hydrogen reduction at various temperatures; (C) the signal of Au as a function of reduction temperature

与催化剂反应前后的TEM结果吻合. 综上所述, TS-N载体上高分散的TiO_x提高了Au的抗烧结能力从而使催化剂稳定性得到改善.

4 结论

本文采用表面溶胶-凝胶法制备了TiO_x/SiO₂复合载体, 实验表明复合载体表面TiO_x具有良好的分散性并与SiO₂间形成Ti—O—Si键, 并导致孔径略微减少. 与2% Au/TiO₂催化剂相比, 2% Au/TS-6催化剂中Au纳米颗粒分散性更好, 粒径主要集中在3–4 nm左右, 因而催化剂CO氧化活性显著提高. Au可能主要落在复合载体的TiO₂上, 导致Au与载体间相互作用增强, 从而提高了Au纳米颗粒抗烧结能力和改善了催化剂的稳定性.

References

- (1) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, *16* (2), 405.
- (2) Nkosi, B.; Coville, N. J.; Hutchings, G. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, No. 1, 71.
- (3) Feng, X.; Duan, X. Z.; Qian, G.; Zhou, X. G.; Chen, D.; Yuan, W. K. *J. Catal.* **2014**, *317*, 99. doi: 10.1016/j.jcat.2014.05.006
- (4) Sacaliuc, E.; Beale, A. M.; Weckhuysen, B. M.; Nijhuis, T. A. *J. Catal.* **2007**, *248* (2), 235. doi: 10.1016/j.jcat.2007.03.014
- (5) Ueda, A.; Haruta, M. *Appl. Catal. B* **1998**, *18* (1–2), 115. doi: 10.1016/S0926-3373(98)00026-5
- (6) Niakolas, D.; Andronikou, C.; Papadopoulou, C.; Matralis, H. *Catal. Today* **2006**, *112* (Suppl. 1–4), 184.
- (7) Lu, H. F.; Zhou, Y.; Xu, B. Q.; Chen, Y. F.; Liu, H. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24* (3), 459. [卢晗锋, 周 瑛, 徐柏庆, 陈银飞, 刘化章. 物理化学学报, **2008**, *24* (3), 459.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20080319
- (8) Daly, H.; Goguet, A.; Hardacre, C.; Meunier, F. C.; Pilasombat, R.; Thompsett, D. *J. Catal.* **2010**, *273* (2), 257. doi: 10.1016/j.jcat.2010.05.021
- (9) Ye, Q.; Huo, F. F.; Yan, L. N.; Wang, J.; Cheng, S. Y.; Kang, T. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (12), 2872. [叶 青, 霍鹏飞, 闫立娜, 王 娟, 程水源, 康天放. 物理化学学报, **2011**, *27* (12), 2872.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20112872
- (10) Hashmi, A. S.; Hutchings, G. J. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45* (47), 7896.
- (11) Lai, X. F.; Goodman, D. W. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *162* (1–2), 33. doi: 10.1016/S1381-1169(00)00320-4
- (12) Schubert, M. M.; Hackenberg, S.; van Veen, A. C.; Muhler, M.; Plzak, V.; Behm, R. J. *J. Catal.* **2001**, *197* (1), 113. doi: 10.1006/jcat.2000.3069
- (13) Yang, Q. Y.; Zhu, Y.; Tian, L.; Pei, Y.; Qiao, M. H.; Fan, K. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25* (9), 1853. [杨秋芸, 朱 渊, 田 莉, 裴 燕, 乔明华, 范康年. 物理化学学报, **2009**, *25* (9), 1853.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20090906
- (14) Al-Sayari, S.; Carley, A. F.; Taylor, S. H.; Hutchings, G. J. *Top. Catal.* **2007**, *44* (1–2), 123. doi: 10.1007/s11244-007-0285-9
- (15) Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* **1998**, *281* (5383), 1647. doi: 10.1126/science.281.5383.1647
- (16) Chen, M. S.; Goodman, D. W. *Catal. Today* **2006**, *111* (1–2), 22. doi: 10.1016/j.cattod.2005.10.007
- (17) Li, W. C.; Cottomi, M.; Schüth, F. *J. Catal.* **2006**, *237* (1), 190. doi: 10.1016/j.jcat.2005.11.006
- (18) Yang, F.; Chen, M. S.; Goodman, D. W. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (1), 254. doi: 10.1021/jp807865w
- (19) Huang, X. Q.; Guo, C. Y.; Zuo, J. Q.; Zheng, N. F.; Stucky, G. D. *Small* **2009**, *5* (3), 361. doi: 10.1002/sml.v5:3
- (20) Qian, K.; Lv, S. S.; Xiao, X. Y.; Sun, H. X.; Lu, J. Q.; Luo, M. F.; Huang, W. X. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *306* (1–2), 40. doi: 10.1016/j.molcata.2009.02.014
- (21) Min, B. K.; Wallace, W. T.; Santra, A. K.; Goodman, D. W. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (42), 16339. doi: 10.1021/jp046519p
- (22) Min, B. K.; Wallace, W. T.; Goodman, D. W. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (38), 14609. doi: 10.1021/jp0492974
- (23) Wahlström, E.; Lopez, N.; Schaub, R.; Thosttrup, P.; Rønna, A.; Africh, C.; Lægsgaard, E.; Nørskov, J. K.; Besenbacher, F. *Phys.*

- Rev. Lett.* **2003**, *90* (2), doi: 10.1103/PhysRevLett.90.026101
- (24) Chen, M. S.; Goodman, D. W. *Science* **2004**, *306* (5694), 252. doi: 10.1126/science.1102420
- (25) Srinivasan, S.; Datye, A. K.; Hampden-Smith, M.; Wachs, I. E.; Deo, G.; Jehng, J. M.; Turek, A. M.; Peden, C. H. F. *J. Catal.* **1991**, *131* (1), 260. doi: 10.1016/0021-9517(91)90343-3
- (26) Cozzolino, M.; Di Serio, M.; Tesser, R.; Santacesaria, E. *Appl. Catal. A* **2007**, *325* (2), 256. doi: 10.1016/j.apcata.2007.02.032
- (27) Druce, J.; Téllez, H.; Simrick, N.; Ishihara, T.; Kilner, J. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39* (35), 20850. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.005
- (28) Druce, J.; Simrick, N.; Ishihara, T.; Kilner, J. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **2014**, *332*, 261. doi: 10.1016/j.nimb.2014.02.074
- (29) Luo, X. S.; Zha, C. J.; Luther-Davies, B. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351* (1), 29. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.09.001
- (30) Castillo, R.; Koch, B.; Ruiz, P.; Delmon, B. *J. Catal.* **1996**, *161* (2), 524. doi: 10.1006/jcat.1996.0214
- (31) Rasalingam, S.; Kibombo, H. S.; Wu, C.; Budhi, S.; Peng, R.; Baltrusaitis, J.; Koodali, R. T. *Catal. Commun.* **2013**, *31*, 66. doi: 10.1016/j.catcom.2012.11.016
- (32) Gao, X. T.; Bare, S. R.; Fierro, J. L. G.; Banares, M. A.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (29), 5653. doi: 10.1021/jp981423e
- (33) Lassaletta, G.; Fernández, A.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (5), 1484. doi: 10.1021/j100005a019
- (34) Kim, W. B.; Choi, S. H.; Lee, J. S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (36), 8670. doi: 10.1021/jp000042+
- (35) Benito, N.; Palacio, C. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, *47* (1), doi: 10.1088/0022-3727/47/1/015308
- (36) Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, *36* (1), 153. doi: 10.1016/S0920-5861(96)00208-8
- (37) Chen, M. S.; Goodman, D. W. *Top. Catal.* **2007**, *44* (1-2), 41. doi: 10.1007/s11244-007-0276-x
- (38) Chen, M. S.; Cai, Y.; Yan, Z.; Goodman, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (19), 6341. doi: 10.1021/ja0557536