

## Rh(111) 及 Rh@Cu(111) 表面乙烯氢甲酰化反应选择性的理论研究

马秀芳, 赵永慧, 苏海燕, 李微雪\*

中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023

**摘要:** 采用密度泛函理论对比研究了 Rh(111) 表面与 Rh@Cu(111) 表面合金上乙基加氢反应及 CO 插入反应过程. 结果发现, 与 Rh(111) 表面相比, Rh@Cu(111) 表面合金的集团效应和配体效应使得加氢反应的能垒降低了 0.12 eV, 而 CO 插入反应的却显著降低了 0.78 eV. 这表明 RhCu 合金催化剂可以有效地提高氢甲酰化反应的选择性.

**关键词:** 氢甲酰化; 铑; 铜; 合金; 密度泛函理论

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

收稿日期: 2012-06-15. 接受日期: 2012-07-16.

\*通讯联系人. 电话/传真: (0411)84379996; 电子信箱: wxli@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (21173210, 21103164).

## Theoretical Study of Selectivity of Ethylene Hydroformylation on Rh(111) and Rh@Cu(111) Surfaces

MA Xiufang, ZHAO Yonghui, SU Haiyan, LI Weixue\*

State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

**Abstract:** Selectivity-determining steps for ethylene hydroformylation, i.e., ethyl hydrogenation versus CO insertion on Rh(111) and Rh@Cu(111) surfaces were investigated by density functional theory calculations. Compared with the Rh(111) surface, the Rh@Cu(111) surface decreases the hydrogenation barrier by 0.12 eV and more significantly the CO insertion barrier by 0.78 eV due to the ensemble and ligand effects. This result indicates that Rh@Cu(111) alloy catalyst can improve the selectivity of the hydroformylation.

**Key words:** hydroformylation; rhodium; copper; alloy; density functional theory

Received 15 June 2012. Accepted 16 July 2012.

\*Corresponding author. Tel/Fax: +86-411-84379996; E-mail: wxli@dicp.ac.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21173210, 21103164).

丙醛可用于制备多种化工产品, 乙烯氢甲酰化反应是工业上制备丙醛的重要方法<sup>[1,2]</sup>. 虽然均相催化氢甲酰化反应已实现工业化, 但均相催化剂与产物的分离和回收困难, 极大限制了该工艺的推广和应用; 因而在多相催化体系上进行乙烯氢甲酰化反应极受关注<sup>[3,4]</sup>. 但是, 目前多相催化剂上氢甲酰化反应的选择性不高, 因此开发高选择性的多相催化剂一直是该领域的难点和关键.

目前用于氢甲酰化反应的多相催化剂主要是金属 Rh, 但是选择性较差, 主产物是烷烃. 大量研究表明, 在 Rh 催化剂上, 当 CO 与 H<sub>2</sub> 存在时, 乙烯可

以直接加氢生成乙烷, 也可插入 CO 生成丙醛<sup>[5-9]</sup>. Balako 等<sup>[7]</sup>认为, 乙基是生成乙烷及丙醛的共同中间体. Ko 等<sup>[8]</sup>与 Wasylenko 等<sup>[9]</sup>发现乙基加氢是生成乙烷的速控步. Balako 等<sup>[7]</sup>与 Chuang 等<sup>[10]</sup>认为, 丙醛是由 CO 插入乙基生成 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO, 再加氢得到的. Sivasankar 等<sup>[6]</sup>则检测到了乙基及 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO 中间体的存在. 因此可推断, 氢甲酰化反应的选择性是由乙基加氢及其羰基化反应间的竞争所决定的.

研究表明, 在金属衬底上单分散另一活性组分可以显著改善多相催化剂的选择性<sup>[11-13]</sup>. Kyriakou 等<sup>[11]</sup>研究发现, 在 Cu(111) 衬底上单分散的 Pd 催化

剂上, 由于氢分子很容易解离, 且 H 原子在 Cu(111) 表面上的吸附又较弱, 因此显著提高苯乙烯加氢生成乙苯和乙炔加氢生成乙烯的选择性. Chen 等<sup>[12]</sup>的研究表明, 在 Au 衬底上单分散的 Pd 原子可以显著提高乙烯与乙酸反应生成乙酸乙酯的选择性. 本课题组<sup>[13]</sup>前期的研究也发现, Cu(111) 衬底上单分散的 Rh 催化剂 (Rh@Cu(111)) 可以显著提高 CO 加氢生成 C<sub>2</sub> 含氧化合物的选择性. 因此, 本文采用密度泛函理论 (DFT) 研究 Rh(111) 和 Rh@Cu(111) 上氢甲酰化反应的基元过程及其对选择性的影响.

## 1 计算方法和模型

所有计算在以 DFT 为基础的 VASP 软件包<sup>[14,15]</sup>上完成, 采用全电子类型的 PAW 势. 其中交换关联相互作用以基于广义梯度近似 (GGA) 的 PW91 泛函描述<sup>[16,17]</sup>; Kohn-Sham 方程以动能截断为 400 eV 的平面波基组来求解. 计算得到的 Rh 与 Cu 的晶格常数分别为 0.384 nm 和 0.364 nm, 与相应的实验值 0.380 nm 和 0.361 nm 符合较好<sup>[18,19]</sup>. 金属表面的模拟选用 1.5 nm 真空间隔的周期性五层平板模型, 使用 (3 × 3) 超晶胞模拟 1/9 单层覆盖度, 表面布里渊区取样采用以 Gamma 点为中心的 (3 × 3 × 1) 的 k 点网格. 只在金属平板模型的一端放置吸附质分子, 采用偶极校正以消除 Z 方向上由于周期性可能引入的上下表面的相互作用. 在结构优化时, 金属模型表面两层原子及吸附质弛豫至每个原子的受力均小于 0.2 eV/nm, 其它原子保持体相结构固定不动. 对 Rh@Cu(111) 表面合金, 以 Rh 原子替代表面 1/9 单层的 Cu 原子来模拟. 孤立气相分子的计算在 1.22 nm × 1.21 nm × 1.2 nm 的超晶胞中进行, k 点取样只用 1 个 Gamma 点, 并考虑了自旋极化. 本文测试了更厚的平板以及更密的 k 点对吸附物种吸附能的影响. 结果表明, 现在的参数设置足以描述本文所关注的表面化学性质.

反应物吸附能 ( $E_{ads}$ ) 的计算如下:

$$E_{ads} = E_{ad/sub} - E_{ad} - E_{sub}$$

其中  $E_{ad/sub}$ ,  $E_{ad}$  和  $E_{sub}$  分别为优化好的吸附物/基底体系、气相吸附物和干净基底的能量, 因而吸附能的正 (负) 值可以反映吸附的吸 (放) 热情况. 反应过渡态的搜寻采用弹性带 (CI-NEB) 方法<sup>[20,21]</sup>. 其中活化能是优化所得最低能量路径 (MEP) 中过渡态

和初态之间的能量差, 反应能为 MEP 中末态和初态之间的能量差.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应物及产物在 Rh(111) 以及 Rh@Cu(111) 表面上的吸附

本文首先考察了反应中涉及到的不同物种 (H, CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO) 在 Rh(111) 及 Rh@Cu(111) 表面的吸附情况. 它们在这些表面上的最稳定吸附构型和结构参数如图 1 所示, 相应的吸附位和吸附能列于表 1.

由于 H 原子倾向于吸附在三重位, 因此本文仅研究了它在 Rh(111) 表面 fcc 位与 hcp 位的吸附. 结果表明, 这两个位置的吸附能相差很小, fcc 位的吸附能为 -0.56 eV, 仅比在 hcp 位吸附低了 0.02 eV. 在 fcc 位时 H-Rh 键长为 0.186 nm. 在 Rh@Cu(111) 表面, 由两个 Cu 原子及一个 Rh 原子组成的 fcc 位上吸附 H 原子的吸附能为 -0.45 eV, 仅比相应的 hcp 位低了 0.01 eV, 比 Rh(111) 表面的高了 0.11 eV. 这是因为 H 与 Cu 的相互作用比它与 Rh 的弱, 正如图 1(a) 所示 H 在 Rh@Cu(111) 表面吸附时, 形成的 H-Cu 键长为 0.179 nm, 比 H-Rh 的长 0.005 nm.

已有研究表明, 在低覆盖度下, CO 在 Rh(111) 表面为顶位吸附. 因此本文只考察了 CO 在顶位吸附的结构. 算得 CO 吸附能为 -1.88 eV, C-Rh 键长为 0.185 nm. 在 Rh@Cu(111) 表面上, CO 分子也优先吸附在 Rh 原子的顶位, 但是吸附能则比干净的 Rh(111) 表面的增强了 0.13 eV. 另外, 其 C-Rh 键长与 Rh(111) 表面基本一致, 为 0.186 nm.

在干净的 Rh(111) 表面, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 优先吸附在顶位, 吸附能为 -1.64 eV. 如图 1(c) 所示. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 以其 CH<sub>2</sub> 端的 C 原子与表面 Rh 原子成键, CH<sub>3</sub> 指向表面外侧. 形成的 C-Rh 和 C-C 键长分别为 0.211 nm 和 0.152 nm. 其中 C-C 键与平面夹角为 25°, 与文献 [22] 结果基本一致 (吸附能 -1.73 eV, C-Rh 键长 0.208 nm, C-C 键长 0.150 nm, C-C 键与平面呈 29°). 在 Rh@Cu(111) 表面, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 仍然优先吸附在单分散 Rh 原子的顶位, 吸附能降低为 -1.55 eV, 几何结构与吸附在 Rh(111) 表面时一致.

乙烷倾向于以 C-C 键平行于 Rh(111) 表面的桥位吸附, 其吸附很弱, 吸附能只有 -0.20 eV. 与文

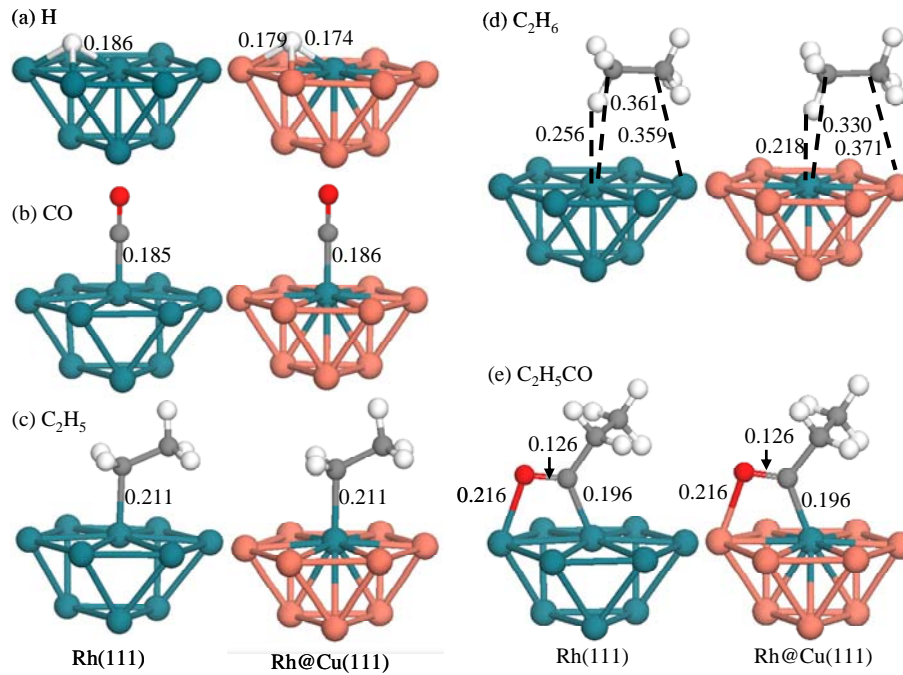


图 1 各物种在 Rh(111) 及 Rh@Cu(111) 表面上最稳定的吸附构型及重要的结构参数 (单位为 nm)

Fig. 1. The most stable adsorption configuration of various species and corresponding structure parameters on Rh(111) and Rh@Cu(111) surfaces (unit: nm).

表 1 各吸附物种在 Rh(111) 及 Rh@Cu(111) 表面的吸附位和吸附能

Table 1 Adsorption site and adsorption energy for various species on Rh(111) and Rh@Cu(111) surfaces

| Adsorbate                        | Rh(111) |                            | Rh@Cu(111)  |                            |
|----------------------------------|---------|----------------------------|-------------|----------------------------|
|                                  | Site    | $E_{\text{ads}}/\text{eV}$ | Site        | $E_{\text{ads}}/\text{eV}$ |
| H                                | Fcc     | -0.56                      | Fcc(RhCuCu) | -0.45                      |
| CO                               | Top     | -1.88                      | Top(Rh)     | -2.01                      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | Top     | -1.64                      | Top(Rh)     | -1.55                      |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | Bri     | -0.20                      | Bri(RhCu)   | -0.11                      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO | Bri     | -2.35                      | Bri(RhCu)   | -2.21                      |

献<sup>[22]</sup>结果相同 (-0.30 eV), 是所考察的各物种中吸附最弱的. 其吸附构型如图 1(d) 所示, 其中一个 C-H 键中的 H 原子指向表面, C-C 键基本与表面平行, 其它原子仍保持气相时乙烷分子的构型. 指向表面的 C-H 键中 H 原子与表面 Rh 原子的距离为 0.256 nm, 两个 C 原子距离表面 Rh 原子的距离分别为 0.361 和 0.359 nm. 这同乙烷与 Rh(111) 表面的相互作用很弱相一致. 在 Rh@Cu(111) 表面, 乙烷的吸附能进一步降低为 -0.11 eV, 其吸附构型与 Rh(111) 表面类似, C-C 键平行于表面上由 Rh 与 Cu 原子组成的桥位; 其中一个 C-H 键中的 H 原子指向表面 Rh 原子, H-Rh, C-Rh 与 C-Cu 的距离分

别为 0.218, 0.330 与 0.371 nm.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO 在 Rh(111) 表面的吸附很强, 吸附能为 -2.35 eV, 是所考察的各物种中吸附最强的. 它的吸附构型如图 1(e) 所示. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 指向表面外侧, 同时以 CO 中 C 原子和 O 原子分别与表面上的 Rh 原子成键. 形成的 O-Rh 与 C-Rh 键长分别为 0.216 和 0.196 nm, C-O 键长为 0.126 nm. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO 在 Rh@Cu(111) 表面吸附时, 吸附能为 -2.21 eV, 比在 Rh(111) 表面上弱了 0.14 eV. 吸附构型与 Rh(111) 表面上类似, 只是 CO 中 O 原子与表面 Cu 原子成键, 形成的 O-Cu 键长为 0.216 nm, C-Rh 及 C-O 键长与在 Rh(111) 表面吸附时一致.

## 2.2 Rh(111) 表面上 CO 插入反应及加氢反应

如前所述, 乙基是生成乙烷及丙醛的共同中间体<sup>[7]</sup>; 丙醛是由 CO 插入乙基生成的 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO 加氢得到的<sup>[10]</sup>. 我们计算发现, Rh(111) 表面上 CO 插入乙基生成 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO 的反应能垒为 1.37 eV (详见下文), 比 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO 加氢步骤的 (0.82 eV) 高. 因此乙烯氢甲酰化反应的选择性主要是乙基加氢和 CO 插入反应相互竞争的结果. 因此, 下文首先对 Rh(111) 表面上的这两个基元反应进行了详细研究. 图 2 为 Rh(111) 表面上乙基加氢和 CO 插入反应的初态及

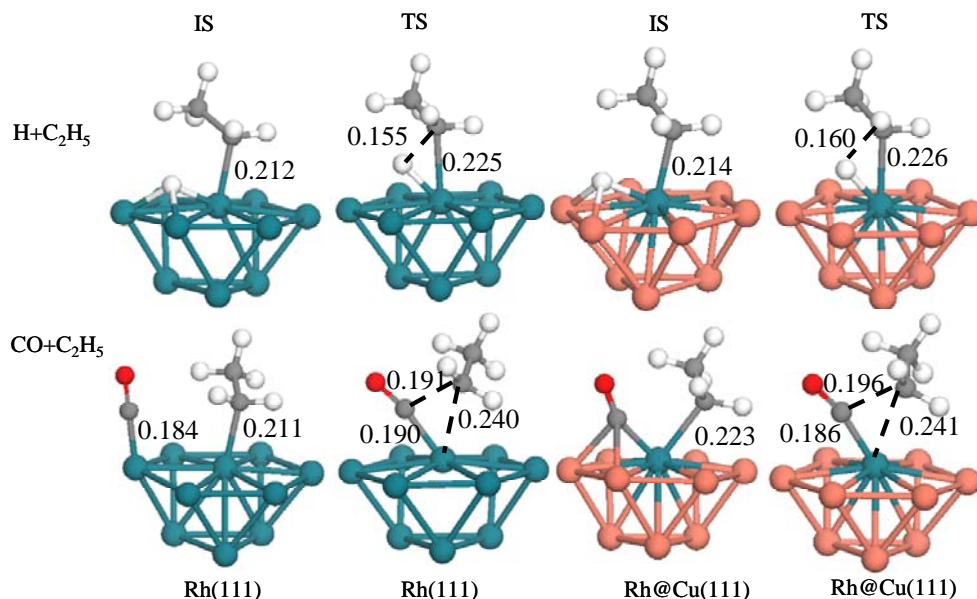


图 2 Rh(111) 及 Rh@Cu(111) 表面上乙基加氢及 CO 插入反应的初态及过渡态的结构示意图及重要的结构参数 (单位为 nm)  
 Fig. 2. The configurations and structure parameters of the initial state (IS) and transition state (TS) for  $C_2H_5$  hydrogenation and CO insertion on Rh(111) and Rh@Cu(111) surfaces (unit: nm).

过渡态结构示意图及结构参数; 相应的反应势能面如图 3 所示. 可以看出, 在 Rh(111) 表面上, 对于加氢反应, 初态时 H 和  $C_2H_5$  均吸附在各自单独吸附时的稳定吸附位, 即 H 吸附在 fcc 位,  $C_2H_5$  吸附在顶位. 在过渡态时 H 则从 fcc 位移动到顶位, 以便与  $C_2H_5$  中  $CH_2$  端的 C 原子成键, 此时 H 与  $C_2H_5$  中  $CH_2$  端 C 原子的距离为 0.155 nm. 另外, 由于 H 与  $C_2H_5$  共享一个表面 Rh 原子, 导致原来吸附在 Rh 原子顶位的  $C_2H_5$  的吸附变弱, 相应的  $C_2H_5$  与表面形

成的 C-Rh 键长为 0.225 nm, 比初态时的长了 0.013 nm. 在 Rh(111) 表面上, 加氢反应的活化能为 0.49 eV, 反应放热 0.18 eV.

对于 CO 插入反应, 初态时与加氢反应类似, CO 与  $C_2H_5$  各自占据单独吸附时的稳定吸附位 (顶位), 吸附构型也与单独吸附时基本相同. 在过渡态时, CO 与  $C_2H_5$  共享同一个 Rh 原子的顶位, CO 中的 C 与  $C_2H_5$  中  $CH_2$  端 C 原子的距离为 0.191 nm. CO 与  $C_2H_5$  的竞争吸附使得 CO 分子倾斜吸附在顶位, CO 中 C 原子与表面 Rh 原子形成的 C-Rh 键长 (0.190 nm) 比 CO 单独吸附时的长了 0.004 nm;  $C_2H_5$  中  $CH_2$  端 C 原子与表面 Rh 原子的距离则拉伸到 0.240 nm, 比初态时长了 0.029 nm. 整个反应吸热 0.17 eV, 反应活化能为 1.37 eV, 比加氢反应的高了 0.88 eV. 这与实验观察到的乙烷产量远高于丙醛一致<sup>[2,3]</sup>.

### 2.3 Rh@Cu(111) 表面上 CO 插入反应及加氢反应

Rh@Cu(111) 表面上乙基加氢和 CO 插入反应的初态与过渡态结构如图 2 所示. 对于加氢反应, Rh@Cu(111) 表面上的初态及过渡态结构与 Rh(111) 表面上类似. 初态时 H 吸附在由两个 Cu 原子及一个 Rh 原子组成的 fcc 位,  $C_2H_5$  吸附在 Rh 原子的顶位, C-Rh 键长为 0.214 nm; 过渡态时 H 则与  $C_2H_5$

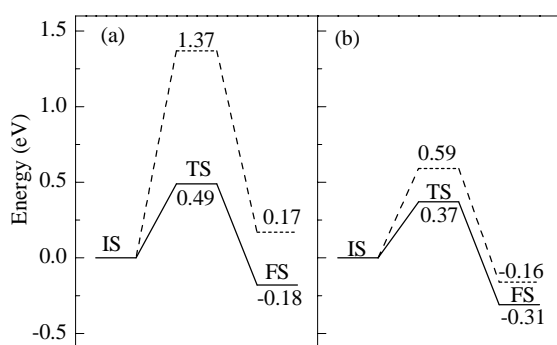


图 3 Rh(111) 和 Rh@Cu(111) 表面上乙基加氢和 CO 插入反应势能面

Fig. 3. Potential energy diagram for  $C_2H_5$  hydrogenation (solid line) and CO insertion (dashed line) on Rh(111) (a) and Rh@Cu(111) (b) surfaces. IS, TS, and FS represent initial state, transitional state, and final state, respectively.

共享同一个表面 Rh 原子, H 与 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 中 CH<sub>2</sub> 端 C 原子的距离为 0.160 nm, C–Rh 键长为 0.226 nm. 反应放热 0.31 eV, 反应活化能为 0.37 eV, 仅比 Rh(111) 表面低 0.12 eV, 说明 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 加氢反应对衬底不敏感.

对于 CO 插入反应, 初态构型为 CO 吸附在由两个 Cu 原子及一个 Rh 原子组成的 hcp 三重位, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 吸附在 Rh 原子的顶位; 而过渡态的结构则与 Rh(111) 表面上类似, 均为 CO 倾斜吸附在 Rh 原子的顶位. CO 中 C 原子与 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 中 CH<sub>2</sub> 端的 C 原子的距离为 0.191 nm, 与表面 Rh 原子形成的 C–Rh 键长为 0.186 nm; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 中 CH<sub>2</sub> 端 C 原子与表面 Rh 原子的距离为 0.241 nm. 反应从 Rh(111) 表面上的吸热 0.17 eV 变为放热 0.16 eV. 反应活化能为 0.59 eV, 比 Rh(111) 表面的低了 0.78 eV. Rh(111) 表面上 CO 插入与加氢反应的能垒差为 0.88 eV, 而在 Rh@Cu(111) 表面上则减少为 0.22 eV. 由此可见, Rh@Cu(111) 表面合金有助于提高氢甲酰化反应的选择性.

## 2.4 讨论

综上所述, 与加氢反应相比, Rh(111) 表面上 CO 插入反应的能垒升高了 0.88 eV, 说明在 Rh(111) 表面上乙烯氢甲酰化反应的选择性较低. 这主要是由过渡态时 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 吸附构型上的差别所致. 对于加氢反应, 过渡态时 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 与表面形成的 C–Rh 键长 (0.225 nm) 比初态时的 (0.212 nm) 拉伸了 0.013 nm; 而对于 CO 插入反应, 过渡态时 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 与表面形成的 C–Rh 键长 (0.240 nm) 则比初态时的拉伸了 0.039 nm, 远大于加氢反应中 C–Rh 键长的变化, 从而导致 CO 插入反应中, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 在过渡态时的吸附变弱, 使得 CO 插入能垒较高. 计算结果表明, CO 插入反应过渡态时 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 的吸附能仅为 -0.86 eV, 比加氢反应时的高了 0.53 eV.

对于加氢反应, 在 Rh(111) 与 Rh@Cu(111) 表面上, 初态与过渡态的结构都比较相似, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 在初态及过渡态时的构型变化不大. 同时, 由于 H 在两个表面的吸附均较弱, 因而两个表面上加氢反应的能垒变化很小 (仅 0.12 eV), 说明 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 的加氢反应对催化剂组分不敏感.

由图 3 可见, 与 Rh(111) 表面相比, 将 Rh 嵌入不活泼的 Cu(111) 表面形成 RhCu 表面合金后, CO 插入反应的能垒降低了 0.78 eV, 这主要有两方面的

原因. 一方面, Rh@Cu(111) 表面合金上 CO 与 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 在初态时的共吸附变弱. 在 Rh@Cu(111) 表面上, 初态时的集团效应使得 CO 吸附在由两个 Cu 原子及一个 Rh 原子组成的 hcp 三重位, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 吸附在 Rh 原子的顶位, 而不像 Rh(111) 表面上那样, CO 与 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 分别吸附在各自最稳定的吸附位 (2 个 Rh 原子的顶位), 因此, Rh@Cu(111) 表面上 CO 与 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 在初态时的共吸附变弱. 计算结果表明, 在 Rh@Cu(111) 表面上 CO 与 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 在初态时的吸附能为 -3.04 eV, 比 Rh(111) 表面上的高 0.42 eV (吸附变弱). 另一方面, Rh@Cu(111) 表面上的配体效应使得 CO 在过渡态时的吸附变强. 计算发现, 由于 Cu 的配体效应导致 Rh 原子的 d 带中心比 Rh(111) 表面的高了 0.69 eV, 使得相应 Rh 原子的活性提高, 导致在过渡态结构时与其成键的 CO 吸附增强. 由图 2 可见, 过渡态时 Rh@Cu(111) 表面上 CO 与 Rh 原子形成的 C–Rh 键长为 0.186 nm, 比 Rh(111) 表面上的缩短了 0.004 nm; 相应的 CO 吸附能为 -1.56 eV, 比 Rh(111) 表面上 CO 在过渡态时的增加了 0.27 eV. 这种配体效应使得 CO 吸附增强. 如表 1 所列, CO 在 Rh@Cu(111) 表面上的吸附能较 Rh(111) 表面的高 0.13 eV, 也验证了这一点.

## 3 结论

采用密度泛函理论研究了 Rh(111) 及 Rh@Cu(111) 表面合金乙基的加氢及 CO 插入过程. 结果表明, 在这两个表面上加氢反应的能垒相差不大, 但在合金表面上 CO 插入反应的能垒明显降低. 这是由配体效应及集团效应的共同作用所致. 与 Rh(111) 表面相比, 初态时反应物 (CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 与合金表面作用较弱, 而在过渡态时 CO 与合金表面作用较强, 相应的 CO 插入反应也从吸热变为放热. 可见, RhCu 合金催化剂可有效提高氢甲酰化反应的选择性.

## 参 考 文 献

- 1 Eilbracht P, Bärfacker L, Buss C, Hollmann C, Kitsos-Rzychon B E, Kranemann C L, Rische T, Roggenbuck R, Schmidt A. *Chem Rev*, 1999, **99**: 3329
- 2 Xiao F S, Ichikawa M. *J Catal*, 1994, **147**: 578
- 3 袁茂林, 付海燕, 李瑞祥, 陈华, 李贤均. 催化学报 (Yuan M L, Fu H Y, Li R X, Chen H, Li X J. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 1093

- 4 严丽, 丁云杰, 刘佳, 朱何俊, 林励吾. 催化学报 (Yan L, Ding Y J, Liu J, Zhu H J, Lin L W. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 31
- 5 McClure S M, Lundwall M J, Goodman D W. *Proc Natl Acad Sci*, 2011, **108**: 931
- 6 Sivasankar N, Frei H. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 7545
- 7 Balakos M W, Chuang S S C. *J Catal*, 1995, **151**: 253
- 8 Ko M K, Frei H. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 1805
- 9 Wasylenko W, Frei H. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 16873
- 10 Chuang S S C, Stevens R W, Khatri R. *Top Catal*, 2005, **32**: 225
- 11 Kyriakou G, Boucher M B, Jewell A D, Lewis E A, Lawton T J, Baber A E, Tierney H L, Flytzani-Stephanopoulos M, Sykes E C H. *Science*, 2012, **335**: 1209
- 12 Chen M, Kumar D, Yi C W, Goodman D W. *Science*, 2005, **310**: 291
- 13 Zhao Y H, Yang M M, Sun D P, Su H Y, Sun K J, Ma X F, Bao X H, Li W X. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 18247
- 14 Kresse G, Furthmüller J. *Comp Mater Sci*, 1996, **6**: 15
- 15 Kresse G, Furthmüller J. *Phys Rev B*, 1996, **54**: 11169
- 16 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*, 1996, **77**: 3865
- 17 Perdew J P, Wang Y. *Phys Rev B*, 1992, **45**: 13244
- 18 Singh H P. *Acta Crystallogr*, 1968, **A24**: 469
- 19 Straumanis M E, Yu L S. *Acta Crystallogr*, 1969, **A25**: 676
- 20 Henkelman G, Jonsson H. *J Chem Phys*, 2000, **113**: 9978
- 21 Henkelman G, Uberuaga B P, Jonsson H. *J Chem Phys*, 2000, **113**: 9901
- 22 Li M, Guo W Y, Jiang R B, Zhao L M, Lu X Q, Zhu H Y, Fu D L, Shan H H. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 8440