

石墨烯负载 Pt 催化剂的催化氧化发光性能

吴小琴^{1,2} 宗瑞隆¹ 牟豪杰¹ 朱永法^{1,*}

(¹清华大学化学系, 北京 100084; ²南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063)

摘要: 利用溶胶固定化工艺合成了石墨烯负载 Pt 纳米颗粒的 Pt/石墨烯催化剂. 研究了分散在石墨烯上的 Pt 颗粒尺寸和负载量对 CO 催化发光性能的影响规律, 探查了催化剂的某些分析特性及对其它气相体系的催化氧化性能. 结果表明, Pt 纳米颗粒可以很好地分散在石墨烯表面, 并有较快的催化反应速率, Pt 颗粒越小催化发光强度越大. 当不同 Pt 负载量(0.4%–1.6% (*w*, 质量分数))的催化剂作用于 40% (φ , 体积分数)以下浓度的 CO/空气体系时, 产生的催化发光强度均与 CO 浓度成正比, 其中以负载量 0.8% 最优; 但随 CO 浓度继续增加, 低 Pt 负载量(0.4%, 0.8%)催化剂的发光强度下降, 而高 Pt 负载量(1.2%, 1.6%)催化剂的发光强度继续上升, 且 Pt 负载量越高, 催化氧化发光能力越强. 该催化剂在一定条件下, 不但对 CO 氧化有较好的催化发光性能, 还对乙醚、无水甲醇和甲苯有不同程度的催化氧化发光活性; 但二氧化碳、甲醛、戊二醛、丙酮、乙酸乙酯、三氯甲烷、水蒸气均无响应信号.

关键词: 石墨烯; Pt 纳米颗粒; 催化氧化发光; 一氧化碳; Pt 负载量

中图分类号: O646

Cataluminescence Performance on Catalysts of Graphene Supported Platinum

WU Xiao-Qin^{1,2} ZONG Rui-Long¹ MU Hao-Jie¹ ZHU Yong-Fa^{1,*}

(¹Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China; ²College of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China)

Abstract: Platinum nanoparticles supported by graphene were prepared by the colloid deposition process. The effects of particle size and loading amount of platinum particles on the cataluminescence (CTL) properties of CO have been investigated. The CTL properties and some analysis characteristics of the catalyst on other gas phase systems were explored. The results show that the Pt nanoparticles are well distributed on graphene and a faster catalytic reaction rate is apparent. The smaller particles lead to a higher CTL intensity. When the volume concentration of CO in air is below 40% (φ , volume fraction) the CTL intensity is proportional to the concentration of CO for all the catalysts (0.4%–1.6% (*w*, mass fraction) Pt). Among them, the catalyst containing 0.8% Pt was found to be the best. However, by increasing the CO concentration the CTL intensity of the catalysts with a low Pt loading (0.4%, 0.8%) decreased while the highly loaded (1.2%, 1.6%) catalysts continued to increase their intensity. Moreover, a higher Pt loading led to a higher CTL intensity. Under certain conditions the catalyst shows good CTL performance for CO oxidation, and ether, methanol as well as toluene show different degrees of response. No response was obtained for carbon dioxide, formaldehyde, glutaraldehyde, acetone, ethyl acetate, chloroform, and water vapor.

Key Words: Graphene; Pt nanoparticles; Cataluminescence; Carbon monoxide; Platinum loading

Received: June 4, 2010; Revised: July 26, 2010; Published on Web: August 27, 2010.

*Corresponding author. Email: zhuyf@tsinghua.edu.cn; Tel: +86-10-62787601.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20925725) and National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB613303).

国家自然科学基金(20925725)和国家重点基础研究发展规划项目(973) (2007CB613303)资助

自从 2004 年英国曼彻斯特大学的 Novoselov 和 Geim 研究小组发现石墨烯^[1]以来,这种碳单原子层材料就引起了理论和应用科学界的广泛关注^[2-3]. 石墨烯特殊的微观结构和性质显示其在纳米合成、各种微电子装置(如电池、场效应管、超灵敏传感器和电机共鸣器)的制作等方面具有潜在应用前景. 在化学研究方面,石墨烯已被用于制作生物传感器,可实现葡萄糖酶的直接电化学^[4-5]. 石墨烯还可负载 Pt 作为固定葡萄糖氧化酶的催化剂^[6],通过石墨烯与 Pt 的协同作用,使葡萄糖传感器的检测限达到了 $0.6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;基于三(2,2-联吡啶)钌(II)-石墨烯-Nafion 修饰电极可实现三丙胺的电化学发光^[7].

气体在固体催化剂表面的催化氧化过程中可产生催化发光(cataluminescence, CTL)现象^[8],利用这一原理已经设计出了基于纳米催化材料的、具有高选择性的乙醇、乙醛、氨、硫化氢、二硫化碳、四氯化碳、醚、醋酸乙烯、苯系物蒸气、正己烷、频哪醇、甲醛等化学发光型传感器^[9-22]. 目前,催化发光领域的研究主要集中在催化剂筛选^[23-27],多组分同时分析的纳米阵列传感器^[28]以及气味的识别和鉴定^[29].

纳米贵金属颗粒是目前应用最广的催化剂之一,但其催化性能与金属纳米颗粒的尺寸、形态及其在载体上的分散状况密切相关. 因此,筛选贵金属催化剂的载体引起了人们的广泛兴趣^[23,30-31],目前已研究了 TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , $\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$ 和 LaCoO_3 等作为载体负载贵金属纳米颗粒,以 CO 催化氧化体系为探针,对它们的性能进行评价. 本研究首次以石墨烯作为载体负载 Pt 纳米颗粒催化剂用于研究催化氧化发光体系;探查了分散在石墨烯上的 Pt 纳米颗粒的粒径和负载量对 CO 催化发光性能的影响;并考察了该催化剂对其它气相反应体系的催化发光性能.

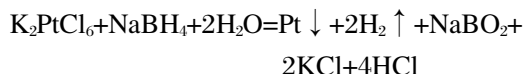
1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验中所用的试剂均为分析纯,从北京化学试剂有限公司购买,使用前未进一步纯化. 实验用水为二次蒸馏水.

石墨烯的合成参考文献[32-33]中的方法,其拉曼光谱表征结果与文献[34]一致,证明本实验合成的是石墨烯. 石墨烯负载 Pt 催化剂使用固定化溶胶工艺合成. Pt 的负载量分别为 0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.6% (w , 质量分数). Pt 纳米颗粒由 K_2PtCl_6 与 NaBH_4

反应而成,反应式如下:



制备方法参考文献[30]. 将 K_2PtCl_6 和聚乙烯醇(PVA) ($w_{\text{Pt}}:w_{\text{PVA}}=1.5:1$)溶液置于烧杯内充分搅拌,然后将新配制的 NaBH_4 (用量为 Pt 的 5-20 倍,摩尔比)溶液加入反应物中,搅拌至溶液颜色逐渐由浅黄变为棕色,说明 Pt 溶胶已经形成,整个反应在冰水浴温度下进行,再按负载量将 Pt 溶胶加入到石墨烯分散液中搅拌 10 min,使 Pt 颗粒充分分散并吸附到石墨烯上,将烧杯置于红外灯下干燥至糊状后,均匀涂抹在陶瓷棒表面,最后再把棒放在红外灯下烘烤至干.

1.2 催化剂表征和催化氧化发光性能测试

利用 TEM 进行石墨烯负载 Pt 催化剂的形貌表征,所用仪器为日本电子(JEOL)公司的 JEM-1200EX 型透射电镜,加速电压为 100 kV.

催化氧化发光性能测试采用的装置及反应单元见参考文献[26]. 在 50 W 圆柱状陶瓷加热棒上涂覆约 0.1 mm 厚的催化剂,然后放入内径为 12 mm 的石英管中,通过调节输入电压可以方便地控制加热棒即反应室温度. 从反应室入口以一定流速的空气经进样阀流过反应室,同时利用进样系统将一定量的检测气体注入进样阀,经空气载入反应室,从而产生化学发光信号. CTL 强度直接采用 BPCL-2-KGC 型微弱发光测量仪(中国科学院生物物理研究所)进行检测(光电倍增管作为光子检测器). 以不同波长的窄带滤光片进行不同波长信号的检测,并记录下发光强度与时间的关系.

2 结果与讨论

2.1 石墨烯负载 Pt 催化剂的形貌

对于负载型贵金属催化剂来说,贵金属纳米颗粒的尺寸及其在载体上的分布状态是决定催化剂性能的关键因素之一. 通过控制 K_2PtCl_6 与 NaBH_4 的比例可以实现 Pt 纳米颗粒尺寸的调节. 图 1 是用溶胶固定化法合成的、不同颗粒尺寸、Pt 负载量均为 0.8% 的 Pt/石墨烯复合催化剂的 TEM 图像.

图 1(a-d)中 Pt 纳米粒子在石墨烯上都能均匀分散. (a)、(b)、(c)对应的 Pt 与 NaBH_4 的摩尔比分别为 1:5、1:10、1:15,它们的粒径在 3-5 nm 左右,颗粒尺寸相差不大且无明显的团聚,与文献报道^[9]一致;但当 Pt 与 NaBH_4 的摩尔比变为 1:20 时, Pt 颗粒明显增大,达 8 nm 左右.

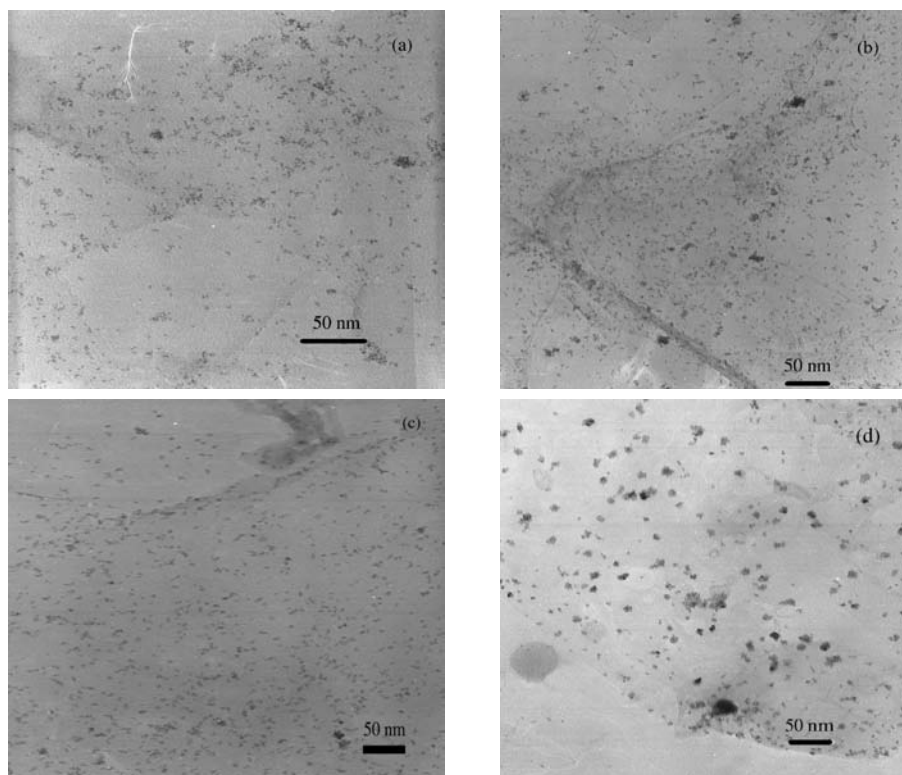


图 1 Pt/石墨烯催化剂的 TEM 图

Fig.1 TEM images of Pt/graphene catalysts

$n(\text{Pt})/n(\text{NaBH}_4)$: (a) 1:5, (b) 1:10, (c) 1:15, (d) 1:20

2.2 CO 催化氧化发光性能

2.2.1 石墨烯负载 Pt 催化剂的 CO 催化氧化发光性能

为了解石墨烯、铂纳米颗粒和陶瓷棒对 CO 氧化的催化性能,分别测定了裸陶瓷棒、石墨烯/陶瓷棒、Pt/石墨烯陶瓷棒和 Pt/陶瓷棒的催化发光性能,结果如图 2 所示。

由图 2 可知:裸陶瓷棒(主要成分为 Al_2O_3)及其负载石墨烯后对 CO 氧化均无催化活性(图中 a、b 所示)。Pt 溶胶在石墨烯中分散后涂布在陶瓷棒上或直接涂在裸陶瓷棒上均对 CO 具有较高的催化氧化活性(图中 c、d 所示),说明 Pt 纳米颗粒能催化 CO 的氧化反应,从 c、d 的比较中还可看出,由于石墨烯的存在,催化反应速率明显加快,这是因为石墨烯优良的电子传导作用,更利于电子传递^[4]。但两者催化发光强度没有很大的差异,即发光信号的峰面积基本相等,说明石墨烯与 Pt 没有很大的催化发光协同效应。这是因为石墨烯与 Pt 之间的结合力很弱,化学吸附很小,物理吸附可导致石墨烯与金属间相互作用,帮助电荷转移^[35]。Wang 和 Che 等^[36]基于第一性原理提出的交换-传输机制只适应 Pd,因为石墨烯与 Pd 接触时,石墨烯上转移到 Pd 的 $d_{xz}+d_{yz}$ 轨道的

π 电子在很大程度上被来自 Pd d_z^2 轨道上的电子弥补,这种机制使钯和石墨烯之间能产生更多的交互状态和传输通道。最重要的是,这种机制保留了足够的 π 电子在石墨烯上,在钯层的拉伸应变时,可与石墨烯晶格匹配,当 Pd 覆盖了石墨烯时,晶格在促

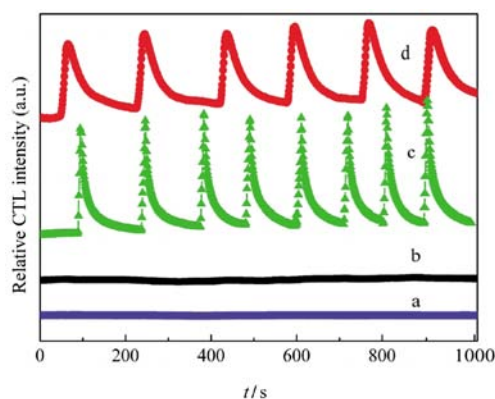


图 2 不同传感器的 CO 催化氧化发光光谱
Fig.2 Cataluminescence (CTL) spectra of CO oxidized by different sensors

(a) graphene/ceramic rods, (b) bare ceramic rods, (c) Pt/graphene/ceramic rods, (d) Pt/ceramic rods; conditions: air flow rate $v=160 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; temperature $T=193 \text{ }^\circ\text{C}$; wavelength $\lambda_{\text{filter}}=640 \text{ nm}$; injection sample: 5 mL CO+15 mL air

进交换转移方面起着重要的作用. 但当类似的拉伸应变作用在 Pt 层时, 却不会造成这样一种机制, 因此 Pt 和石墨烯之间不能产生更多的交互状态和传输通道^[36]. 所以未见石墨烯与 Pt 产生很大的催化发光协同效应.

2.2.2 石墨烯负载 Pt 颗粒大小对发光强度的影响规律

纳米催化剂颗粒的粒径是影响其催化活性的最重要因素之一, 但对于不同的载体其影响结果却不同^[30-31], 载体最终决定了沉积其上的颗粒尺寸、形状以及催化剂与载体之间的相互作用即复合催化剂的催化性能. 因此, 本研究制备了不同粒度的纳米级铂, 把它们分别分散在石墨烯上, 制成 4 根催化发光陶瓷棒, 探查 Pt 催化剂颗粒的粒径和石墨烯作为载体对发光强度的影响规律, 以了解该催化剂体系的催化性能. 利用不同波长的窄带滤光片(535、555、575、620、640、680、745 nm), 测定它们的催化发光强度, 结果见图 3.

由图 3 可知, Pt 颗粒大小对发光强度有明显影响. 在 193 °C 时, 平均粒度范围在 3–5 nm 的传感器有较大的发光信号, 平均粒度为 8 nm 的传感器发光强度很弱. 可见在同样条件下, Pt 颗粒尺寸越小, 发光强度越大, 符合 CO 氧化动力学规律^[37], 也和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.5, 0.8$) 和 TiO_2 负载 Pt 颗粒催化剂情况一致^[24,38]. 作为 Pt 的载体, 石墨烯与 Al_2O_3 、 SiO_2 均不同^[39], 在 Al_2O_3 上催化活性与 Pt 粒径无关, 而在 SiO_2 上催化活性与 Pt 粒径成正比关系. 从图中还可看出: 最大发射波长为 640 nm, 这也和 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ 、 LaSrMnO 立方体和 Co_3O_4 催化体系测定 CO 的最大波长一致^[25-26,40], 说明不同的催化剂

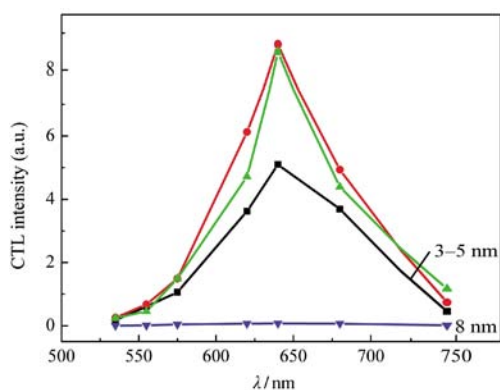


图 3 Pt 粒径对催化发光强度的影响

Fig.3 Effect of Pt particle size on CTL intensity catalyst: 0.8% (*w*, mass fraction) Pt/graphene, $v=160 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $T=193 \text{ }^\circ\text{C}$; The 3–5 nm and 8 nm Pt particles were prepared by colloid deposition process.

催化氧化 CO 的发光机理相同. 一般认为在 Pt(111) 上 CO 的催化氧化为 Langmuir-Hinshelwood 机理^[41]: 氧化涉及到几个基本步骤, 即 CO 的吸附、解吸和在表面的扩散; 分子氧(O_2)解离成原子氧; 原子氧与 CO 反应形成 CO_2 ^[23]:



当 CO 被氧化刚生成 CO_2 时, 新形成的 CO_2 分子处于高能级的激发态, 当其由激发态回到基态时放出光子, 产生催化氧化发光现象. 催化氧化发光强度与激发态 CO_2 转化为基态 CO_2 的数目成正比, 即与被氧化 CO 的数目成正比.

2.2.3 石墨烯负载 Pt 量对催化氧化发光活性的影响规律

制备了 4 根 Pt/石墨烯催化剂传感器, 其石墨烯负载同样粒度(3–5 nm, $n(\text{Pt})/n(\text{NaBH}_4)=1:10$)、但不同量(0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.6% (*w*))的 Pt 纳米颗粒. 利用 CO 作探针, 测定它们对不同浓度(φ , 体积分数)的 CO 的催化发光强度, 以此评价 Pt 负载量对催化活性的影响, 进而探讨 Pt 负载量对催化氧化发光活性的影响规律. 测定结果如图 4 所示.

由图 4 可见, 在空气中 CO 浓度低于 40% (φ , 体积分数)时, 石墨烯负载 Pt 量在 0.4%–1.6% 范围内, 催化发光强度均与浓度成正比, 其中负载量为 0.8% 的传感器具有最强的发光信号, 这种结果与 P25 负载 Pt 的情况相似^[27]. 原因可能是一般在低浓度反应物中氧气太多了, 相当于“氧化焰”, 因而发光信号被冲淡了, 随 CO 浓度增加稀释程度降低因而发光强度逐渐增强, 化学计量比时催化氧化反应最充分, 所以发光强度最大. 但随着 CO 浓度的增加, 低负载量(0.4%, 0.8%)传感器的发光强度先下降再

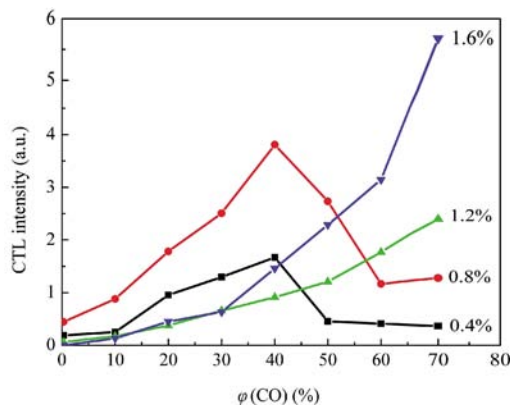


图 4 Pt 含量对催化发光强度的影响

Fig.4 Effect of Pt amounts on CTL intensity 0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.6%: mass fraction of Pt in the Pt/graphene catalyst; $v=160 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $\lambda_{\text{filter}}=640 \text{ nm}$, $T=193 \text{ }^\circ\text{C}$

趋于定值, 而高负载量(1.2%, 1.6%)催化剂的发光强度继续上升, 且 Pt 含量越高, 催化氧化发光能力越强. 原因是在高浓度反应物中氧气少了, 此时只有部分 CO 被氧化发光, 相当于“还原焰”, 同时负载量低的催化剂不能提供更多的活性中心, 已达到了该催化容量的极限值, 因而发光信号下降. 而高负载量的催化剂在该浓度范围内尚未达到其饱和容量, 负载量越大活性中心越多, 因而继续保持着高活性, 且负载量越大催化氧化活性越高. 可见在不同的反应物浓度范围内最好用不同负载量的 Pt 催化剂.

2.3 石墨烯负载 Pt 纳米颗粒催化剂的部分分析特性

2.3.1 催化发光温度的影响

图 5 给出了温度对 CO 催化发光性能的影响. 在 140 °C 以下, 体系几乎没有发光; 在 140 °C 以上, 随着温度的升高, 发光强度增加, 但背底热辐射噪声也随之增大; 当温度继续升高, 信号相对于背底热辐射噪声增长幅度更大, 这与 CO 转化率随温度的变化规律一致^[25], 即温度越高, 转化率越大. 由于石墨烯热稳定性不是很高, 所以宜用较低检测温度. 但测定温度低, 测定灵敏度受影响, 也难于降低检出限, 因此应尽可能在较高温度下测定. 由图 5 可知, 最佳信噪比的温度为 193 °C. 因此, 193 °C 选作最佳测定温度, 此时石墨烯也比较稳定^[42].

2.3.2 载气流速的影响

载气流速是影响催化发光的重要因素之一. 在 193 °C, 640 nm 波长处, 空气流速为 20–1000 mL·min⁻¹ 范围内, 测定了不同流速与催化发光强度的关系, 结果如图 6 所示.

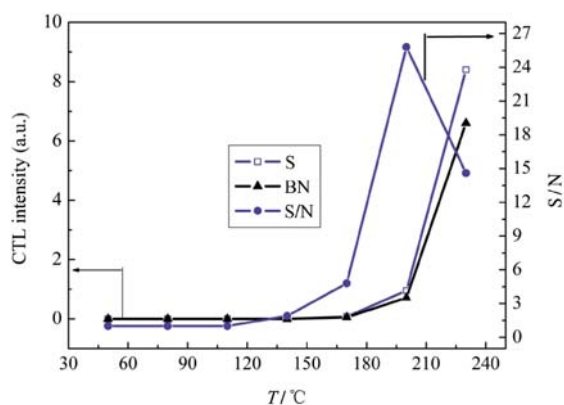


图 5 温度对发光强度、信噪比和背底噪声的影响
Fig.5 Temperature dependence of the CTL intensity, S/N, and BN

$v=160 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $\lambda_{\text{filter}}=640 \text{ nm}$; S: signal, BN: background noise, S/N: signal to noise

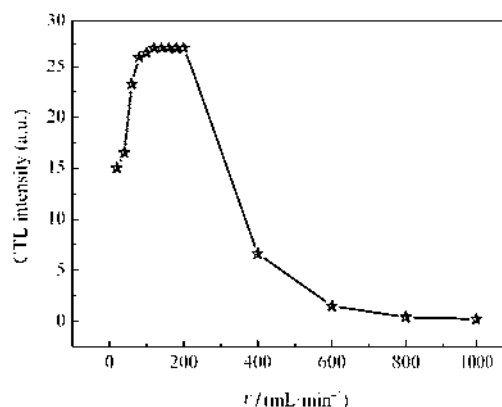


图 6 空气流速对发光强度的影响
Fig.6 Effect of air flow rate on CL intensity

由图 6 可知: 在低流速下, 随着流速的增大, CO 的化学发光强度也不断增加, 至 120 mL·min⁻¹ 时达到最大并趋于稳定, 在流速 120–200 mL·min⁻¹ 范围内得到一个平台区; 而当流速大于 200 mL·min⁻¹ 时, 发光强度急速下降.

究其原因, 是因为在较低流速时, CO 分子的扩散速度小于生成发光中间物的反应速度. 此时发光强度受扩散速度的控制, 随着流速的增大发光强度也变大. 当流速更大时, CO 分子扩散到敏感材料表面的速度已经足够快, 此时发光反应主要受表面反应速度的控制^[9]. 流速大于 200 mL·min⁻¹ 时, 发光强度下降, 原因可能是高流速导致反应温度下降.

为了证实上述推测, 在不同的流速下测定了发光反应器的温度, 结果见图 7.

由图 7 可见, 在 200 mL·min⁻¹ 以下时流速变化对温度影响很小, 而大于 200 mL·min⁻¹ 时流速变化对温度有明显影响. 由此可得出下列结论: 流速在

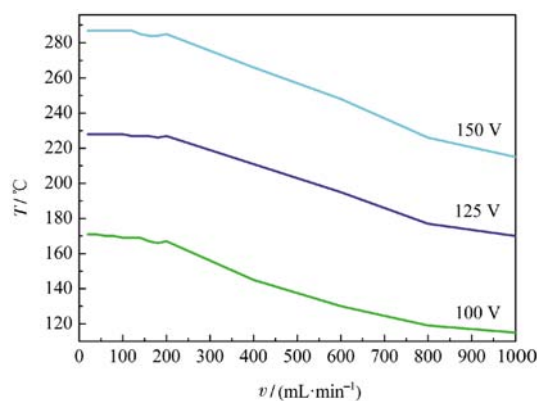


图 7 空气流速对温度的影响
Fig.7 Effect of air flow rate on temperature
100, 125, 150 V are the input voltages of the transformer.

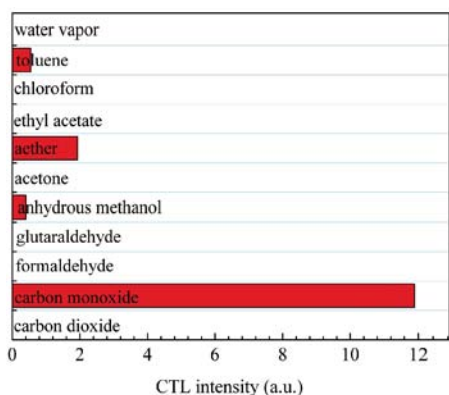


图8 催化剂在不同体系中的催化发光活性
Fig.8 CTL activity of catalyst on different oxidation systems

conditions: $\lambda_{\text{exc}}=640 \text{ nm}$; $T=193 \text{ }^\circ\text{C}$, $v=160 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
sample concentration: $1.165 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$

$200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 以下时对温度影响不大, 因此, 在该流速以下测定的发光强度受反应物扩散速度的控制. 当流速大于 $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 后, 发光强度则主要受温度控制, 在其它条件相同时, 流速越大、温度越低, 得到的发光强度越小.

2.3.3 石墨烯负载 Pt 催化剂对不同体系的催化氧化发光性能的影响

石墨烯负载 Pt 催化剂对常见物质的催化氧化发光性能, 进样浓度均为 $1.165 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 结果见图 8.

由图 8 可见石墨烯负载 Pt 催化剂除对 CO 氧化有较好的催化活性外, 还对乙醚、无水甲醇和甲苯的氧化发光有不同程度的催化活性. 但对二氧化碳、甲醛、戊二醛、丙酮、乙酸乙酯、三氯甲烷、水蒸气均无发光响应.

3 结论

Pt 纳米颗粒在石墨烯表面上具有很好的分散性, 其粒径较小时催化氧化发光强度更大; 石墨烯作载体能够加速催化反应的速率. 当不同 Pt 负载量 (0.4%–1.6% (w)) 的催化剂作用于 40% (φ) (CO/air) 以下浓度时, 产生的催化发光强度均与浓度成正比, 其中以 0.8% (w) Pt 负载量为最优, 但随着 CO 浓度的继续增加, 低 Pt 负载量 (0.4%, 0.8%) 催化氧化发光强度下降, 而高 Pt 负载量 (1.2%, 1.6%) 催化氧化发光强度继续上升, 表明催化剂对 CO 氧化发光性能的影响除与空燃比有关, 还与催化剂的催化容量有关, 在催化不同燃气浓度时有最佳催化剂使用量. Pt/石墨烯催化剂的最佳信噪比的温度为 $193 \text{ }^\circ\text{C}$; 空

气流速在 $120\text{--}200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时可以得到较大的发光强度. 在一定条件下, Pt/石墨烯催化剂不但对 CO 氧化有较好的催化氧化发光性能, 还对乙醚、无水甲醇和甲苯的氧化发光有不同程度的催化活性, 但对二氧化碳、甲醛、戊二醛、丙酮、乙酸乙酯、三氯甲烷、水蒸气均无发光响应.

References

- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science*, **2004**, *306*: 666
- Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Materials*, **2007**, *6*: 183
- Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, *3*: 101
- Shan, C. S.; Yang, H. F.; Song, J. F.; Han, D. X.; Ivaska, A.; Niu, L. *Anal. Chem.*, **2009**, *81*: 2378
- Kang, X. H.; Wang, J.; Wu, H.; Aksay, I. A.; Liu, J.; Lin, Y. H. *Biosensors and Bioelectronics*, **2009**, *25*: 901
- Wu, H.; Wang, J.; Kang, X. H.; Wang, C. M.; Wang, D. H.; Liu, J.; Aksay, I. A.; Lin, Y. H. *Talanta*, **2009**, *80*: 403
- Li, H. J.; Chen, J. A.; Han, S.; Niu, W. X.; Liu, X. Q.; Xu, G. B. *Talanta*, **2009**, *79*: 165
- Breyse, M.; Claudel, B.; Faure, L.; Guenin, M.; Williams, R. J. J.; Wolkenstein, T. *J. Catal.*, **1976**, *45*: 137
- Zhu, Y. F.; Shi, J. J.; Zhang, Z. Y.; Zhang, C.; Zhang, X. R. *Anal. Chem.*, **2002**, *74*: 120
- Zhou, Q.; Zhang, L. C.; Fan, H. Y.; Wu, L.; Lv, Y. *Sensors and Actuators B*, **2010**, *144*: 192
- Cao, X. A.; Zhang, Z. Y.; Zhang, X. R. *Sensors and Actuators B*, **2004**, *99*: 30
- Shi, J. J.; Yan, R. X.; Zhu, Y. F.; Zhang, X. R. *Talanta*, **2003**, *6*: 157
- Zhang, Z. Y.; Jiang, H. J.; Xing, Z.; Zhang, X. R. *Sensors and Actuators B*, **2004**, *102*: 155
- Xuan, Y. L.; Hu, J.; Xu, K. L.; Hou, X. D.; Lv, Y. *Sensors and Actuators B*, **2009**, *136*: 218
- Luo, L.; Chen, H.; Zhang, L. C.; Xu, K. L.; Lv, Y. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, *635*: 183
- Jia, Y. Z.; Zhang, H. L.; Wu, L.; Lv, Y.; Hou, X. D. *Microchemical Journal*, **2010**, *95*: 359
- Cao, X. A.; Wu, W. F.; Chen, N.; Peng, Y.; Liu, Y. H. *Sensors and Actuators B*, **2009**, *137*: 83
- Wu, C. C.; Cao, X. A.; Wen, Q.; Wang, Z. H.; Gao, Q. Q.; Zhu, H. C. *Talanta*, **2009**, *79*: 1223
- Lu, J. S.; Cao, X. A.; Pan, C. Y.; Yang, L. F.; Lai, G. B.; Chen, J. L.; Wu, C. Q. *Sensors*, **2006**, *6*: 1827
- Yu, C.; Liu, G. H.; Zuo, B. L.; Tang, Y. J.; Zhang, T. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, *618*: 204
- Yang, P.; Ye, X. N.; Lau, C. W.; Li, Z. X.; Liu, X.; Lu, J. Z. *Anal.*

- Chem.*, **2007**, **79**: 1425
- 22 Li, S. F.; Li, F. P.; Rao, Z. M. *Sensors and Actuators B*, **2010**, **145**: 78
- 23 Wang, X.; Na, N.; Zhang, S. C.; Wu, Y. Y.; Zhang, X. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**: 6062
- 24 Teng, F.; Xu, T. G.; Teng, Y.; Liang, S. H.; Bulgan, G.; Lin, J.; Yao, W. Q.; Zong, R. L.; Zhu, Y. F.; Zheng, T. F. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, **42**: 3886
- 25 Bulgen, G.; Liang, S. H.; Teng, F.; Yao, W. Q.; Zhu, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 205 [Bulgen G., 梁淑惠, 腾飞, 姚文清, 朱永法. 物理化学学报, **2008**, **24**: 205]
- 26 Teng, F.; Yao, W. Q.; Zhu, Y. F.; Chen, M. D.; Wang, R. H.; Mho, S. I.; Meng, D. D. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**: 3089
- 27 Na, N.; Zhang, S. C.; Wang, X.; Zhang, X. R. *Anal. Chem.*, **2009**, **81**: 2092
- 28 Wu, Y. Y.; Na, N.; Zhang, S. C.; Wang, X.; Liu, D.; Zhang, X. R. *Anal. Chem.*, **2009**, **81**: 961
- 29 Suslick, B. A.; Feng, L.; Suslick, K. S. *Anal. Chem.*, **2010**, **82**: 2067
- 30 Comotti, M.; Li, W. C.; Spliethoff, B.; Schüth, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**: 917
- 31 Bulgan, G.; Zong, R. L.; Liang, S. H.; Yao, W. Q.; Zhu, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 1547 [Bulgan G., 宗瑞隆, 梁淑惠, 姚文清, 朱永法. 物理化学学报, **2008**, **24**: 1547]
- 32 Ummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, **80**: 1339
- 33 Xu, Y.; Bai, H.; Lu, G.; Li, C.; Shi, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 5856
- 34 Alwarappan, S.; Erdem, A.; Liu, C.; Li, C. Z. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**: 8853
- 35 Khomyakov, P. A.; Giovannetti, G.; Rusu, P. C.; Brocks, G.; Brink, J. V. D.; Kelly, P. J. *Phys. Rev. B*, **2009**, **79**: 195425
- 36 Wang, Q. J.; Che, J. G. *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, **103**: 066802
- 37 Arenz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Stamenkovic, V.; Blizanac, B. B.; Tomoyuki, T.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 6819
- 38 Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science*, **1998**, **281**: 1647
- 39 Che, M.; Bennett, C. O. *Adv. Catal.*, **1989**, **36**: 55
- 40 Teng, F.; Yao, W. Q.; Zheng, Y. F.; Ma, Y. T.; Xu, T. G.; Gao, G. Z.; Liang, S. H.; Teng, Y.; Zhu, Y. F. *Talanta*, **2008**, **76**: 1058
- 41 Campell, C.; Ertl, G.; Kuipers, H.; Segner, J. *J. Chem. Phys.*, **1980**, **73**: 5862
- 42 Wang, G. X.; Yang, J.; Park, J.; Gou, X. L.; Wang, B.; Liu, B.; Yao, J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 8192