

Моделирование реакции восстановления CO_2 на одноатомных медно-оловянных сплавах

В. А. Кисленко и С. А. Кисленко

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: vitaly.kislenko@gmail.com

Статья поступила в редакцию 11 сентября 2024 г.

Аннотация. Электрохимическое восстановление CO_2 является перспективным методом улавливания CO_2 и его преобразования в химические вещества с добавленной стоимостью. Несмотря на то, что катализаторы на основе меди обладают уникальной способностью производить многоуглеродные продукты, они страдают от плохой селективности. Для решения этой проблемы было предложено использование сплавов, в частности, одноатомных медно-оловянных сплавов, демонстрирующих уникальную возможность достичь высокой селективности по СО при очень малой концентрации примесных атомов олова. В этом исследовании с помощью теории функционала плотности в большом каноническом ансамбле мы показали, что введение изолированных атомов Sn вносит эффект дестабилизации для всех интермедиатов реакции восстановления CO_2 , значительно снижая энергию десорбции СО, которая является термодинамически наиболее затрудненной. Однако влияние Sn локализовано в его непосредственной близости, что не может объяснить экспериментально наблюдаемую высокую селективность по СО на всей поверхности электрокатализатора. Это несоответствие подчеркивает необходимость пересмотра предложенной структуры поверхности и типа активных центров на медно-оловянных сплавах с низкой концентрацией атомов олова. <https://doi.org/10.33849/2024205>

1. ВВЕДЕНИЕ

Человеческая деятельность, особенно чрезмерные выбросы углекислого газа, является основным фактором быстрого глобального изменения окружающей среды. Чтобы своевременно остановить глобальное потепление, необходимо найти и внедрить методы сокращения выбросов CO_2 . Среди множества предложенных методов электрохимическое восстановление CO_2 позволяет повторно использовать выделяемый углекислый газ, превращая CO_2 в полезные и стабильные продукты. Полученные в результате такого процесса вещества могут быть использованы в качестве топлива непосредственно или переработаны в жидкое топливо (например, с использованием процесса Фишера–Тропша для синтез-газа) [1].

Разработка катализаторов для электрохимического восстановления на основе нередкоземельных металлов является важной задачей. В частности, большое количество исследований было посвящено разработке электрокатализаторов на основе переходных металлов [2]. Однако, переходные металлы часто демонстрируют низкую селективность по отношению к конкретному продукту электрокаталитической реакции. Например, электрохимическое восстановление CO_2 на медных катализаторах приводит к образованию более чем 16 различных веществ, среди которых наиболее распространены СО, HCOOH , CH_4 , CH_3OH , C_2H_4 , C_2H_6 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [3, 4]. Поскольку для создания эффективного технологического процесса необходимо обеспечить высокую селективность электрокатализатора, в литературе рассматриваются различные методы достижения этой цели. Наиболее распространенным методом повышения активности и селективности монометаллических катализаторов является их легирование примесными металлами. В частности, показано изменение селективности в сторону СО или HCOO^- в реакции восстановления CO_2 в сплавах CuSn, CuPd, CuSb, SnAg, SnPd и SnTi с различным относительным содержанием металлов [5, 6]. Среди этого

списка сплавы CuSn являются наиболее интересными с точки зрения стоимости, обилия олова в земной коре и выдающейся способности достигать высокой, практически 100-процентной, селективности по отношению к СО [5, 7, 8]. Эксперименты показывают, что максимальная селективность по СО может быть получена только при определенной, обычно очень низкой, концентрации атомов олова [5, 7–11]. При этом чистые медные катализаторы демонстрируют низкую эффективность, одновременно производя по крайней мере два продукта из ряда СО, HCOO^- , H_2 с сопоставимыми значениями Фарадеевской эффективности [5, 7, 9–12].

Несмотря на то, что большинство исследований подтверждают вышеуказанные тенденции селективности, предлагаемая связь между атомной структурой катализатора и его селективностью остается предметом обсуждений. Например, утверждается, что СО-селективный режим обеспечивается медной поверхностью с изолированными атомами олова [5, 7]. Другой точкой зрения является то, что отдельные атомы олова в меди могут обеспечивать повышенную селективность к СО только при условии их координации с кислородом [8]. В работе [9] пришли к выводу, что решающую роль для селективного катализа превращения CO_2 в СО играет шероховатость поверхности катализатора и высокая плотность ненасыщенных атомов меди.

В данной работе с помощью моделирования мы решили проверить утверждение, что именно изолированные атомы олова позволяют достичь практически 100-процентной селективности, наблюдаемой в эксперименте по восстановлению CO_2 на медно-оловянных катализаторах [5, 7]. В качестве модели электрокатализатора с изолированными атомами олова в медной матрице мы выбрали медную поверхность (100) с дефектом замещения атома Cu на атом Sn и изучили ее потенциал в электрохимическом восстановлении CO_2 до СО. Кроме поверхности изолированные друг от друга атомы олова были добавлены и в объем модельной пластины меди.

Были рассчитаны энергии всех элементарных стадий реакции восстановления CO_2 и сделан вывод о способности единичного атома олова на поверхности являться каталитическим центром данной реакции, то есть способности единичного атома олова уменьшать энергию лимитирующей реакции. Расчеты были проведены в рамках теории функционала плотности в большом каноническом ансамбле.

2. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

2.1. Детали DFT-расчета

Расчеты были выполнены в рамках соединенной теории функционала плотности (JDFT — joint density functional theory) [13] в программном пакете JDFTx [14]. Для описания электролита была использована неявная континуальная модель CANDLE (charge-asymmetric non-locally determined local-electric) [15] с концентрациями 0.1 M K^+ и 0.1 M Cl^- . Был применен обменно-корреляционный функционал GGA-PBE [16] совместно с DFT-D3 [17] коррекцией Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Электроны, не моделируемые явно, были рассмотрены с помощью ультрамягких псевдопотенциалов GBRV [18]. Энергия обрезания для волновых функций и электронной плотности была 22 и 154 Хартри, соответственно. Критерий сходимости электронных шагов составлял 10^{-8} Хартри. Порог сходимости для разности энергий и среднеквадратичных сил во время ионной оптимизации составил 10^{-6} Хартри и 10^{-6} Хартри/Бор, соответственно. Для выборки зоны Бриллюэна использовалась гамма-центрированная сетка размерностью $3 \times 3 \times 1$ k-точек. Потенциал электрода задавался с помощью фиксирования электрохимического потенциала электронов в явной части расчетной системы. Для этого применялся модифицированный метод прямой вариационной минимизации с использованием вспомогательного гамильтониана [19].

Реакция восстановления CO_2 моделировалась на поверхности (100) четырехслойной медной пластины, имеющей приблизительные размеры $11 \times 11 \times 22 \text{ \AA}$ с расстоянием $17 \text{ \AA}$ в направлении, перпендикулярном плоскости пластины. Поскольку в данной работе моделируется моноатомный медно-оловянный сплав, то некоторые атомы меди были заменены атомами олова так, чтобы общая концентрация олова была приблизительно 11 ат.%, что соответствует экспериментальным электрокатализаторам, селективным по CO [5, 7].

2.2. Расчет энергии реакции

Для примера рассмотрим реакцию адсорбции протона на поверхности катализатора, известную также как реакция Фольмера, как наиболее простую электрохимическую реакцию. Данная реакция включает в себя два процесса: перенос протона из раствора с последующей адсорбцией и перенос электрона с электрода (который соединен с внешней электрической цепью и находится под постоянным потенциалом) на катализатор ($* + \text{H}_{(\text{aq})}^+ + e^- = \text{H}^*$). Символ $*$ обозначает свободный сайт (место) адсорбции на поверхности катализатора, $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ — сольватированный протон, H^* — адсорбированный (хемосорбированный) атом водорода на поверхности катализатора.

Важной особенностью любых электрохимических реакций является то, что они происходят при постоянном потенциале электрода. Поскольку катализатор обменивается электронами с электродом, то в равновесии уровень Ферми катализатора совпадает с уровнем Ферми электрода (заданного потенциалом), а сам катализатор приобретает заряд [20]. Более того, потенциал электрода, а значит и уровень Ферми катализатора, остается постоянным во время любой реакции. Для учета данной особенности при моделировании может быть применена DFT в большом каноническом ансамбле, где фиксируется уровень Ферми катализатора, а количество электронов в явно моделируемой системе может варьироваться для достижения заданного уровня Ферми. Поэтому реакция Фольмера в большом каноническом ансамбле может быть записана следующим образом [20]:

$$* + \text{H}_{(\text{aq})}^+ + \Delta N \cdot e^- = \text{H}^*, \quad (1)$$

где ΔN — количество электронов, пришедших на катализатор в результате адсорбции протона.

Энергия данной реакции может быть рассчитана по следующему уравнению:

$$\Delta\Omega_\mu = G_\mu(\text{H}^*) - (G_\mu(*) + G(\text{H}^+; pH) + \Delta N\mu_{e^-}), \quad (2)$$

где $G_\mu(\text{H}^*)$ и $G_\mu(*)$ — свободная энергия катализатора с адсорбированным протоном и без него, соответственно. Данные значения получаются непосредственно из DFT-расчетов, а подстрочный индекс μ показывает, что расчеты проводились при фиксированном потенциале электрода или, что тоже самое, фиксированном уровне Ферми катализатора μ_{e^-} . Величина ΔN также получается непосредственно из расчетов как разность количества электронов между продуктами и реагентами заданной реакции, с учетом того, что катализатор как до адсорбции протона, так и после может иметь заряд, определяемый потенциалом электрода. $G(\text{H}^+; pH)$ — энергия сольватированного протона при заданном pH. Для ее расчета необходимо рассмотреть реакцию, происходящую на стандартном водородном электроде (СВЭ) в равновесии: $1/2 \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}^+ + e^-$. Тогда энергия протона при $pH = 0$ выражается следующим уравнением:

$$G(\text{H}^+; pH = 0) = G(\text{H}_{2(\text{g})})/2 - \mu_{e^-}^{SHE}, \quad (3)$$

где $G(\text{H}_{2(\text{g})})$ — свободная энергия молекулы водорода в газовой фазе, $\mu_{e^-}^{SHE}$ — электрохимический потенциал электрона на СВЭ. При pH, отличном от нуля, энергия протона:

$$G(\text{H}^+; pH) = G(\text{H}^+; pH = 0) - 0.059 \cdot pH. \quad (4)$$

Для модели электролита, которую мы применяем, $\mu_{e^-}^{SHE} = -4.66 \text{ эВ}$, что было получено, исходя из сравнения экспериментальных и полученных в расчете потенциалов нулевого заряда ряда металлов [21]. Также данная величина была использована для расчета μ_{e^-} , соответствующего выбранным для моделирования потенциалам электрода (-1.0 и -1.5 В отн. СВЭ). В наших расчетах мы использовали pH равный 7, чтобы повторить условия экспериментов (0.5 M KHCO_3) [5, 7].

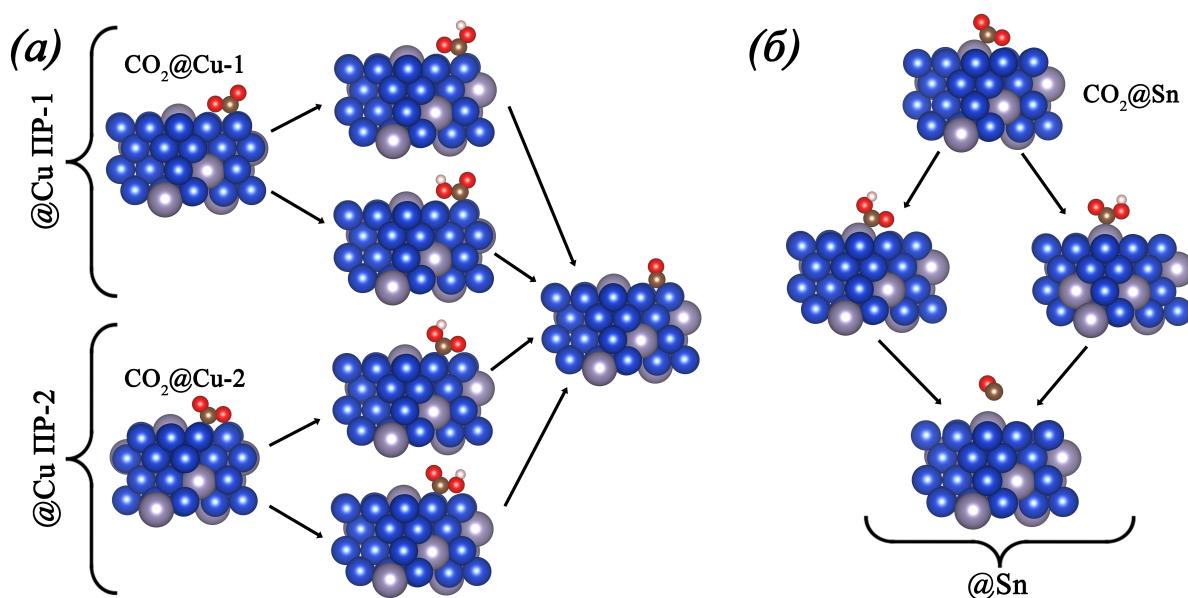


Рисунок 1. Схема протекания реакции восстановления CO_2 и геометрия интермедиатов на сайтах @Cu (a) и @Sn (б), соответственно. Геометрия $\text{CO}_2\text{@Cu-1}$ и $\text{CO}_2\text{@Cu-2}$, изображенных на подрисунке (a), отличается тем, что CO_2 расположен зеркально относительно примесного атома Sn на поверхности. Поскольку $^*\text{COOH}$ может быть химически связан с поверхностью как промежуточным кислородом, так и концевым, то на подрисунке (a) изображены две соответствующие конфигурации $^*\text{COOH}$ для ПР-1 и ПР-2. На подрисунке (б) две изображенные конфигурации $^*\text{COOH}$ иллюстрируют, что $^*\text{COOH}$ может быть связан с поверхностью как двумя атомами (углеродом и концевым кислородом), так и только углеродом. Синие, серые, коричневые, красные и белые шарики обозначают атомы меди, олова, углерода, кислорода и водорода, соответственно.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Путь реакции

В данной работе был проведен расчет термодинамики реакции восстановления CO_2 на медно-оловянных электрокатализаторах, где олово представлено изолированными атомами в матрице меди. При этом на рассматриваемой поверхности $\text{Cu}(100)$ моделировался только один атом олова, поскольку в экспериментальных работах утверждается, что именно изолированные атомы олова позволяют достичь практически 100-процентной селективности [5, 7]. Было рассмотрено два возможных сайта хемосорбции интермедиатов: непосредственно на поверхностном атоме олова @Sn (рисунок 1(б)) и на ближайшем к нему атоме меди @Cu (рисунок 1(а)). Здесь и далее символ “@” имеет смысл предлога “на”. Следовательно, обозначение вида $\text{CO}_2\text{@Sn}$ означает, что молекула CO_2 адсорбирована непосредственно “на” поверхностном атоме Sn.

Первой стадией реакции электровосстановления является хемосорбция CO_2 , несмотря на то, что хемосорбированный $^*\text{CO}_2$ менее энергетически выгоден, чем физически адсорбированный. Данный вывод сделан, опираясь на то, что моделирование реакции на $\text{Cu}(100)$ с помощью первопринципной молекулярной динамики показало наличие стабильного интермедиата $^*\text{CO}_2$ на траектории более 20 пс [22]. Кроме того, и физически адсорбированный, и активированный анион $^*\text{CO}_2^{\delta-}$ (хемосорбированная нелинейная молекула CO_2 с частичным отрицательным зарядом δ) были обнаружены экспериментально с помощью Рамановской спектроскопии с поверхностным усилением и рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии [23, 24]. При этом нами было обнаружено, что хемосорбция CO_2 на сайте @Cu может реализовываться в двух конфигурациях:

Таблица 1. Частичный заряд на $^*\text{CO}_2$.

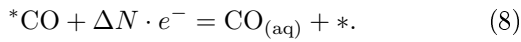
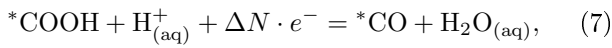
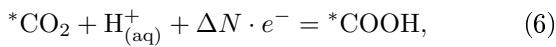
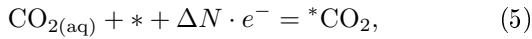
Конфигурация	Потенциал (В)	Заряд DDEC6 ($ e $)
$\text{CO}_2\text{@Cu-1}$	−1.0	−0.81
$\text{CO}_2\text{@Cu-2}$	−1.0	−0.88
$\text{CO}_2\text{@Sn}$	−1.0	−0.64
$\text{CO}_2\text{@Cu-1}$	−1.5	−0.91
$\text{CO}_2\text{@Cu-2}$	−1.5	−0.97
$\text{CO}_2\text{@Sn}$	−1.5	−0.75

$\text{CO}_2\text{@Cu-1}$ и $\text{CO}_2\text{@Cu-2}$ (рисунок 1(а)), что приводит к двум возможным путям реакции (ПР), отличающимся геометрией интермедиатов $^*\text{COOH}$ и обозначенными @Cu ПР-1 и @Cu ПР-2. Также, было выяснено, что хемосорбированный $^*\text{CO}_2$, взаимодействуя с поверхностью, демонстрирует сильные электрон-акцепторные свойства, стягивая на себя, в зависимости от конфигурации, 0.64–0.88 и 0.75–0.97 электронов при потенциалах −1.0 и −1.5 В отн. СВЭ, соответственно (таблица 1). Это согласуется с экспериментами, где на поверхности Cu были обнаружены анионы $^*\text{CO}_2^{\delta-}$. Данные частичные заряды были получены, используя метод аппроксимации зарядов DDEC6 [25].

Начиная с $^*\text{CO}_2$, следующий интермедиат $^*\text{COOH}$ может быть образован как по механизму Или–Райдила (ИР), когда в реакции восстановления используется $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ из раствора, так и по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда (ЛХ), когда в реакции используется один поверхностный водород $^*\text{H}$ [26]. Первый механизм может привести к двум различным геометриям COOH , где либо конечный, либо промежуточный кислород интермедиата химически связан с атомом Cu.

Это проиллюстрировано на рисунке 1(а), где оба рассматриваемые пути реакции @Cu ПР-1 и @Cu ПР-2 проходят через две возможных конфигурации COOH. Геометрия для данных конфигураций была взята из работ [22, 27] и оптимизирована согласно критериям, описанным в пункте 2.1. Барьеры свободной энергии для реакций образования обоих вариантов COOH по механизму ИР отличаются друг от друга на 0.03–0.06 эВ, тогда как образование карбоксила по механизму ЛХ требует преодоления гораздо большего барьера [22, 28, 29]. Поэтому в нашей работе мы рассматриваем две различные геометрии карбоксила, образованные только по механизму ИР.

Таким образом, в реакции восстановления CO₂ присутствуют следующие элементарные стадии:



Принимая во внимание принцип расчета энергии для реакций с электронным и/или протонным переносом (пункт 2.2), энергия данных реакций была рассчитана следующим образом:

$$\Delta \Omega_\mu(* \text{CO}_2) = G_\mu(* \text{CO}_2) - (G(\text{CO}_{2(\text{aq})}) + G_\mu(*) + \Delta N \mu_{e^-}), \quad (9)$$

$$\Delta \Omega_\mu(* \text{COOH}) = G_\mu(* \text{COOH}) - (G_\mu(* \text{CO}_2) + G(\text{H}^+; pH) + \Delta N \mu_{e^-}), \quad (10)$$

$$\Delta \Omega_\mu(* \text{CO}) = G_\mu(* \text{CO}) + G(\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}) - (G_\mu(* \text{COOH}) + G(\text{H}^+; pH) + \Delta N \mu_{e^-}), \quad (11)$$

$$\Delta \Omega_\mu(\text{CO}) = G(\text{CO}_{(\text{aq})}) + G_\mu(*) - (G_\mu(* \text{CO}) + \Delta N \mu_{e^-}). \quad (12)$$

3.2. Термодинамика реакции

На рисунке 2 представлены энергетические диаграммы реакции восстановления CO₂ при потенциалах –1.0 и –1.5 В отн. СВЭ. Мы видим, что энергия хемосорбции CO₂ демонстрирует сильную зависимость от потенциала, становясь более выгодной при более отрицательных потенциалах электрода. При изменении потенциала электрода на 0.5 В $\Delta \Omega_\mu(* \text{CO}_2)$ меняется на 0.2 и 0.13 эВ для сайта @Cu и @Sn, соответственно. Причиной этому является то, что реакция хемосорбции CO₂ является не “чисто химической”, а электрохимической, и ΔN (см. формулы (1), (2)) для данной реакции не равно нулю. Это свидетельствует о важности применения большого канонического ансамбля для моделирования

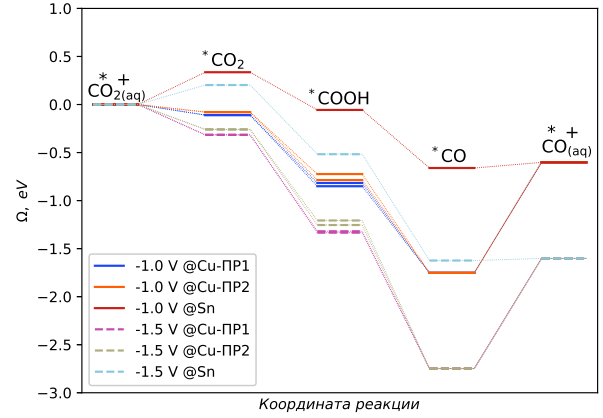


Рисунок 2. Энергетические диаграммы реакции восстановления CO₂ при –1.0 и –1.5 В отн. СВЭ.

рассматриваемой реакции с помощью DFT. Энергия реакции десорбции CO $\Delta \Omega_\mu(\text{CO})$, напротив, практически не зависит от потенциала электрода.

При рассмотрении в качестве каталитически активного центра, то есть области поверхности катализатора, которая непосредственно взаимодействует с превращающимися молекулами, примесного атома олова наблюдается уменьшение энергии адсорбции всех интермедиатов реакции восстановления $* \text{CO}_2$, что можно видеть на рисунке 2, где энергетические уровни $* \text{CO}_2$, $* \text{COOH}$ и $* \text{CO}$ расположены существенно выше для сайта @Sn, чем для @Cu при одинаковом потенциале. Как видно из энергетических диаграмм, каталитический эффект единичных атомов олова на поверхности может быть объяснен снижением $\Delta \Omega$ для реакции десорбции CO, которая является энергетически наиболее затрудненной [8, 30]. Однако, данный эффект наблюдается только при рассмотрении непосредственно атома олова в качестве сайта, на котором проходит реакция. На сайте @Cu, который находится в непосредственной близости к примесному атому, мы видим существенную энергию реакции десорбции CO порядка 1.15 эВ. Следовательно, единичный атом олова может катализировать реакцию восстановления CO₂ только в очень ограниченной области поверхности, оставляя остальную поверхность доступной для неселективного образования формиата и водорода, являющихся конкурирующими с CO продуктами реакции [5, 7, 9–12]. Таким образом, экспериментальные результаты, демонстрирующие практически 100-процентную селективность по CO в реакции восстановления CO₂ на медно-оловянных сплавах, не могут быть объяснены только наличием изолированных атомов Sn на поверхности катализатора. Это указывает на необходимость пересмотра предложенной модели поверхности и характера активных центров в медно-оловянных сплавах с низким содержанием атомов олова.

4. ВЫВОДЫ

В этой статье мы применили DFT в большом каноническом ансамбле совместно с неявной моделью

растворителя для исследования влияния изолированных атомов олова на поверхности Cu(100) и электродного потенциала на электровосстановление CO₂. Расчеты свободной энергии показали, что химическая адсорбция CO₂ является потенциал-зависимой, делая хемосорбцию более выгодной при более отрицательных потенциалах. Введение атома Sn вносит эффект дестабилизации для всех интермедиатов рассматриваемой реакции. Десорбция CO практически не зависит от приложенного электродного потенциала, а примесный атом олова способствует снижению $\Delta\Omega$ реакции десорбции CO. Однако наше исследование подчеркивает, что хотя присутствие атомарно изолированных атомов Sn с низкой концентрацией способно существенно влиять на энергию интермедиатов, оно само по себе не может объяснить наблюдаемую высокую селективность по CO на медно-оловянных электрокатализаторах, так как данный эффект наблюдается исключительно вблизи атомов Sn, оставляя остальную часть поверхности меди доступной для неселективного образования CO, H₂ и HCOO⁻. Кроме того, наша работа показывает, что традиционный подход DFT при постоянном заряде неадекватен для таких реакций как хемосорбция CO₂, которые влекут за собой обмен электронами с внешней цепью.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (Государственное задание № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raciti D, Livi K J and Wang C 2015 *Nano Lett.* **15** 6829–6835
2. Feng D M, Zhu Y P, Chen P and Ma T Y 2017 *Catalysts* **7** 373
3. Ma W, He X, Wang W, Xie S, Zhang Q and Wang Y 2021 *Chem. Soc. Rev.* **50** 12897–12914
4. Ding M, Chen Z, Liu C, Wang Y, Li C, Li X, Zheng T, Jiang Q and Xia C 2023 *Materials Reports: Energy* **3** 100175
5. Zhang M, Zhang Z, Zhao Z, Huang H, Anjum D H, Wang D, He J h and Huang K W 2021 *ACS Catal.* **11** 11103–11108
6. Li J *et al* 2023 *Nat. Commun.* **14** 340
7. Ren W *et al* 2021 *Nat. Commun.* **12** 1449
8. Chen R *et al* 2023 *J. Am. Chem. Soc.* **145** 20683–20691
9. Sarfraz S, Garcia-Esparza A T, Jedidi A, Cavallo L and Takanabe K 2016 *ACS Catal.* **6** 2842–2851
10. Vasileff A, Zhi X, Xu C, Ge L, Jiao Y, Zheng Y and Qiao S Z 2019 *ACS Catal.* **9** 9411–9417
11. Pardo Pérez L C *et al* 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2103328
12. Wang P, Qiao M, Shao Q, Pi Y, Zhu X, Li Y and Huang X 2018 *Nat. Commun.* **9** 4933
13. Letchworth-Weaver K and Arias T 2012 *Phys. Rev. B* **86** 075140
14. Sundararaman R, Letchworth-Weaver K, Schwarz K A, Gunceler D, Ozhabes Y and Arias T 2017 *SoftwareX* **6** 278–284
15. Sundararaman R and Goddard W A 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 064107
16. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
17. Grimme S, Antony J, Ehrlich S and Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
18. Garrity K F, Bennett J W, Rabe K M and Vanderbilt D 2014 *Comput. Mater. Sci.* **81** 446–452
19. Sundararaman R, Goddard W A and Arias T A 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 114104
20. Zhao X, Levell Z H, Yu S and Liu Y 2022 *Chem. Rev.* **122** 10675–10709
21. Gunceler D, Letchworth-Weaver K, Sundararaman R, Schwarz K A and Arias T 2013 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **21** 074005
22. Cheng T, Xiao H and Goddard III W A 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 13802–13805
23. Pohl M and Otto A 1998 *Surf. Sci.* **406** 125–137
24. Deng X, Verdaguer A, Herranz T, Weis C, Bluhm H and Salmeron M 2008 *Langmuir* **24** 9474–9478
25. Manz T A and Limas N G 2016 *RSC Adv.* **6** 47771–47801
26. Atkins P and De Paula J 2006 *Atkins' Physical Chemistry* (New York: Macmillan Higher Education)
27. Xue Q, Qi X, Li K, Zeng Y, Xu F, Zhang K, Yang T, Qi X and Jiang J 2023 *Catalysts* **13** 722
28. Sheng T and Sun S G 2017 *Chem. Commun.* **53** 2594–2597
29. Ou L and He Z 2020 *ACS Omega* **5** 12735–12744
30. Wu Y, Iwase K, Harada T, Nakanishi S and Kamiya K 2021 *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 4994–5003