

纳米棒 Pt-WO₃ 微结构光纤氢气传感器

周贤*, 杨沫, 张文, 李波, 明兴祖

湖北文理学院机械工程学院, 湖北 襄阳 441053

摘要 制备了一种纳米棒 Pt-WO₃ 螺旋微结构光纤布拉格光栅(FBG)氢传感器。采用飞秒激光对光纤布拉格光栅包层进行了螺旋微结构的制备,通过水热法合成了纳米棒 WO₃,然后分解 Pt(acca)₂ 前驱体,合成 Pt-WO₃ 纳米棒颗粒,将两种金属的原子比控制在 Pt:W=1:5,将纳米棒 Pt-WO₃ 镀在 FBG 微结构包层上。相比镀 Pt-WO₃ 膜的标准 FBG,Pt-WO₃ 纳米棒微结构 FBG 氢传感器灵敏度提高了 1.5 倍,传感器在 1% 氢气体积分数下的响应时间为 15~30 s,该传感器在氢气传感领域具有良好的应用前景。

关键词 激光器; 光纤光栅; 氢气传感器; Pt-WO₃; 纳米棒; 飞秒激光

中图分类号 O439

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.211405

Micro-Structured Fiber Hydrogen Sensor Based on Nanorod Pt-WO₃

Zhou Xian*, Yang Mo, Zhang Wen, Li Bo, Ming Xingzu

Institute of Mechanic Engineering, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang, Hubei 441053, China

Abstract Spiral micro-structured fiber Bragg grating (FBG) coated with nanorod Pt-WO₃ hydrogen sensor was fabricated. Femtosecond laser was employed to fabricate spiral micro-structured on fiber cladding of FBG. WO₃ nanorods were synthesized by hydrothermal method. Pt (acca)₂ precursor was decomposed and Pt-WO₃ nanorod particles were synthesized. The molar ratio of the two metals was controlled at Pt:W=1:5, the nanorod Pt-WO₃ was coated on the surface of micro-structured cladding of FBG. The sensitivity of the double spiral micro-structured FBG sensors is about 2.5 times than that of standard FBG sensors. The response time of the sensor under 1% hydrogen concentration is 15 s to 30 s. The sensor has good application prospects in the field of hydrogen sensing.

Key words lasers; fiber Bragg grating; hydrogen sensor; Pt-WO₃; nanorod; femtosecond laser

OCIS codes 140.3510; 280.4788; 230.4000

1 引言

光纤布拉格光栅(FBG)氢气传感器具有体积小、分布式测量、抗电磁干扰等优点,因而得到广泛研究。WO₃ 是众多氢气敏感膜的一种,它具有多种形貌,如纳米片^[1]、纳米棒^[2]、纳米颗粒^[3]等,采用贵金属修饰的不同形貌的 WO₃ 氢传感器得到了越来越多的研究。Caucheteur 等^[4]制备了 Pt-WO₃ 膜的 FBG 型氢气传感器,探测氢气体积分数极限为 0.6%。2014 年,武汉理工大学 Dai 等^[5]使用溶胶凝胶方法制作了 Pt-WO₃ 粉末,制备高灵敏度的

FBG 光纤氢气传感器,当氢气体积分数为 1% 时,中心波长漂移量为 536 pm,最低测试极限为 0.02%。Boudiba 等^[6]报道了基于不同形貌的 Pd-WO₃ 的氢传感器,通过分析传感器的电阻变化和 Pd-WO₃ 的形貌可知,基于 WO₃ 纳米线的传感器具有最低的响应灵敏度,但是响应时间最短,基于 WO₃ 纳米片层的传感器具有最高的响应灵敏度。Lee 等^[7]制备了电阻型纳米棒 Pd-WO₃ 氢气传感器,通过退火方法(最佳退火温度确定为 600 °C)缩短了该传感器的响应时间。Horprathum 等^[2]报道了基于电阻原理 Pt-WO₃ 纳米棒的氢传感器,采用磁控溅射方式在

收稿日期: 2020-02-11; 修回日期: 2020-03-02; 录用日期: 2020-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(51975192)、湖北省自然科学基金(2019CFB632)、湖北省中央引导地方科技发展专项(2018ZYD016)、湖北文理学院学科开放基金(XK2019004)、湖北文理学院科研启动金(2059016)

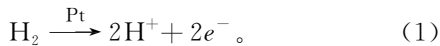
* E-mail: chinazhou@163.com

高孔 WO_3 纳米棒镀上高密度 Pt 纳米颗粒, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 该传感器能够探测到体积分数为 150×10^{-6} 的氢气。Wisitsoorat 等^[8] 研究了一种基于气致变色原理的垂直取向 Pd/ WO_3 纳米棒氢传感器, 在体积分数为 0.1% 时, 传感器在 $650 \sim 1000\text{ nm}$ 波长范围的累计吸光度提高了 51%。

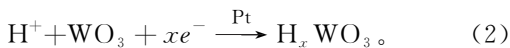
科研人员利用贵金属修饰的 WO_3 氢传感器, 基于气致变色、放热或电阻原理等, 对氢气传感进行了大量的研究。然而, 极少关于 Pt- WO_3 纳米棒与 FBG 的组合用于氢气传感的报道。为此, 本文研究了 Pt- WO_3 纳米棒 FBG 光纤氢气传感器的氢敏特性。同时, 为了提高传感器的灵敏度和缩短响应时间, 采用飞秒激光在 FBG 包层上制备了螺旋微结构, 并对微结构 FBG 氢传感器的性能进行了分析。

2 基本原理

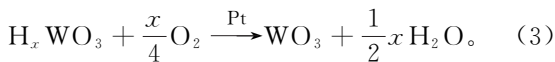
当氢气接触 Pt- WO_3 膜表面时, 氢气在金属铂的催化作用下分解为氢原子,



然后氢原子在光纤薄膜表面扩散并渗入薄膜, 与 WO_3 发生化学反应生成钨青铜^[9],



钨青铜在氧气作用下发生还原反应生成 H_2O 和 WO_3 ,



由此产生放热反应, 薄膜的温度变化将引起 FBG 光纤中心波长的漂移。为了提高传感器灵敏度, 采用飞秒激光制备了螺旋微结构探头。由于在光纤表面制备了螺旋槽微结构, 相比没有微结构的探头, 能够容纳更多的氢敏感膜, 将产生更多的热量以提高探头的灵敏度。为了尽量提高灵敏度, 需要增加螺旋槽深度, 但是深度过大会导致光纤易断裂, 因此需要平衡传感器的性能与可操作性。

3 传感器制备

3.1 水热法制备纳米棒 Pt- WO_3

首先将 2.5 g 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 3 g 的 Na_2SO_4 混合均匀, 倒入 80 mL 的去离子水中, 搅拌 10 min。再加入数毫升浓度为 3 mol/L 的盐酸溶液, 调整混合溶液的 PH 值至 2 左右。然后将溶液移入反应釜, 并放入保温箱中进行 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 保温, 保温时长为 24 h。待结束后自然冷却至室温, 将沉淀物进行离心清洗, 然后放入烧杯中进行低温烘干, 最后得到淡蓝色 WO_3 粉末。将乙酰丙酮铂加入 WO_3 粉末中(原子比 Pt:W 为 1:5), 混合粉末进行 $315\text{ }^\circ\text{C}$ 高温烧结, 时间设置为 2 h, 最终得到黑色纳米棒 Pt- WO_3 粉末。

3.2 微结构 FBG 氢气传感探头制备

采用飞秒激光(CyberLaser, 脉宽为 180 fs, 波长为 780 nm, 频率为 1 kHz, 最大平均输出功率为 1.1 W)微加工方法制备了螺旋微结构的 FBG 光纤。样品放在三维工作台上(XYZ 轴移动精度: $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m} \times 0.5\text{ }\mu\text{m}$), 通过特制夹具加持光纤进行旋转运动, 激光聚焦在光纤表面进行轴向移动加工, 即可加工出螺旋槽微结构。图 1 为交叉螺旋微结构 FBG 的示意图, 右螺旋槽和左螺旋槽的长度均为 10 mm, 与 FBG 所在区域完全重叠。激光能量是决定螺旋微槽深度的主要因素。根据经验, 当激光功率为 20 mW, 槽深约为 $19\text{ }\mu\text{m}$, 旋转速度为 12 r/min, 进给速度为 0.72 mm/min 时, 最后制备出螺距为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的微结构 FBG 样品和标准 FBG 样品。然后准备好若干块聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材质的有机玻璃, 有机玻璃尺寸长 \times 宽 \times 高为 $80\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, 通过机械加工, 在有机玻璃表面加工一条方型微槽, 槽深为 0.5 mm, 宽为 1 mm, 如图 2(a)所示。随后将加工好的微结构 FBG 光纤放置在槽中, 通过高温胶固定光纤的两侧。将制备好的纳米 Pt- WO_3 粉末混合少量的去离子水, 放入超声波机中使其混合均匀, 然后用移液器

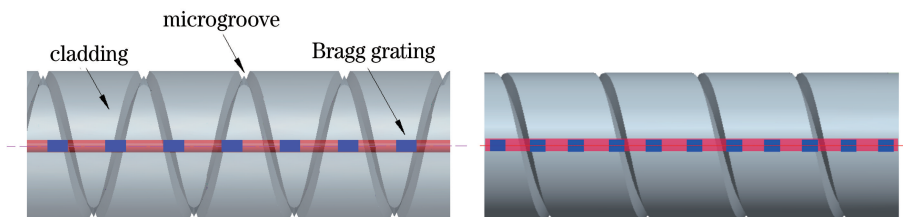


图 1 微结构 FBG。(a)交叉螺旋微结构 FBG;(b)单螺旋微结构 FBG

Fig. 1 Micro-structured FBG. (a) Cross spiral micro-structured FBG; (b) single spiral micro-structured FBG

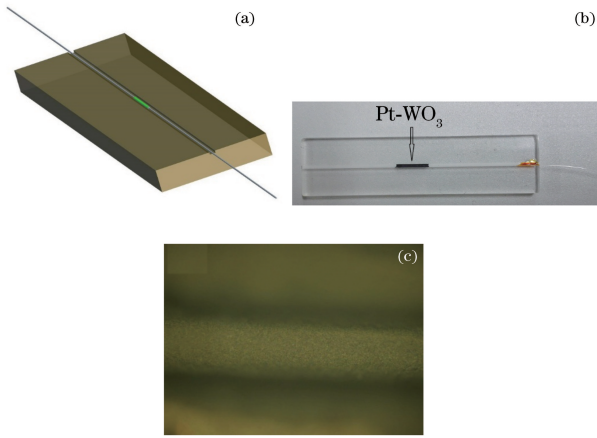


图2 微结构FBG光纤氢气传感探头。(a)示意图；(b)样品图；(c)镀膜后光纤表面形貌

Fig. 2 Hydrogen sensor probe of micro-structured FBG.
(a) Schematic diagram; (b) sample diagram; (c) fiber surface morphology after coating

将Pt-WO₃溶液滴入微槽中,使得混合液覆盖整个

FBG,用热风枪吹干混合液中的水分。至此镀Pt-WO₃膜的微结构FBG氢气传感探头制备完成,探头如图2(b)所示。图2(c)为镀膜后光纤表面形貌,薄膜较均匀,膜厚约为1~2 μm。本实验共制备了双螺旋微结构FBG(P-ss-1)、单螺旋微结构FBG(P-s-1)和标准FBG(FBG-1)的纳米棒Pt-WO₃氢气传感探头。三个样品的激光加工参数如表1所示。

3.3 纳米棒Pt-WO₃的表征

图3为纳米棒样品的X射线衍射(XRD)测试图谱。可以看出,衍射峰都非常强,所有的衍射峰都与六方相WO₃的标准PDF卡片NO.33-1387相吻合,说明制备的样品结晶度和纯度都很高。主要衍射峰出现在13.96°、22.7°、28.17°等处,对应的晶面分别为(100)、(001)、(200)。层状结构的六方相WO₃,层与层之间沿[001]晶轴方向堆积,在衍射角为13.96°处出现(100)衍射峰,在该方向上形成一维的六方通道和三方通道^[10]。

表1 样品加工参数

Table 1 Sample processing parameters

Sample	Power /mW	Spiral pitch/μm	Central wavelength /nm	Bandwidth / nm	Reflectivity /%	Length of grating /mm
Double spiral P-ss-1	20	60	1537.648	0.19	93	10
Single spiral P-s-1	20	60	1537.785	0.20	93	10
Standard FBG-1	0	0	1537.238	0.19	93	10

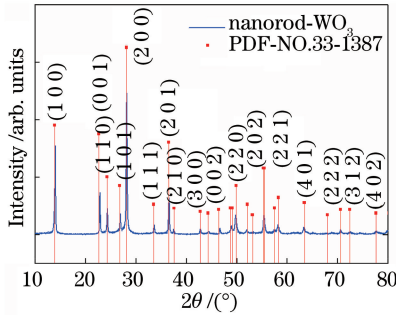


图3 纳米棒WO₃ XRD测试图谱

Fig. 3 XRD test diagram of nanorod WO₃

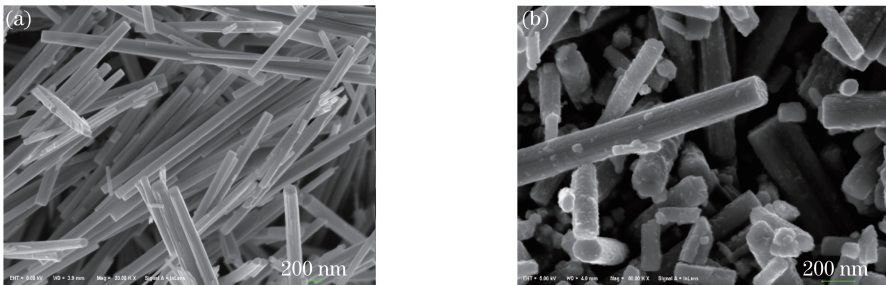


图4 纳米棒FE-SEM图。(a)纯WO₃; (b) Pt-WO₃

Fig. 4 FE-SEM diagram of nanorod WO₃. (a) Pure WO₃; (b) Pt-WO₃

图 4 为场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Zeiss Ultra plus, Germany) 图像, 其中图 4(a) 为水热法制备的纯 WO_3 , 可以看出样品呈现纳米棒状结构, 排列杂乱无序, 棒状尺寸大小不一, 直径约为 30~150 nm, 长度几百纳米至几微米不等。图 4(b) 为经过 315 °C 高温热处理后的 Pt-WO_3 , 可以看出, 总体仍然呈现纳米棒形貌, 长度有所缩短, 可能是 WO_3 颗粒经过研磨、高温脱水和超声清洗之后导致长度较长的纳米棒断裂。在纳米棒表面及周围分布着大小不一的小颗粒状物, 这是乙酰丙酮铂经过热处理后形成的单质金属铂, 可以观察到金属铂分布比较零散, 不是很均匀。

4 实验结果分析与讨论

氢气测试环境温度为 27 °C, 相对湿度为 86%, 将制备好的传感探头放入气室, 探头一端连接光栅解调仪 (Micro Optics OS-130, 解调频率为 1 kHz, 波长分辨率为 1 pm), 通过耦合器连接到电脑进行数据采集, 在空气中测试探头的氢气响应。图 5(a) 为所有样品随氢气浓度变化的响应曲线图, 所有样品都是在相同氢气浓度下测试。由于环境相对湿度较高, 达到 86%, 在气室通入氢气之后, 所有样品都延时 2~3 s 后才发生响应, 这是由较高的相对湿度

引起的。当探头放入较高的相对湿度环境中时, 大量的水分子吸附在薄膜表面, 在这一刻, 暂时阻碍了薄膜对氢气吸收及渗透, 但是氢气仍然快速地进入薄膜, 这要归功于纳米棒 Pt-WO_3 具有较大的比表面积和堆积产生的大量孔隙。Zhou 等^[11] 研究表明, 湿度对纳米片 Pt-WO_3 氢气传感性能的影响很小, 这与本文实验现象基本一致, 即氢气响应有数秒滞后, 但对灵敏度基本无影响。Yamaguchi 等^[12] 研究了温度与湿度对基于电导率原理的 Pt-WO_3 氢气传感器的影响, 研究表明, 随着相对湿度的增大, 传感器的氢气传感性能下降。这种湿度影响差异性原因可能在于氢气传感原理的不同。本文实验传感原理基于放热效应, 该反应使得薄膜周围 H_2O 蒸发而不进一步渗入薄膜内部从而影响到薄膜对氢的吸收。双螺旋样品 P-ss-1 在氢气体积分数为 0.72%、0.52%、0.2% 时, 波长漂移量分别为 40 pm、81 pm、104 pm。单螺旋样品 P-s-1 的漂移量分别为 33 pm、64 pm、72 pm。标准 FBG-1 样品的漂移量分别为 19 pm、38 pm、49 pm。图 5(a) 为重复性实验结果, 四次相同氢气体积分数下 (0.52%) 的循环响应曲线。三个样品的波长漂移变化量都稳定在 1~2 pm 范围内, 说明传感器具有较好的重复性。

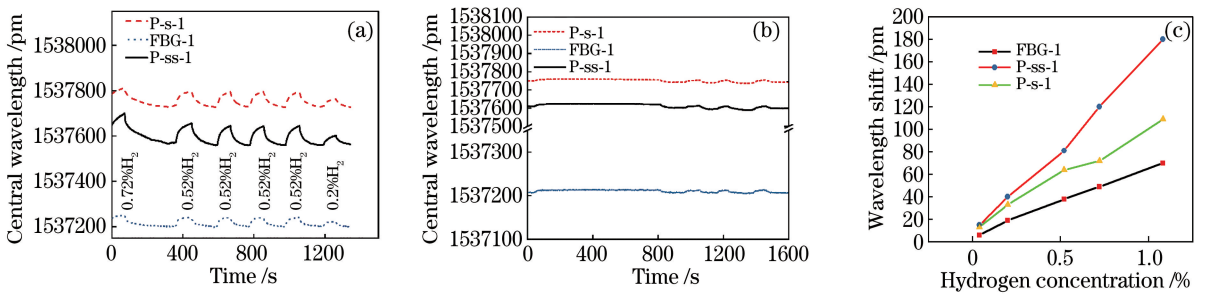


图 5 样品测试性能。(a) 样品响应曲线; (b) 样品低浓度响应; (c) 样品漂移量对比

Fig. 5 Performance of samples. (a) Sample response curve; (b) sample low concentration response; (c) comparison of sample drift

图 5(b) 为三个样品在氢气体积分数为 0.04% 时的循环响应曲线。样品 P-ss-1、P-s-1 和标准 FBG-1 的漂移量分别是 15 pm、13 pm、6 pm。由于氢气标定设备的限制, 最小标定的氢气体积分数为 0.04%, 但是在实验过程中, 当氢气体积分数低于 0.04% 时, 响应曲线仍然有变化, 因此不能具体测试到氢气响应极限浓度, 但是根据充入氢气体积可以估算氢气探头能够探测的氢气体积分数极限约为 0.02%。

图 5(c) 为三个样品在氢气体积分数 1% 以下的

漂移量对比, 很明显, 样品 P-ss-1 的灵敏度最大, 其次为样品 P-s-1, 最后是标准 FBG-1 样品。漂移量与氢气体积分数基本呈线性关系, 样品灵敏度按照所有测试点取平均值, 样品 FBG-1 灵敏度约为 $64 \text{ pm}/\% \text{H}_2$, P-ss-1 灵敏度约为 $157 \text{ pm}/\% \text{H}_2$, P-s-1 的灵敏度为 $89 \text{ pm}/\% \text{H}_2$ 。很明显, 双螺旋探头灵敏度约为标准 FBG 探头灵敏度的 2.5 倍。与标准 FBG 氢气传感探头相比, 微结构 FBG 传感探头的灵敏度能够增强, 主要原因体现在以下几个方面: 1) 由于微结构能够沉积更多的 Pt-WO_3 颗粒, 因此

吸收氢气后能够释放更多的热量;2)光纤的膨胀能够改变光栅的栅距,从而改变FBG的中心波长,由于光纤材质绝大部分是 SiO_2 ,它的膨胀系数很小(0.55×10^{-6}),通常忽略了光纤遇热膨胀对FBG中心波长的影响;3)加工后的微结构光纤具有更高的柔性,加上 WO_3 具有更高的膨胀系数,微结构光纤遇热后能够强化中心波长的漂移量。结合以上几点,镀Pt- WO_3 膜的微结构FBG光纤氢气传感探头的灵敏度能够大幅提高。相应地,双螺旋探头的氢气灵敏度高于单螺旋探头的灵敏度。

除了 WO_3 的形貌和结构外,Pt颗粒的分布也影响传感器的性能。 WO_3 与 H_2 反应的第一步是由Pt纳米粒子分解 H_2 ,然后氢原子可以与 WO_3 的吸附氧原子或晶格氧原子反应形成 H_2O 分子^[15],反应过程伴随着放热,放热使FBG周围的温度升高,从而使中心波长发生漂移。如果Pt颗粒能够均匀地涂覆在薄膜表面,则吸收的氢气均匀地覆盖整

个表面,因此接触面积将增加,导致更多的热量释放,促进FBG更大的漂移。在 WO_3 纳米棒的薄膜上,Pd粒子容易以小团簇形式分布^[6],Pt粒子的不均匀分布会影响氢气的吸收。

图6为三个样品单循环响应曲线,图6(a)为样品在1.08%氢气体积分数下测试的响应曲线。可以观察到整个循环分为两个阶段,快速上升阶段(I)和缓慢上升阶段(II),以标准FBG-1样品为例,当氢气充入气室之后,曲线从A点快速上升到B点,该阶段命名为“阶段I”,从横坐标可以看出,该阶段时间很短,约10s左右。然后从B点缓慢上升至C点,直至到达基本稳定,该阶段命名为“阶段II”,该阶段相对变化时间较长,约25s左右。样品P-s-1和P-ss-2的响应规律也基本相同。图6(b)为样品在0.2%氢气体积分数下测试的响应曲线。同样具有快速上升阶段和缓慢上升阶段,快速上升阶段的时间也约为7~10s,与氢气体积分数为1.08%的情况一致。

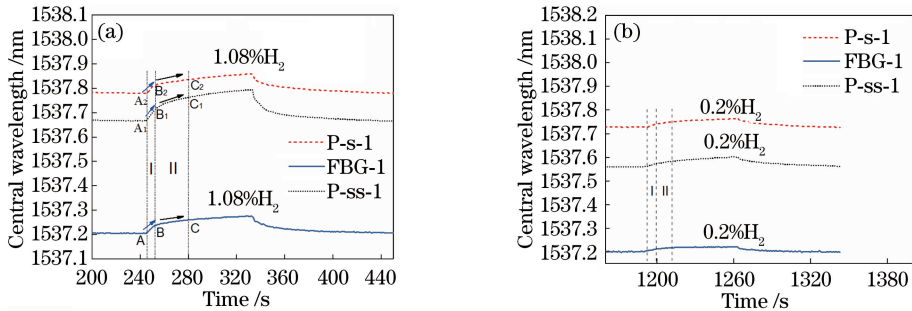


图6 所有样品单循环响应。(a)氢气体积分数为1.08%;(b)氢气体积分数为0.2%

Fig. 6 Single cycle hydrogen response for all samples. (a) H_2 concentration is 1.08%; (b) H_2 concentration is 0.2%

从图6可以看出,在经过第一阶段的上升之后,中心波长的漂移量基本达到总漂移量的80%以上,可见三个样品的响应时间还是非常快速的。如果定义传感器的响应时间为波长漂移量达到稳定值的90%,恢复时间为中心波长恢复到原始波长的90%,则所有探头的响应时间约为15~30s,恢复时间为10~180s。响应时间要优于Dai等^[5]制备的纳米片Pt- WO_3 光纤氢气传感器(响应时间为数分钟)。这和样品的棒状结构有关系,一维结构的纳米棒具有较高的比表面积,能够为氢原子提供更多的吸附点位,在Pt催化作用下更快地吸收氢原子并发生放热反应, WO_3 比表面积的增加、提高传感器响应速度与文献[6-7]的结论一致。Boudiba等^[6]报道了基于不同形貌的Pd- WO_3 的氢传感器,发现具有纳米棒形貌Pd- WO_3 的传感器的响应时间小于具有纳米片形貌 WO_3 的传感器。Wisitsoorat等^[8]报

道了基于气致变色原理的纳米棒Pd/ WO_3 氢气传感器,在氢气体积分数为1%时的响应时间为1min,但测试温度必须高于100℃。Luo等^[14]提出了镀铂 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线氢气传感器,在200℃下,传感器的响应时间约为1min。相比之下,本文制备的氢气探头在常温下,低于氢气体积分数为1%时,响应速度更快,传感器重复性好,而且可以检测0.02%~4%的氢气。

5 结 论

制备了镀纳米棒Pt- WO_3 螺旋微结构FBG及标准FBG氢气传感器。比较了微结构FBG氢气探头和标准FBG氢气探头氢气性能。双螺旋微结构FBG探头在测试低浓度氢气时具有明显的优势,相比标准FBG探头,纳米棒Pt- WO_3 双螺旋微结构探头的灵敏度提高了1.5倍。其次双螺旋微结构探头

灵敏度高于单螺旋微结构探头灵敏度。高相对湿度对探头只有数秒响应延迟的影响,基本不影响灵敏度和重复性等性能。所有样品具有快速的响应时间,在1%氢气体积分数时的响应时间为15~30 s,恢复时间为10~180 s;并且具有很好的重复性和稳定性。

参 考 文 献

- [1] Xiao J K, Song C W, Dong W, et al. Synthesis, characterization, and gas sensing properties of WO_3 nanoplates [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(5): 1241-1244.
肖井坤, 宋成文, 董伟, 等. WO_3 纳米片的制备、表征及气敏性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(5): 1241-1244.
- [2] Horprathum M, Srichaiyaperk T, Samransuksamer B, et al. Ultrasensitive hydrogen sensor based on Pt-decorated WO_3 nanorods prepared by glancing-angle dc magnetron sputtering[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(24): 22051-22060.
- [3] Jolly Bose R, Illyaskutty N, Tan K, et al. Hydrogen sensors based on Pt-loaded WO_3 sensing layers[J]. *EPL*, 2016, 114(6): 66002.
- [4] Caucheteur C, Debliquy M, Lahem D, et al. Hybrid fiber gratings coated with a catalytic sensitive layer for hydrogen sensing in air [J]. *Optics Express*, 2008, 16(21): 16854-16859.
- [5] Dai J X, Yang M H, Yang Z, et al. Performance of fiber Bragg grating hydrogen sensor coated with Pt-loaded WO_3 coating [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 190: 657-663.
- [6] Boudiba A, Zhang C, Umek P, et al. Sensitive and rapid hydrogen sensors based on Pd- WO_3 thick films with different morphologies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(5): 2565-2577.
- [7] Lee S, Lee W S, Lee J K, et al. Effects of annealing temperature on the H₂-sensing properties of Pd-decorated WO_3 nanorods [J]. *Applied Physics A*, 2018, 124(3): 743-749.
- [8] Wisitsoorat A, Ahmad M Z, Yaacob M H, et al. Optical H₂ sensing properties of vertically aligned Pd/ WO_3 nanorods thin films deposited via glancing angle rf magnetron sputtering [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 182: 795-801.
- [9] Tseung A C C, Chen K Y. Hydrogen spill-over effect on Pt/ WO_3 anode catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1997, 38(4): 439-443.
- [10] Ji T H, Hou S F, Du H Y, et al. Preparation and characterization of hexagonal WO_3 nanobelts [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 25(5): 818-822.
嵇天浩, 侯少凡, 杜海燕, 等. 六方相 WO_3 纳米带的制备与表征[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(5): 818-822.
- [11] Zhou X, Dai Y T, Karanja J M, et al. Microstructured FBG hydrogen sensor based on Pt-loaded WO_3 [J]. *Optics Express*, 2017, 25(8): 8777-8786.
- [12] Yamaguchi Y, Imamura S, Nishio K, et al. Influence of temperature and humidity on the electrical sensing of Pt/ WO_3 thin film hydrogen gas sensor[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2016, 124(6): 629-633.
- [13] Zhu L F, She J C, Luo J Y, et al. Self-heated hydrogen gas sensors based on Pt-coated $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanowire networks with high sensitivity, good selectivity and low power consumption[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 153(2): 354-360.
- [14] Luo J Y, Deng S Z, Tao Y T, et al. Evidence of localized water molecules and their role in the gaseochromic effect of WO_3 nanowire films [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(36): 15877-15881.