

2018-06-28

DFT Study of Water Assisted Hydrogen Dissociation on Gold Nanoparticles

Jia-li CHEN

Xia-guang ZHANG

De-yin WU

Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China,;
dywu@xmu.edu.cn

Zhong-qun TIAN

Recommended Citation

Jia-li CHEN, Xia-guang ZHANG, De-yin WU, Zhong-qun TIAN. DFT Study of Water Assisted Hydrogen Dissociation on Gold Nanoparticles[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(3): 199-206.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170918

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss3/1>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170918

Artical ID:1006-3471(2018)03-0199-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(3): 199-206

Http://electrochem.xmu.edu.cn

水助催化氢分子在金纳米粒子上 解离的理论研究

陈家丽, 张霞光, 吴德印*, 田中群

(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, 福建 厦门 361005)

摘要: 金纳米粒子(GNPs)对氢分子(H_2)的解离具有良好的催化活性. 本文研究了水分子对 GNPs 催化 H_2 解离的影响. 对于 H_2 在中性和带正电的金簇($Au_n^\delta, n = 3 \sim 5; \delta = 0, 1$)上的反应, 考虑当水簇($(H_2O)_m, m = 1, 2, 3, 7$)参与反应时 GNPs 催化 H_2 的解离过程的热力学和动力学. 研究表明, 水对 H_2 在 GNPs 上的解离有助催化的作用, 且水簇大小不同, 水助催化 H_2 在金簇上解离的机理也有所不同, 其由氢氢键的均裂解离转化为氧化解离. 对两种机理所得的产物, 作者计算了它们的 Raman 和 IR 光谱.

关键词: 金纳米粒子; 氢解离机理; 水助催化; Raman 光谱

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

氢能源是解决目前能源和环境问题的重要途径之一, 而氢在催化剂和电极表面的解离是其基本过程. 金被视为最惰性的金属之一^[1], 氢分子(H_2)在块体金表面只存在弱的物理吸附态^[2], 但在薄的金膜上 H_2 会发生化学吸附, 这种现象归因于金膜表面的活性位^[3]. 表面活性位也使金纳米粒子(GNPs)对 H_2 解离表现出特殊的催化活性^[4-6]. 如在 GNPs($d < 10$ nm)上研究 H_2 和氘气(D_2)的氢氘交换实验时, 有人发现在室温下 GNPs 催化 H_2 解离, 且 GNPs 的粒径越小, H_2 解离效率越高^[4].

在大量的理论和实验研究基础上, 人们对 GNPs 表面活性位已经有了一定的认识. H_2 在金的低指数单晶面吸附很弱^[2], 在这些晶面上 H_2 的解离是一个吸热过程^[1, 7-8], 活化能很高, 因此 GNPs 的活性位不是其表面的低指数晶面. Hvolbak 等发现在 GNPs 角位上的金原子数随 GNPs 粒径减小而增长, 这种变化趋势与 GNPs 催化 H_2 解离的速率随 GNPs 粒径减小而增长的趋势相同^[9]. Corma 等以 Au_{25} 簇为模型研究了 GNPs 催化 H_2 解离, 发现 H_2 在 Au_{25} 的角位上吸附作用最强, 其解离活化能垒也较低, 且解离产物稳定^[7]. 在研究金催化氢解

离的文献中, 前人常用小金簇来模拟 GNPs 表面的活性位^[10-17], 发现 H_2 在 Au_n ($n = 1 \sim 10$)簇的顶位上吸附强, 并且易解离^[10-11, 14, 17]. Cox 等人的实验也证明了这一点^[18]. 上述研究表明, GNPs 表面活性位是少数的金簇构成的^[10, 18-21].

然而, 环境因素如水对 GNPs 的催化活性的影响同样极为重要. 在潮湿空气中和电化学环境下, 人们已经注意到水分子对 GNPs 催化 H_2 解离有显著的影响^[5, 6, 22-25]. 在气固界面, 水分子和 H_2 都易于在 GNPs 表面的活性位上吸附^[25-27], 如来自红外光谱和质谱研究, 在 GNPs 上水会影响吸附 H_2 的解离^[25, 28]. 同样, 在液固界面, H_2 在 GNPs 电极上的电学性质与在块体金电极上的明显不同^[22-24]. Brust 等以吸附了 GNPs 的汞电极为工作电极, 发现在该电极上有一对可逆的氢氧化还原峰, 并且峰位置比 H_2 在块体金电极上的析出峰位置约提前 0.4 V. 这对提前的氢氧化还原峰被归因于 GNPs 表面活性位的催化活性^[23]. 据此, Brust 等人提出了 H_2 在 GNPs 上的电学过程是 Volmer-Heyrovsky 过程, 即氢氧化反应为解离氧化过程. 但遗憾的是, 目前仍缺乏考虑在 GNPs 上水分子参与的 H_2 解离反应

收稿日期: 2017-09-16, 修订日期: 2017-11-14 * 通讯作者, Tel: (86-592)2189023, E-mail: dywu@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21373172, No. 21533006, No. 21621091)、国家科技部(No. 2015CB932303)和固体物理化学国家重点实验室资助

机理的研究.

本文采用不同金簇模型作为 GNPs 表面的活性位,研究了水对 H_2 在 GNPs 上解离的影响.首先,作者通过 DFT 计算得到了在水参与下的 H_2 解离反应途径,确定其反应解离能和活化能.其次,考虑水存在时,通过电子结构和电荷量分析,研究了 H_2 在这些金簇上的解离机理,并对比了不同大小的水簇对 H_2 在金簇上解离的影响.最后,作者计算了解离态的 Raman 和红外(IR)光谱图,提出拉曼光谱表征氢解离产物的特征谱峰.

1 理论方法

在本文中作者将采用 Au_n ($n = 3 \sim 5$) 簇模拟 GNPs 表面活性位.这种选择主要是基于以下两点.其一, Gilb 等人从实验上和理论计算上得到相同的离子 Au_n^+ ($n = 3 \sim 5$) 的最稳定构型^[29].其二, H_2 在 Au_n ($n = 3 \sim 5$) 上解离活化能较低^[10-11, 17],且与实验所测 GNPs 催化氢解离能垒接近^[4].本文中所有构型优化均采用密度泛函理论(DFT)的杂化交换关联泛函 B3LYP^[30]进行计算.在 DFT 计算中,氢和氧采用了 Aug-cc-pVTZ 基组,而金采用双 ζ 赝势基组 LANL2DZ^[31-33].对于反应中计算反应路径所涉及的吸附态(AS)、过渡态(TS)和解离态(DS),作者均通过计算频率和内禀反应路径的方法进行了验证^[34].所有 DFT 计算均采用 Gaussian 09 完成^[35].文中计算的热力学量是在 298.15 K 和 1 atm 条件下得到的.如吉布斯自由能(G),它是先通过计算反应物、吸附态、过渡态和解离态的优化结构的电子能量,再加上零点能、热校正和熵校正后计算得到.对于文中的吸附能(ΔG_{ads})、活化能(ΔG_{act})和解离反应能(ΔG_d),均按照下列公式计算:

$$\Delta G_{ads} = G_{AS} - (G_{Au_n^\delta} + G_{H_2} + G_{(H_2O)_m}) \quad (1)$$

$$\Delta G_{act} = G_{TS} - G_{AS} \quad (2)$$

$$\Delta G_d = G_{DS} - G_{AS} \quad (3)$$

式中, G_{AS} 、 G_{TS} 和 G_{DS} 分别表示 H_2 解离路径上的吸附态、过渡态和解离态的吉布斯自由能.

2 结果与讨论

2.1 水催化 H_2 解离反应能和活化能

图 1 是作者计算的金簇 (Au_n^δ , $n = 3 \sim 5$; $\delta = 0, 1$) 和水簇结构.图 1A 为优化所得 Au_n^δ 最稳定构型^[29].图 1B 为水簇 $(H_2O)_m$ ($m = 1, 2, 3$ 和 7) 优化所得稳定构型.作者以不同的 $(H_2O)_m$ ($m = 1, 2, 3, 7$) 来模拟水量少和多时对氢解离的影响.其中, $m = 1$ 为一层水簇,其通过氧与吸附 H_2 作用; $m = 2$ 和 3 为两层水簇,第二层水分子分别通过氧与第一层水分子以氢键作用; $m = 7$ 为三层水簇,第三层水分子分别通过氢键与第二层水分子作用.虽然这些水簇不是最稳定构型,但它们可以保证第一层水分子的氧可以与 H_2 作用,形成有利解离的 Au-H-H-OH₂ 结构^[20].

为得到有水的情况下 H_2 的稳定吸附构型,作者首先采用 H_2 在 Au_n^δ 簇上最稳定的吸附构型^[10-11],然后用优化的 $(H_2O)_m$ 与 $H_2Au_n^\delta$ 作用.图 2 给出了优化所得的稳定构型.表 1 列出了 $(H_2O)_m$ 作用下 H_2 在 Au_n^δ 上的吸附能.从图 2 中可以看出,随着水簇增大, H_2 容易发生吸附解离,如在 $Au_3^+ H_2(H_2O)_2$ 、 $Au_n^+ H_2(H_2O)_3$ ($n = 3 \sim 5$) 和 $Au_n^\delta H_2(H_2O)_7$ ($n = 3 \sim 5$; $\delta = 0, 1$).从表 1 中可以看出,在同一金簇上吸附能基本随着水簇增大而增大,可见水的存在有利于 H_2 在金簇上的吸附.对比 $Au_n^\delta H_2(H_2O)_m$ 在 $\delta = 0$ 和 $\delta = 1$ 的情况下,带正电荷时 H_2 的吸附能增大,这与

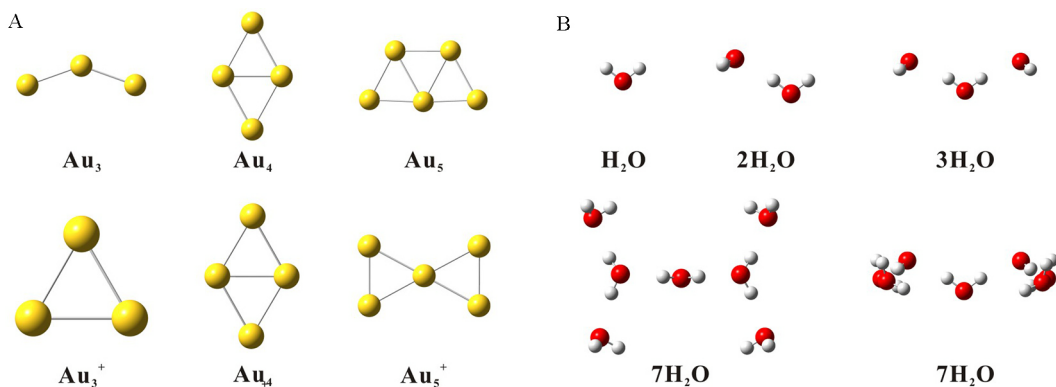


图 1 最稳定构型 A. Au_n^δ ($n = 3 \sim 5$; $\delta = 0, 1$); B. $(H_2O)_m$ ($m = 1, 2, 3$ 和 7)

Fig. 1 The most stable structures. (A) Au_n^δ ($n = 3 \sim 5$; $\delta = 0, 1$); (B) $(H_2O)_m$ ($m = 1, 2, 3, 7$)

表 1 在 $(\text{H}_2\text{O})_m(m=1,2,3,7)$ 作用下计算 H_2 在 $\text{Au}_n^\delta(n=3\sim 5;\delta=0,1)$ 上的吸附能 (ΔG_{ads})

Tab. 1 Adsorption energies (ΔG_{ads}) of H_2 on $\text{Au}_n^\delta(n=3\sim 5;\delta=0,1)$ with the existence of $(\text{H}_2\text{O})_m(m=1,2,3,7)$

Au_n^δ		$\Delta G_{\text{ads}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$			
δ	n	H_2O	$(\text{H}_2\text{O})_2$	$(\text{H}_2\text{O})_3$	$(\text{H}_2\text{O})_7$
0	3	4.16	2.65	2.72	-10.14
	4	1.00	0.07	-0.56	-23.34
	5	9.62	9.23	9.91	-2.00
1	3	-12.12	-18.68	-30.49	-50.02
	4	-7.58	-13.19	-27.22	-48.11
	5	-6.91	-8.34	-19.11	-47.80

无水条件下的情况一致^[10].

表 2 是在水作用下 H_2 在金簇上解离的活化能和反应能. 对于 $\text{Au}_n^+(n=3,5)$ 簇, 通过扫描反应路径发现吸附态经过一个能量逐渐上升的过程, 并直接到达稳定的解离态, 因此解离 H_2 所需要提供

的能量与相应的解离反应能在数值上相同. 对于 $\text{Au}_3^+\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Au}_n^+\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_3(n=3\sim 5)$ 和 $\text{Au}_n^\delta\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_7(n=3\sim 5,\delta=0,1)$ 体系, 因为在考虑水的情况下, H_2 吸附后均直接发生解离, 所以无活化能垒. 除 $\text{Au}_n + \text{H}_2\text{O}(n=3,5)$ 外, 有水存在时 H_2 在金簇上的解离活化能垒较低, 最高的活化能只有 $11.18 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 同时解离反应能为负值或略大于零的值. 综合考虑活化能和解离反应能的数值, 可以得出在水的存在下 H_2 在金簇上解离变得更容易.

图 3 对比了不同水簇作用下 H_2 在金簇上的活化能和解离反应能. 图 3A 和 C 是在中性金簇上 $(\text{H}_2\text{O})_m$ 助催化 H_2 解离的活化能和解离反应能的变化趋势. 除了在 Au_3 上随 m 值增大而活化能减小外, 其它两个簇均随 m 值增大而增大, 且在 $m=2$ 时出现一个能量转折点, 之后再依次减小. 在中性金簇上出现能量转折点与水对氢解离机理的影响有关. 图 3C 也表明在热力学上 Au_4 簇最有利于 H_2 解离, 其活化能较小. 图 3B 和 D 分别是带正电簇上活化能和解离反应能的变化. 随 m 值的增大, 氢解离反应的自由能显著减小, 表明在热力学上 H_2O

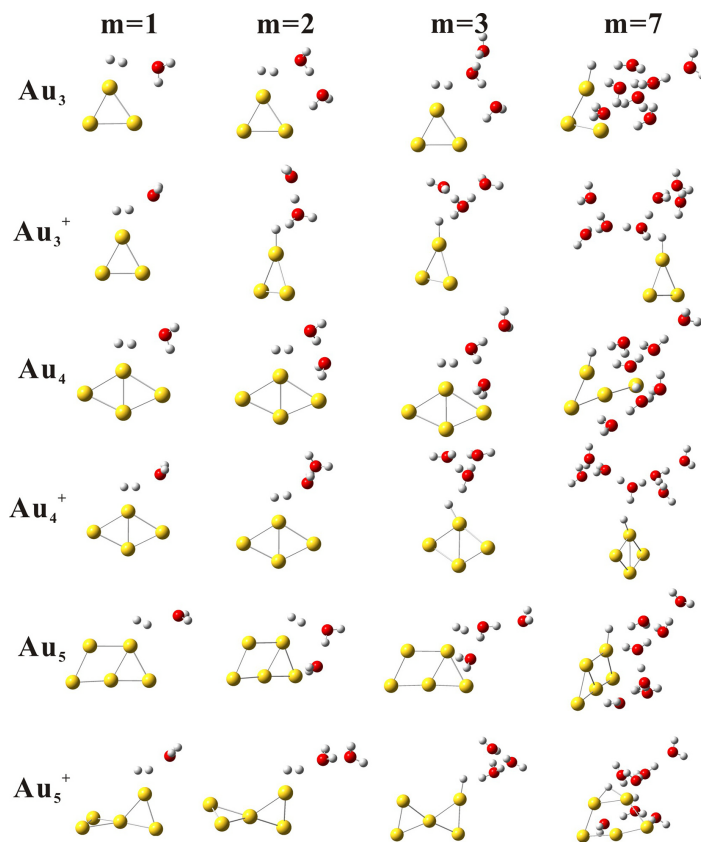


图 2 计算在 $(\text{H}_2\text{O})_m(m=1,2,3,7)$ 作用下 $\text{H}_2\text{Au}_n^\delta(n=3\sim 5;\delta=0,1)$ 的优化吸附结构

Fig. 2 The optimized adsorption structures of $\text{H}_2\text{Au}_n^\delta(n=3\sim 5;\delta=0,1)$ with water clusters of $(\text{H}_2\text{O})_m(m=1,2,3,7)$

表 2 理论计算(H₂O)_m(m = 1, 2, 3, 7)助催化 H₂ 在 Au_n^δ(n = 3 ~ 5; δ = 0, 1)上解离的活化能(ΔG_{act})和解离反应能(ΔG_d)
 Tab. 2 The activation energies (ΔG_{act}) and dissociation energies (ΔG_d) of (H₂O)_m (m = 1, 2, 3, 7) assisted H₂ dissociation on Au_n^δ (n = 3 ~ 5; δ = 0, 1)

Au _n ^δ		ΔG _{act} /(kcal·mol ⁻¹)				ΔG _d /(kcal·mol ⁻¹)			
δ	n	H ₂ O	(H ₂ O) ₂	(H ₂ O) ₃	(H ₂ O) ₇	H ₂ O	(H ₂ O) ₂	(H ₂ O) ₃	(H ₂ O) ₇
0	3	4.95	4.20	1.50		4.53	5.34	-3.01	-10.14
	4	3.45	5.37	3.12		0.43	3.47	-13.29	-23.34
	5	8.43	9.96	4.25		5.90	8.44	-2.79	-2.00
1	3	20.37	0.00			20.37	-18.68	-30.49	-50.02
	4	11.18	0.89			9.38	-0.87	-27.22	-48.11
	5	11.72	1.01			11.72	-0.38	-19.11	-47.80

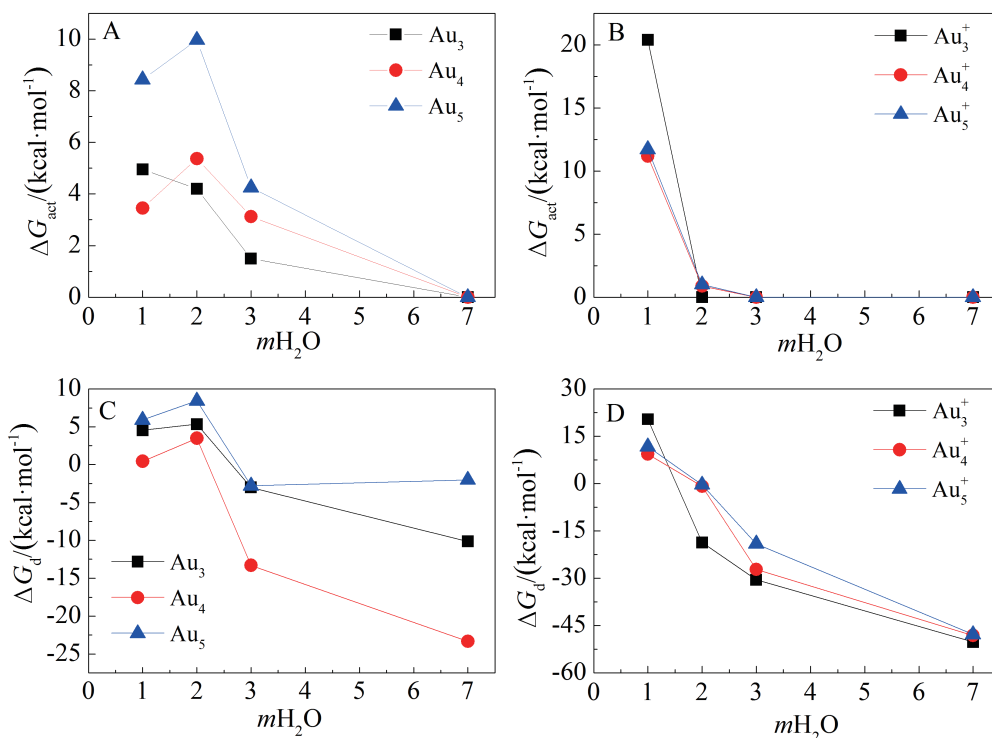


图 3 理论计算 H₂ 在 Au_n^δ(n = 3 ~ 5; δ = 0, 1)上解离的活化能(ΔG_{act})(A 和 B)和解离反应能(ΔG_d)(C 和 D)随水簇(H₂O)_m大小变化关系

Fig. 3 The relation of the activation energies (ΔG_{act}) (A and B) and dissociation reaction energies (ΔG_d) (C and D) to m for (H₂O)_m (m = 1, 2, 3, 7) assisted H₂ dissociation on Au_n^δ (n = 3 - 5; δ = 0, 1).

显著影响 H₂ 解离反应. 随 (H₂O)_m 簇增大其活化能迅速减小, 最后减小为零, 这表明水参与 H₂ 解离反应, 在动力学上极大地促进 H₂ 解离反应发生.

2.2 水助催化 H₂ 解离机理

上述计算结果表明水簇 (H₂O)_m 对 H₂ 在 Au_n^δ 上的解离有明显地助催化作用, 下面将进一步对 H₂ 的解离态进行 NBO 分析, 清楚 H₂ 解离反应的

机理. 在这里将研究体系分为两部分, 一部分是被水进攻的氢和水簇(片段 1), 简称为 F1; 另一部分为氢和金簇(片段 2), 简称为 F2. 作者计算了解离反应中两部分所带的电量的变化.

首先, 在中性体系 Au_nH₂(H₂O)(n = 3 ~ 5) 和 Au_nH₂(H₂O)₂(n = 4, 5) 中, F1 和 F2 所带的电量均小于 0.1 e, H₂ 的解离没有发生明显的电荷转移. 在图

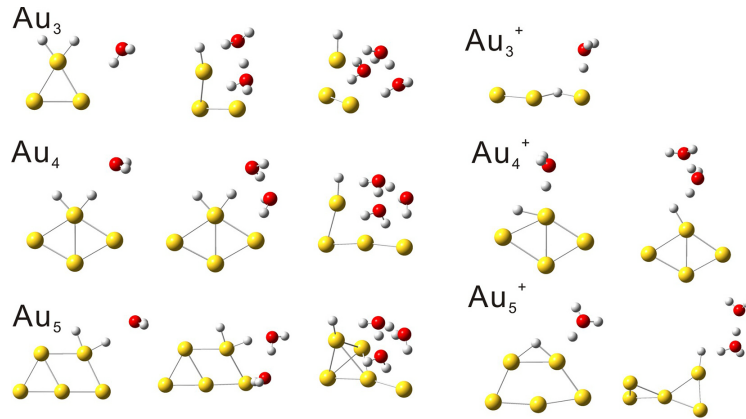


图 4 理论计算 $(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m = 1, 2, 3, 7$) 助催化 H_2 在 Au_n^δ ($n = 3 \sim 5; \delta = 0, 1$) 上的解离态结构

Fig. 4 The optimized structures of $(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m = 1, 2, 3, 7$) assisted H_2 dissociations on Au_n^δ ($n = 3 \sim 5; \delta = 0, 1$)

4 中, H_2 解离后生成的两个氢原子主要与金簇作用. 这表明在金簇上吸附 H_2 的解离是一个氢氢键的均裂过程, 其对应于电化学析氢反应的 Tafel 反应的逆过程. 在其它中性体系中, F1 带明显的正电荷, F2 带负电荷. 如图 4 和图 2 所示, H_2 解离后生成水合质子和一个吸附的氢原子, 所以 H_2 的解离过程就是一个氧化过程, 也就是 Heyrovsky 机理的逆过程, 这和实验建议的机理一致^[23].

其次, H_2 解离的活化能变化趋势与水簇的大小密切相关. 水的存在有利于氧化解离反应的发生, 而对于均裂过程, 增加水分子增大了解离反应的活化能. 例如, 在 Au_4 簇上, 当水簇从 1 个水分子增加到 2 个水分子时, 活化能从 $3.45 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 增加到 $5.37 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

最后, 在带正电的金簇上, F1 和 F2 都具有明显的电荷分布, 体系的正电荷偏向于从 F2 上转移到 F1 上. 表 3 表明正电荷主要布局在 F1 水合质

子部分. 因此, 在带正电荷的金簇上, 水助催化氢解离是一个氧化解离过程, 即析氢反应 Heyrovsky 机理的逆过程.

基于以上在中性和正电性的金簇上水助催化氢解离的分析, 可以得出, 增加水分子和体系所带正电荷量均有利于 H_2 发生氧化解离反应.

2.3 反应产物的 Raman 和 IR 光谱

图 5 是 H_2 在 Au_4 簇上均裂解离和氧化解离两种情况下反应产物的 Raman 光谱. 在 Au_4 上, 水以 H_2O 和 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 参与解离反应时, H_2 解离是均裂解离过程, 而以 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_7$ 参与反应时, H_2 解离是氧化解离过程. 在图 5 中, 它们解离产物的 Raman 光谱明显不同. 在 $\text{Au}_4\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{Au}_4\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2$ 体系中, 因为 H_2 解离后生成两个吸附的氢原子, 所以存在两个 Au-H 伸缩振动模 ($\nu_{\text{Au-H}}$), 它们之间有一定的耦合作用, 在图 5 中的 2000 cm^{-1} 左右出现一强一弱的两个 Au-H 伸缩振动峰. 同时, 这两个复

表 3 理论计算在解离态中 F1 和 F2 部分所带的 NBO 电荷

Tab. 3 The NBO charges of F1 and F2 parts at dissociation states

Au_n^δ		NBO charge for dissociation state							
		H_2O		$(\text{H}_2\text{O})_2$		$(\text{H}_2\text{O})_3$		$(\text{H}_2\text{O})_7$	
Δ	n	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2
0	3	0.039	-0.039	0.745	-0.745	0.783	-0.783	0.904	-0.904
	4	0.053	-0.053	0.112	-0.112	0.818	-0.818	0.905	-0.905
	5	0.037	-0.037	0.097	-0.097	0.826	-0.826	0.911	-0.911
1	3	0.656	0.344	0.671	0.329	0.891	0.109	0.964	0.036
	4	0.564	0.436	0.823	0.177	0.875	0.125	0.971	0.029
	5	0.657	0.343	0.769	0.231	0.869	0.131	0.960	0.040

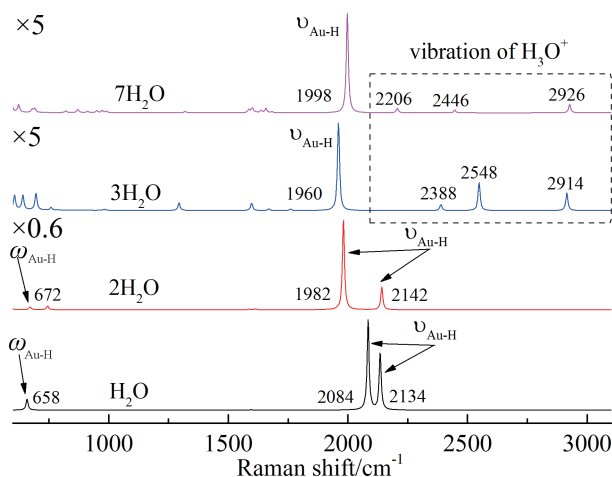


图 5 理论计算水以 $(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m = 1, 2, 3, 7$) 簇参与 H_2Au_4 解离态的 Raman 光谱

Fig. 5 Theoretically simulated Raman spectra of $(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m = 1, 2, 3, 7$) assisted H_2Au_4 dissociations

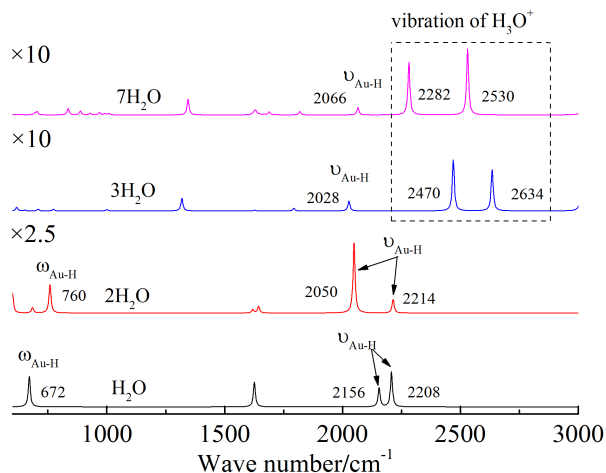


图 6 理论计算水以 $(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m = 1, 2, 3, 7$) 簇参与 H_2Au_4 解离态的 IR 光谱

Fig. 6 Theoretically simulated IR spectra of $(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m = 1, 2, 3, 7$) assisted H_2Au_4 dissociations

合物也分别在 658 和 672 cm^{-1} 各出现一个弱的特征拉曼谱峰, 对应于 Au-H 摇摆振动峰 ($\omega_{\text{Au-H}}$). 在 $\text{Au}_4\text{H}(\text{H}_2\text{O})_3$ 和 $\text{Au}_4\text{H}(\text{H}_2\text{O})_7$ 结构中, 因为 H_2 解离产物是一个吸附在金簇上的氢原子和一个水合质子, 所以仅出现一个较强的 $\nu_{\text{Au-H}}$ 伸缩振动峰, 它们分别在 1960 和 1998 cm^{-1} 处. 在更高波数处, 可以发现水合质子 Eigen 结构的 ν_{OH} 伸缩振动峰^[36], 其拉曼强度相对弱于 $\nu_{\text{Au-H}}$ 的强度, 这是不同于 $\text{Au}_4\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{Au}_4\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2$ 体系的. 上述的特征峰分析结果表明, 可以利用 Raman 光谱的特征谱峰来区分 H_2 均裂和氧化解离这两种不同过程.

图 6 是 H_2 在 Au_4 簇上均裂解离和氧化解离两种情况下反应产物的 IR 光谱. 从图中可以看出, 不同解离过程所得产物的 IR 光谱明显不同. 对于均裂解离过程, 即有 1 到 2 个水分子作用时, 存在两个 Au-H 伸缩振动模 ($\nu_{\text{Au-H}}$), 在图 6 中的 2000 cm^{-1} 左右出现一强一弱的两个 Au-H 伸缩振动峰. 同时, 在 672 和 760 cm^{-1} 各出现一个弱的特征红外谱峰, 对应于 Au-H 摇摆振动峰 ($\omega_{\text{Au-H}}$). 对于氧化解离过程, 即有 3 ~ 7 个水分子作用时, 在 2000 cm^{-1} 仅出现一个非常弱的 $\nu_{\text{Au-H}}$ 伸缩振动峰. 作者亦发现, 水合质子 Eigen 结构的 ν_{OH} 伸缩振动峰, 谱峰的红外强度较强. 上述的特征峰分析结果表明, IR 光谱也可以用来表征 H_2 均裂和氧化解离这两种不同过程.

3 结 论

通过簇模型在 Au_n^δ 模拟 GNPs 表面活性位, 作者研究了水助催化 H_2 在 GNPs 上的解离. 研究结果表明, 氢分子在小的金簇上解离活化能垒低, 能更好地模拟金纳米粒子的表面活性位. 在小的金簇上, 水分子的存在有利于 H_2 解离反应, 并且随水簇增大, 水会显著影响解离反应的热力学和动力学, 改变解离反应的机理, 作者计算的 $(\text{H}_2\text{O})_m$ 助催化 H_2 在 Au_n^δ 上的活化能和解离能支持以上结论. 同时, 作者发现 $(\text{H}_2\text{O})_m$ 水簇大小影响 H_2 在 Au_n^δ 上的解离机理. NBO 电荷布局分析表明, 水的参与导致 H_2 在金簇上偏向于氧化解离机理. 在中性体系 $\text{Au}_n\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})$ ($n = 3 \sim 5$) 和 $\text{Au}_n\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($n = 4, 5$) 中, H_2 的解离是一个氢氢键均裂的过程. 但当增加这些体系中水分子数时, H_2 解离转变成氧化解离过程. 在荷正电簇的体系中, 水参与导致 H_2 解离均属氧化解离过程. 均裂产物和氧化产物的 Raman 和 IR 光谱图均有各自的特征, 利用 Raman 和 IR 谱峰的特征, 人们可以从 Au-H 键和水合质子结构表征氢分子的解离过程.

参考文献(References):

[1] Hammer B, Norskov J K. Why gold is the noblest of all the metals[J]. Nature, 1995, 376(6537): 238-240.
 [2] Harris J, Andersson S, Holmberg C, et al. The interaction of H_2 with metal-surface[J]. Physica Scripta, 1986, T13: 155-160.

- [3] Stobinski L, Zommer L, Dus R. Molecular hydrogen interactions with discontinuous and continuous thin gold films [J]. *Applied Surface Science*, 1999, 141(3/4): 319-325.
- [4] Fujitani T, Nakamura I, Akita T, et al. Hydrogen dissociation by gold clusters[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(50): 9515-9518.
- [5] Mukherjee S, Libisch F, Large N, et al. Hot electrons do the impossible: Plasmon-induced dissociation of H₂ on Au [J]. *Nano Letter*, 2013, 13(1): 240-247.
- [6] Mukherjee S, Zhou L, Goodman A M, et al. Hot-electron-induced dissociation of H₂ on gold nanoparticles supported on SiO₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(1): 64-67.
- [7] Corma A, Boronat M, Gonzalez S, et al. On the activation of molecular hydrogen by gold: a theoretical approximation to the nature of potential active sites[J]. *Chemical Communications*, 2007, 32(32): 3371-3373.
- [8] Determan J J, Moncho S, Brothers E N, et al. Simulating periodic trends in the structure and catalytic activity of coinage metal nanoribbons [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2015, 115(24): 1718-1725.
- [9] Mavrikakis M, Stoltze P, Norskov J K. Making gold less noble[J]. *Catalysis Letters*, 2000, 64(2/4): 101-106.
- [10] Kang G J, Chen Z X, Li Z, et al. A theoretical study of the effects of the charge state and size of gold clusters on the adsorption and dissociation of H₂[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 130(3): 034701.
- [11] Zanchet A, Dorta-Urra A, Aguado A, et al. Understanding structure, size, and charge effects for the H₂ dissociation mechanism on planar gold clusters[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(1): 47-57.
- [12] Kuang X J, Wang X Q, Liu G B. A comparative study between all-electron scalar relativistic calculation and all-electron calculation on the adsorption of hydrogen molecule onto small gold clusters[J]. *Journal of Chemistry Sciences*, 2013, 125(2): 401-411.
- [13] Fang Z, Kuang X. Hydrogen molecule adsorption on Au_nPt ($n = 1-12$) clusters in comparison with corresponding pure Au _{$n+1$} ($n = 1-12$) clusters[J]. *Physica Status Solidi B*, 2014, 251(2): 446-454.
- [14] Dorta-Urra A, Zanchet A, Roncero O, et al. A comparative study of the Au + H₂, Au⁺ + H₂, and Au⁻ + H₂ systems: Potential energy surfaces and dynamics of reactive collisions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142(15): 154301.
- [15] Gao M, Lyalin A, Takagi M, et al. Reactivity of gold clusters in the regime of structural fluxionality[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(20): 11120-11130.
- [16] Ghebriel H W, Kshirsagar A. Adsorption of molecular hydrogen and hydrogen sulfide on Au clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(24): 244705.
- [17] Varganov S A, Olson R M, Gordon M S, et al. A study of the reactions of molecular hydrogen with small gold clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(11): 5169-5175.
- [18] Cox D M, Brickman R, Creegan K, et al. Gold clusters-reactions and deuterium uptake[J]. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 1991, 19(4): 353-355.
- [19] Lang S M, Bernhardt T M, Barnett R N, et al. Hydrogen-promoted oxygen activation by free gold cluster cations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(25): 8939-8951.
- [20] Sun K, Kohyama M, Tanaka S, et al. A study on the mechanism for H₂ dissociation on Au/TiO₂ catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(3): 1611-1617.
- [21] Buceta D, Blanco M C, Lopez-Quintela M A, et al. Critical size range of sub-nanometer Au clusters for the catalytic activity in the hydrogen oxidation reaction [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(7): D3113-D3115.
- [22] Santos E, Quaino P, Schmickler W. Theory of electrocatalysis: Hydrogen evolution and more[J]. *Physical Chemistry Chemistry Physics*, 2012, 14(32): 11224-11233.
- [23] Brust M, Gordillo G J. Electrocatalytic hydrogen redox chemistry on gold nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(7): 3318-3321.
- [24] Santos E, Hindelang P, Quaino P, et al. Hydrogen electrocatalysis on single crystals and on nanostructured electrodes[J]. *ChemPhysChem*, 2011, 12(12): 2274-2279.
- [25] Boccuzzi F, Chiorino A, Manzoli M, et al. FTIR study of the low-temperature water-gas shift reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 188(1): 176-185.
- [26] Jiang Y X, Li J F, Wu D Y, et al. Characterization of surface water on Au core Pt-group metal shell nanoparticles coated electrodes by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chemical Communications*, 2007, 44: 4608-4610.
- [27] Kuang X J, Wang X Q, Liu G B. All-electron scalar relativistic calculation of water molecule adsorption onto small gold clusters[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2011, 17(8): 2005-2016.
- [28] Sugawara K, Sobott F, Vakhtin A B. Reactions of gold

- cluster cations Au_n^+ ($n=1-12$) with H_2S and H_2 [J]. The Journal of Chemical Physics, 2003, 118(17): 7808-7816.
- [29] Gilb S, Weis P, Furche F, et al. Structures of small gold cluster cations (Au_n^+ , $n < 14$): Ion mobility measurements versus density functional calculations[J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 116(10): 4094-4101.
- [30] Becke A D. Density-functional thermochemistry.3. the role of exact exchange[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [31] Dunning T H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. 1. The atoms boron through neon and hydrogen[J]. The Journal of Chemical Physics, 1989, 90(2): 1007-1023.
- [32] Hay P J, Wadt W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms scandium to mercury[J]. The Journal of Chemical Physics, 1985, 82(1): 270-283.
- [33] Lee C T, Yang W T, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density[J]. Physical review B, 1988, 37(2): 785-789.
- [34] Fukui K. The path of chemical reactions - the IRC approach[J]. Accounts of Chemical Research, 1981, 14(12): 363-368.
- [35] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, revision D. 01[M]. Wallingford, CT; Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.
- [36] Pang R, Yu L J, Zhang M, et al. DFT study of hydrogen-bonding interaction, solvation effect, and electric-field effect on raman spectra of hydrated proton[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2016, 120(42): 8273-8284.

DFT Study of Water Assisted Hydrogen Dissociation on Gold Nanoparticles

CHEN Jia-li, ZHANG Xia-guang, WU De-yin*, TIAN Zhong-qun

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The gold nanoparticles (GNPs) show special activity toward hydrogen (H_2) dissociation, comparing with bulk gold. Such activity is significantly affected by the existence of water. To inspect the influence of water on GNPs catalyzed H_2 dissociation, we carried out density functional theory (DFT) calculations along the reaction paths for water clusters $(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m = 1, 2, 3, 7$) assisted H_2 dissociation on gold clusters (Au_n^δ , $n = 3 \sim 5$; $\delta = 0, 1$). Our calculated results show that water benefits to the H_2 dissociation. The dissociation mechanism varies with the size of water clusters, from the homolytic cleavage of the H-H bond to the oxidation dissociation mechanism on the small gold clusters. We also suggest that Raman and IR spectroscopies can be used to characterize the products of those two mechanisms.

Key words: gold nanoparticles; hydrogen dissociation; water assisted reaction; Raman spectroscopy