Vol.34, No.6 Dec. 2020

文章编号: 1001-3555(2020)06-0534-12

# $Au_{4}$ 团簇上甲酸分解反应机理的理论研究

张可欣,杨春晓,张艳琨,李粉吉,杨云汉,高 倩,吕振东,李相华,夏福婷\*,贾丽娟\* (云南民族大学化学与环境学院,云南省高校民族地区资源清洁转化重点实验室,云南昆明 650500)

**摘要:**采用密度泛函理论方法对 Au<sub>4</sub>团簇上甲酸分解反应的机理进行了研究,并考察了 Au<sub>4</sub>团簇的两个催化活性 位点.在路径 I 和路径 II 中,HCOOH 分解的产物是 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>.在路径 III 和路径 IV 中,HCOOH 分解的最终产物为 CO 和 H<sub>2</sub>O.此外,我们还研究了 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>和 CO、H<sub>2</sub>O 两种产物的相互转化,即路径 V和路径 VI.研究表明,路径 I 和路径 II 的活化自由能垒较低,即在 Au<sub>4</sub>团簇上 HCOOH 更易分解得到 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>,此外两种产物之间不容易转 化.进一步研究发现团簇的大小及 CeO<sub>2</sub>载体对 HCOOH 分解脱氢路径的活化自由能垒有一定的影响.

关键词: HCOOH 分解; 密度泛函理论; 反应机理; Au4团簇

中图分类号: 0643.12 文献标志码: A

甲酸分解可制备清洁能源,其中甲酸分解得到 的 H,可作为氢能源, CO 可作为燃料, 因此, 甲酸 在可持续的化学合成和可再生的能源储备方面具有 卓越的潜力<sup>[1-2]</sup>.催化分解法设备简单,操作方便, 已成为研究的热点<sup>[3-5]</sup>. Iglesia 等<sup>[6]</sup>和 Solymosi 课 题组<sup>[7-11]</sup>通过催化分解法对甲酸气相分解进行了深 入研究. 另外, Bellr 课题组<sup>[12-15]</sup>在不同的胺和磷配 体的条件下,对甲酸的液相分解进行了研究,结果 发现 RuBr, 的催化效果最佳. 近年来, 大量的理论 研究表明,由于金纳米团簇拥有大的比表面积和表 面曲率半径,且存在着大量的悬挂键,因此金纳米 团簇具有很好的催化活性<sup>[16]</sup>. Iglesia 课题组<sup>[17]</sup>发 现分散于 Al,O,及 CeO,等氧化物上的纳米金催化剂 具有很高的 HCOOH 脱氢反应活性,并提出甲酸气 相分解的两种可能机理. Sabatier 等<sup>[18]</sup>报道了 Pd、 Pt、Rh、Fe、Ni、Cu、Ag、Au 等众多单晶金属表面 或结构简单的模型催化体系上的甲酸气相或甲酸盐 催化分解行为,得出闻名的"火山型" Sabatier 原 理<sup>[19]</sup>. 此外, 毛华平课题组<sup>[20]</sup>研究了 Au<sub>n</sub>(n=2~ 9)团簇的几何结构和电子特性,计算结果表明当 Au,团簇中n为偶数时,结构最稳定.目前,甲酸分 解作为水-气转换(WGS)反应的关键步骤而备受关 注. 甲酸的分解路径有脱氢路径和脱水路径, 而对 于路径的选择也十分重要<sup>[21-22]</sup>,脱水路径产生的 CO可以导致燃料电池催化剂中毒,因此在燃料电 池中应该避免甲酸脱水反应的发生.此外,脱氢路 径所使用的催化剂均基于氧化物载体,由于实验条 件有限,无法直接利用分散型金催化剂来催化 HCOOH,所以实验中关于分散型金催化剂催化相 关反应的报道较少.由于Au<sub>n</sub>(n=2,3,4)团簇随着 n 的增加,化学活性逐渐提高,而Au<sub>4</sub>团簇的吸附作 用最强<sup>[23]</sup>;结合研究人员以前所提出的甲酸气相 分解的两种可能机理,通过密度泛函理论(DFT)的 方法对Au<sub>4</sub>催化剂催化甲酸分解反应的微观机理进 行了研究,并考虑了Au<sub>4</sub>团簇模型的两个活性位 点,以期为今后金催化甲酸分解反应的实验提供理 论基础.

## 1 计算模型和方法

采用密度泛函理论(DFT)<sup>[24-26]</sup>,对反应体系中 所有的反应物、过渡态、中间体和产物均使用 B3LYP 杂化泛函进行计算,对于 Au 原子,采用包 含相对论修正的 LANL2DZ 赝势基组,对于 C、H 和 O 原子使用 6-31++G(d, p)基组.以反应初始态(即 甲酸与 Au<sub>4</sub>)能量之和为零点,对各驻点的频率进 行计算,全实频的是稳定点,有唯一虚频的是过渡

收稿日期: 2020-07-07; 修回日期: 2020-09-14.

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金项目(2020Y0263); 国家自然科学基金(21966033, 51968075, 21567030) (Yunnan Provincial Department of Education (2020Y0263); The National Natural Science Foundation of China(21966033, 51968075, 21567030)).

**作者简介:**张可欣(1996-),女,硕士研究生.主要研究方向:催化反应的理论及实验研究(Zhang Ke-xin(1996-), female, Master degree candidate. Main research direction: theoretical and experimental research of catalytic reaction).

<sup>\*</sup> 通讯联系人, E-mail: xiafuting@163.com; 350927188@gq.com.

态. 通过内禀反应坐标(IRC)理论<sup>[27-28]</sup>对优化得到 的过渡态进行了极小能量途径计算,以确定过渡态 关联的反应物和产物. 为了获得更加精确的能量, 我们对总能量的零点能(ZPE)<sup>[29-30]</sup>、焓和吉布斯自 由能在温度为 25.15 ℃、压力为 0.1 MPa 时进行校 正. 其中反应复合物、过渡态、中间体、产物复合物 分别用 RC、TS、INT、PC 表示. 所有的计算都在 Gaussian03 程序包<sup>[31]</sup>中完成.

通过密度泛函理论方法对  $Au_4$ 团簇上 HCOOH 分解的反应机理进行研究,共设计了 6 条路径,路 径 I 和路径 II 是在  $Au_4$ 团簇的不同反应位点下 HCOOH 分解为  $CO_2$ 和  $H_2$ 的过程;路径 III 和路径 IV 是在  $Au_4$ 团簇的不同反应位点下 HCOOH 分解为 CO 和  $H_2O$  的过程;路径 V 和路径 VI 是  $CO_2$ 和  $H_2$ 两种 产物在  $Au_4$ 团簇的不同反应位点下进行的水煤气转 化(WGS)反应.

路径 I、II: HCOOH  $\xrightarrow{Au_4}$  CO<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub> 路径 II 和IV: HCOOH  $\xrightarrow{Au_4}$  CO + H<sub>2</sub>O 路径 V和VI: CO<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub> $\xrightarrow{Au_4}$  CO + H<sub>2</sub>O

### 2 结果与讨论

图 1 是 HCOOH、Au<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub> 单体在 B3LYP/6-31++ G(d, p)水平下优化的几何构型.在Au<sub>4</sub>团簇中, 3个



图 1 HCOOH、Au<sub>4</sub>和 H<sub>2</sub>在 B3LYP/LANL2DZ/6-31++G (d, p) 水平下优化的几何构型

Fig.1 The geometric configuration diagram optimized at the B3LYP/LANL2DZ/6-31 ++ G (d, p) level for HCOOH,

#### $Au_4$ and $H_2$

(The unit of bond length isnm)

Au 原子形成一个等边三角形,另外一个 Au 原子与 三角形的一个顶点上的 Au 原子相连,并在该三角 形平面内向外延伸.计算结果显示,HCOOH 中 C— H 键的键长为 0.1106 nm(实验值为 0.1097 nm), C—O(1)键的键长为 0.1200 nm(实验值为0.1343 nm), C—O(2)键的键长为 0.1354 nm(实验值为 0.1202 nm), O—H 键的键长为 0.0973 nm(实验值 为 0.0972 nm); H<sub>2</sub>中的 H—H 的键长为 0.0743 nm. 值得注意的是, 计算出的键长与先前报告的实验 值<sup>[32]</sup>基本一致.

#### 2.1 甲酸在 Au<sub>4</sub>团簇上分解生成 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>

HCOOH 分解为 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>反应路径分 3 步完成, RC1(HCOOH)→TS1-1→INT1-1(HCOO+H)→TS1-2 →INT1-2(CO<sub>2</sub>+2H)→TS1-3→PC1(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>). 对于 HCOOH 在 Au<sub>4</sub>团簇上发生的分解反应,我们首先探 讨了 HCOOH 分子在 B3LYP/6-31++G(d, p)水平下 在 Au(1)原子和 Au(4)原子上的分解反应.反应路径 I、II的各驻点的优化构型如图 2、图 3 所示.

反应路径 I 中, 以 HCOOH 和 Au<sub>4</sub>团簇作为反 应的初始态(RC1),吸附能为-10.71 kJ/mol,其中 Au(1)原子到 H(2)原子的距离是 0.2568 nm. 当 H (2)原子向 Au(1)原子逐渐靠近时, O(2)—H(2) 键断裂,得到过渡态 TS1-1. TS1-1 对应的唯一虚频 是-675.2 icm<sup>-1</sup>, 该虚频的振动模式对应着 H(2) 原 子转移到 Au(1) 原子上,同时 O(2)—H(2) 键断 裂,该过程 TS1-1 的自由能 全为 186.40 kJ/mol. 通 过对过渡态 TS1-1 进行内禀反应坐标(IRC)计算, 从而确定过渡态 TS1-1 是与反应复合物 RC1 和中 间体 INT1-1 相关联的. 当 H(1) 原子从 C 原子转移 到 Au(1) 原子上, 过渡态 TS1-2 的自由能垒为93.43 kJ/mol, 其唯一的虚频是-649.90 icm<sup>-1</sup>. 在过渡态 TS1-2中C原子与H(1)原子的距离为0.1572 nm, 翻越了过渡态 TS1-2, 第2个中间体 INT1-2 形成. 从TS1-2到 INT1-2 的过程中,由于 Au(1)—H(1) 键(0.1687 nm)形成, C-H(1)键断裂, 因此, 这个 步骤生成了 CO2 且从 Au4 团簇上脱落. 在 CO2 形成 后,利用 Au<sub>4</sub>团簇对两个 H 原子进行活化计算.当 H(1)和H(2)原子逐渐靠近时出现了过渡态 TS1-3, 其对应的唯一虚频是-490.8 icm<sup>-1</sup>, 自由能垒为 174.51 kJ/mol, 此虚频的振动模式显示 H(1) 和 H (2)原子间的距离在逐渐缩短. 通过过渡态 TS1-3, 最终达到产物 H<sub>2</sub>(PC1),产物对应着 H(1)—H(2) 键(即H<sub>2</sub>)的形成,同时Au(1)原子与两个H原子 相互作用均减弱.

路径II的分解路径与路径I的分解路径相似,但 与路径I不同的是,路径II反应位点由  $Au_4$ 团簇的 Au(1)原子变为 Au(4)原子, HCOOH 在  $Au_4$ 团簇上 的吸附能为-26.95 kJ/mol. 如图 3 所示, HCOOH



图 2 在 B3LYP/ LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下计算得到的路径 I 反应势能面图 Fig.2 Potential energy profile obtained at the B3LYP/ LANL2DZ/6-31 ++ G(d, p) level for the path I (The unit of bond length is nm, the unit of relative free energy is kJ/mol)



图 3 在 B3LYP/ LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下计算得到的路径 II 反应势能面图 Fig.3 Potential energy profile obtained at the B3LYP/ LANL2DZ/6-31 ++ G(d, p) level for the path II (The unit of bond length is nm, the unit of relative free energy is kJ/mol)

分子中的 H(2) 原子经过 TS2-1 转移到 Au<sub>4</sub>团簇形 成中间体 INT2-1,这一步需要克服 188.91 kJ/mol 的自由能垒并伴随着 90.54 kJ/mol 的能量释放. TS2-1 的唯一虚频为-309.2 icm<sup>-1</sup>,其振动模式对应 着 O(2)—H(2) 键的断裂和 Au(4)—H(2) 键的形 成.随后,对 INT2-1 进行优化,得到了它的构型异 构体 INT2-2. INT2-2 经过有唯一虚频 (-421.1 icm<sup>-1</sup>)的过渡态 TS2-2,克服了 125.48 kJ/mol 的自 由能垒,并释放出 83.55 kJ/mol 的能量.这一步对 应着 H(1) 从 C 原子转移到 Au(4) 原子上. 随后, CO<sub>2</sub>从 Au<sub>4</sub>团簇上脱附后得到中间体 INT2-4. 最后, H<sub>2</sub>生成释放 117.40 kJ/mol 的能量,过渡态 TS2-3 的唯一虚频是-549.6 icm<sup>-1</sup>,对应着 Au(1)—H(1) 键、Au(1)—H(2)键的断裂和 H(1)—H(2)键的 形成. H(1)—H(2)键在 INT2-4、TS2-3 和 PC2 中键 长分别为 0.2672、0.2265 和 0.0770 nm.

#### 2.2 甲酸在 Au₄团簇上分解生成 CO 和 H₂O

HCOOH分解反应势能面图如图4(路径Ⅲ)、



图 4 在 B3LYP/ LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下计算得到的路径Ⅲ反应势能面图 Fig.4 Potential energy profile obtained at the B3LYP/ LANL2DZ/6-31 ++ G (d, p) level for the path Ⅲ (The unit of bond length is nm, the unit of relative free energy is kJ/mol)

图 5(路径 IV)所示,其中包含反应物、中间体、过 渡态以及产物的构型. HCOOH 分解为 CO 和 H<sub>2</sub>O 的反应分为两步,路径 III 的反应路线为 RC3→TS3-1→INT3-1→TS3-2→PC3,路径 IV 的反应路线为 RC4→TS4-1→INT4-1→INT4-2→TS4-2→PC4.

在路径Ⅲ中, HCOOH 在 Au<sub>4</sub>团簇上的吸附能 为-35.15 kJ/mol. 首先, H(1)原子经过 TS3-1 从 C 原子上转移到 O(1)原子上得到中间体 INT3-1. TS3-1 的唯一虚频为-1910.3 icm<sup>-1</sup>, 其振动模式对 应着 C—H(1)键的断裂和 O(1)—H(1)键的形成. O(1)—H(1)键的键长为 0.0969 nm,这一步需要克 服 304.14 kJ/mol 的自由能垒并且释放 233.51 kJ/ mol 的能量. C 原与 H(1)原子之间的距离在 RC3、 TS3-1 和 INT3-1 中分别为 0.1102、0.1263 和 0.1866 nm. 接着,H(1)原子从 O(1)原子向 O(2)原子转 移,经过过渡态 TS3-2 形成最终产物 PC3. TS3-2 对 应的唯一虚频为-1763.3 icm<sup>-1</sup>,其振动模式对应着 H(1)原子逐步从O(1)原子向O(2)原子转移同时



图 5 在 B3LYP/ LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下计算得到的路径W反应势能面图 Fig.5 Potential energy profile obtained at the B3LYP/ LANL2DZ/6-31 ++ G (d, p) level for the path W (The unit of bond length is nm, the unit of relative free energy is kJ/mol)

C—O(2)键断裂. TS3-2 到 PC3 的过程中, H(1)原 子与 O(2)原子的间隔从 0.1225 缩短至 0.0968 nm; 对应着 O(2)—H(1)键的形成;最终形成了 CO 和 H<sub>2</sub>O. Au(1)-C—O(1)的键角大小从 150.1°增大为 175.8°.

在路径IV中, Au(4)原子为反应位点,其初始 态的吸附能为-103.68 kJ/mol.首先,反应的初始态 RC4 只需要越过 307.69 kJ/mol 的势垒就能将 C—H (1)键中的 H(1)原子转移到中间体 INT4-1 中. 根 据振动模式的分析发现其虚频(-1896.0 icm<sup>-1</sup>)对 应着 C—H(1)键的断裂和 O(1)—H(1)键的形成, C原子与 H(1)原子之间的距离伸长至 0.1898 nm, O(1)—H(1)键的键长为 0.0969 nm.随后,中间体 INT4-1 重排需要放热 126.98 kJ/mol 形成更稳定的 INT4-2. 接着,中间体 INT4-2 克服 203.59 kJ/mol 势 垒经过 TS4-2(虚频为-1754.7 icm<sup>-1</sup>)得到最终产物 PC4(CO+H<sub>2</sub>O),并释放 249.99 kJ/mol 能量.TS4-2 的振动模式对应着 H(1)原子逐渐从 O(1)原子向 O(2)原子靠近,同时 C—O(2)键断裂.O(2)原子 与 H(1)从 0.2102 缩短至 0.0974 nm,这表明 O (2)—H(1)键形成.

### 2.3 CO2和 H2在 Au4团簇上不同位点的相互转换

由图 6、图 7 为  $CO_2$ 和  $H_2$ 在  $Au_4$ 团簇中两个不同反应位点上转化为 CO 和  $H_2O$  的过程(Au(1)原 子和 Au(4)原子).路径 V 的反应路线为 RC5 ( $CO_2+H_2$ )→TS5→PC5( $CO+H_2O$ ),路径 V 的反应路线为 RC6( $CO_2+H_2$ )→TS6→PC6( $CO+H_2O$ ).

在反应的初始态 RC5 中,  $CO_2 和 H_2 在 Au_4 团簇$ 上的吸附能为-50.21 kJ/mol, H(1)、H(2)到O(2) 原子之间的距离分别为 0.3361、3.203 nm. 为了形 成 CO 和 H<sub>2</sub>O, C—O(2)键必须断裂,同时 O(2)— H(1)键和 O(2)—H(2)键形成. 这一过程历经了过 渡态 TS5, TS5 的唯一虚频为-434.0 icm<sup>-1</sup>,此振动 模式对应着 O(2)—H(1)键和 O(2)—H(2)键的形 成,以及 CO<sub>2</sub>键的断裂. 此过程克服了 423.42 kJ/ mol 的自由能垒,并放热 460.28 kJ/mol 得到最终产



图 6 在 B3LYP/ LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下计算得到的路径 V 反应势能面图 Fig.6 Potential energy profile obtained at the B3LYP/ LANL2DZ/6-31 ++ G (d, p) level for the path V (The unit of bond length is nm, the unit of relative free energy is kJ/mol)



图 7 在 B3LYP/ LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下计算得到的路径 II反应势能面图 Fig.7 Potential energy profile obtained at the B3LYP/ LANL2DZ/6-31 ++ G (d, p) level for the path VI (The unit of bond length is nm, the unit of relative free energy is kJ/mol)

物 PC5(CO 和 H<sub>2</sub>O).

在路径 VI 中,首先,经过优化得到反应初始态,其吸附能为-70.88 kJ/mol.为了使 H(1)和 H (2)能够顺利地转移到 O(1)上,二者必须均向 O (1)原子靠近.因此,RC6 中的 O(2)原子经过 TS6 转移,形成最终产物 PC6,这一步需要克服 461.24 kJ/mol 的能垒并伴随着 540.45 kJ/mol 能量的释放. TS6 唯一虚频(-429.4 icm<sup>-1</sup>)的振动模式清楚地显示了 H(1)原子和 H(2)原子向 O(1)迁移的过程. H(1)原子和 O(1)原子之间的距离由 0.2966 缩短至 0.0971 nm, H(2)原子到 O(1)原子之间的距离由 0.3104 缩短为 0.0967 nm, 这表明 O(1)—H(1) 键及 O(1)—H(2)键的形成.

#### 2.4 能量分析

表1为路径I、II、III、II、IV、V和VI在B3LYP/ 6-31++G(d, p)水平下得到的相对于初始态的反应 物各驻点能量表(单位:kJ/mol).其中电子能量表 示为 $\Delta$ Ee,零点振动能表示为 $\Delta$ E<sub>0</sub>,转动能表示为

表1 在 B3LYP/ LANL2DZ/6-31++G(d, p) 水平下得到的路径 I ~ VI的各驻点在气相中分离反应物的相对能量

Table 1 Relative energies (in kJ/mol) with respect to the separate reactants for the path I ~ VI in the gas phase

at the B3LYP/ LANL2DZ/6 - 31++G (d, p) level							
Unit: (kJ/mol)	$\Delta E_{e}$	$T \triangle S_{TRV}$	$\triangle E_0$	$\triangle E_{\rm trv}$	$\triangle H$	$\triangle G$	$\triangle G^{\neq}$
RC1	-54.52	-39.33	-52.05	-78.56	-50.04	-10.71	
TS1-1	146.61	-43.55	131.00	134.64	132.13	175.69	186.40
INT1-1	-14.60	-44.52	-24.81	-21.46	-23.93	20.59	
TS1-2	60.75	-45.98	36.57	10.04	5.06	82.72	93.43
INT1-2	-65.90	-44.98	-86.40	-82.42	-84.89	-39.92	
TS1-3	138.37	-30.84	138.32	135.39	132.93	163.80	174.51
PC1	-48.66	-23.22	-40.92	-41.13	-43.60	-20.38	
RC2	-77.40	-44.39	-72.30	-68.83	-71.30	-26.95	
TS2-1	125.65	-47.78	114.47	116.65	114.18	161.96	188.91
INT2-1	26.11	-46.02	25.06	27.87	25.40	71.42	
INT2-2	28.24	-46.36	26.48	29.33	26.86	73.22	
TS2-2	62.55	-50.84	48.99	50.17	47.70	98.53	125.48
INT2-3	-17.32	-43.56	-29.79	-26.11	-28.58	14.98	
INT2-4	2.05	-36.82	17.49	12.76	10.29	47.11	
TS2-3	78.74	-34.77	76.90	73.14	70.67	105.44	132.38
PC2	-48.40	-30.88	-38.91	-40.38	-42.89	-11.97	
RC3	-84.27	-45.77	-104.39	-75.31	-77.82	-35.15	
TS3-1	238.24	-49.08	225.98	230.71	228.24	268.99	304.14
INT3-1	-14.43	-30.92	-6.82	-4.23	-6.74	35.48	
TS3-2	151.37	-43.05	140.21	142.97	140.50	183.55	218.70
PC3	-102.42	-34.64	-106.99	-99.12	-101.59	-66.94	
RC4	-160.00	-45.77	-155.39	-153.30	-155.77	-103.68	
TS4-1	165.98	-49.08	153.30	156.15	153.68	204.01	307.69
INT4-1	23.22	-48.37	37.03	29.37	26.90	76.53	
INT4-2	-107.49	-48.66	-98.16	-96.44	-98.91	-50.46	
TS4-2	61.84	-47.15	53.22	55.27	52.80	99.91	203.59
PC4	-77.40	-33.18	-187.65	-180.79	-183.26	-150.08	
RC5	125.65	-30.92	-86.69	-78.66	-81.13	-50.21	
TS5	26.108	-39.92	332.00	337.11	334.64	374.55	424.76
PC5	28.24	-40.04	-129.45	-123.30	-125.77	-85.73	
RC6	62.55	-36.65	-111.59	-105.02	-107.49	-70.88	
TS6	-17.32	-40.92	305.14	310.08	320.16	390.37	461.24
PC6	2.05	-33.18	-187.65	-180.79	-183.26	-150.08	

 $△E_{TRV}$ , 焓变表示为△H, 吉布斯自由能表示为 △G, 自由能垒表示为 $△G^{\neq}$ .

在路径 I 中,反应物 RC1 的△G 是-10.71 kJ/ mol, TS1-1的△G是 175.69 kJ/mol, 故第一步的自 由能垒△G<sup>≠</sup>是 186.40 kJ/mol. 之后的两个过渡态 TS1-2 和 TS1-3 的△G 分别是 82.71 和 163.80 kJ/ mol. 二者与 RC1 的△G 之差可得第二步和第三步 的自由能垒△G<sup>≠</sup>,分别是 93.43 和 174.51 kJ/mol. 比较发现, 第一步和第三步的△G<sup>≠</sup>都较高, 其中第 一步的活化自由能垒△G<sup>≠</sup>(186.40 kJ/mol)是最高 的,因此第一步为速度控制步骤.在路径Ⅱ中,三 步的活化自由能全△G<sup>≠</sup>分别为 188.91、125.48 和 132.38 kJ/mol. 可以看出, 第一步具有最高的活化 自由能垒△G<sup>≠</sup>(188.91 kJ/mol). 路径Ⅱ与路径Ⅰ比 较发现, 两条路径的速控步的活化自由能 $A riangle G^{\neq}$ 差别不大,因此催化剂无论是处于三角形外的 Au (1)原子上还是处于三角形端点的 Au4 原子上,其 反应活性差别不大. 在路径 Ⅲ中, RC3 的 △G 是 -35.15 kJ/mol, TS3-1 的△G 是 268.99 kJ/mol, 因 此第一步的自由能全△G<sup>≠</sup>是 304.14 kJ/mol. 其中, 唯一的中间体 INT3-1 比 RC3 的能量高, 其△G 为 35.48 kJ/mol,因此该中间体不是很稳定.在第二步 中, TS3-2的△G是183.55 kJ/mol, 该步骤的△G<sup>≠</sup> 是 218.70 kJ/mol. 可见第一步是路径Ⅲ的速度控制 步骤. 所以路径 Ⅲ的活化自由能全△G<sup>≠</sup>为 304.14 kJ/mol. 路径Ⅲ中 PC3 的△G 为-66.94 kJ/mol, 说 明该 PC3 比较稳定. 路径  $\mathbb{N}$  中两步的 $\Delta G^{\neq}$ 分别为 307.69 和 203.59 kJ/mol. 即第一步的自由能垒更 高,所以第一步为速度控制步骤. INT4-2 与 PC4 都 是比较稳定的驻点. 路径Ⅳ与路径Ⅲ比较发现, 两 条路径的速控步的活化自由能垒 $\Delta G^{*}$ 差别不大, 因此催化剂无论是处于三角形外的 Au(1) 原子上 还是处于三角形端点的 Au(4) 原子上, 其反应活性 差别不大.此外,路径Ⅲ、Ⅳ的活化自由能垒比路 径Ⅰ、Ⅱ高,所以在 Au₄团簇催化下, HCOOH 更易 分解得到 CO,和 H,. 刘雪云课题组<sup>[33]</sup>研究发现, 无 催化剂作用下 HCOOH 的脱氢反应和脱水反应的速 控反应活化能分别为 353.15、335.02 kJ/mol, 而在 Au,团簇上 HCOOH 的脱氢路径和脱水路径能垒均 大大降低,分别为186.40、188.91 kJ/mol. 这一结论 与实验研究<sup>[34]</sup>所表明的金催化剂对甲酸分解反应 具有较好的催化作用,且对产生 CO,和 H,效果更明

显的实验事实相符. 在路径 V 中, RC5 的 △G 是 -50.21 kJ/mol, PC5 的吉布斯自由能 △G 是-85.73 kJ/mol.此路径的 △G<sup>\*</sup>为 424.76 kJ/mol,说明在两 种产物相互转化的过程中需要克服较高的能垒,因 此不容易发生. 在路径 VI 中, RC6 的 △G 为-70.88 kJ/mol, PC6 的 △G 为-150.08 kJ/mol,该路径的 △G<sup>\*</sup>为 461.24 kJ/mol,说明在两种产物相互转化 过程中需要克服较高的能垒,因此也不容易发生. 比较发现,路径 VI 的活化自由能垒 △G<sup>\*</sup>比路径 V 的高约 40.18 kJ/mol,因此对于两种产物的转化, 催化剂处于三角形外的 Au(1)原子上比处于三角 形端点的 Au(4)原子上反应活性稍高.

### 2.5 Au<sub>2</sub>、Au<sub>4</sub>和 Au<sub>6</sub>对 HCOOH 分解脱氢路径影响

为了研究 Au 团簇大小对 HCOOH 分解反应机 理和活化能垒的影响,我们进一步研究了 HCOOH 在 Au<sub>2</sub>团簇(图 8)和 Au<sub>6</sub>团簇(图 9)上的分解脱氢 路径. 由图 8、图 9 可见, HCOOH 分解为  $CO_2 \pi H_2$ 的反应路径与在 Au4 团簇上的路径类似. 由表 2 可 知,初始态 RC7 和初始态 RC8 的吸附能分别为 -68.47、-31.73 kJ/mol. 在 Au<sub>2</sub>、Au<sub>4</sub>和 Au<sub>6</sub>催化剂 作用下, HCOOH 分解脱氢第一步的△G<sup>≠</sup>分别为 222.45、186.4、237.95 kJ/mol, 第二步的△G<sup>≠</sup>分别 为147.3、93.43、162.43 kJ/mol, 第三步的△G<sup>≠</sup>分 别为197.65、174.51、231.83 kJ/mol. 可见与 Au<sub>4</sub>团 簇一致,在Au,、Au。团簇上甲酸分解脱氢路径中第 一步的自由能垒最高,分别为 222.45 和 237.95 kJ/ mol,故第一步为速度控制步骤.无催化剂作用下 HCOOH 脱氢反应的活化自由能垒为 353.15 kJ/ mol, 而在 Au<sub>2</sub>团簇、Au<sub>4</sub>团簇和 Au<sub>6</sub>团簇上 HCOOH 脱氢路径的能垒大大降低,其活化自由能垒分别为 222.45、186.40 和 237.95 kJ/mol. 相比较而言, Au 团簇上 HCOOH 的脱氢路径活化自由能垒降得最 多. 由此可见, 团簇的大小对甲酸分解反应能垒有 一定的影响.

### 2.6 CeO2载体上 Au2和 Au4对 HCOOH 的影响

Iglesia 课题组<sup>[17]</sup>发现分散于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及 CeO<sub>2</sub>等 氧化物上的纳米金催化剂具有很高的 HCOOH 脱氢 反应活性.为了对比考察真空状态下 Au 团簇和氧 化物基底上 Au 团簇的原子结构、电子结构及其对 HCOOH 的催化活性和作用机理的影响,我们研究 了载体 CeO<sub>2</sub>上 Au<sub>2</sub>、Au<sub>4</sub>团簇对 HCOOH 分解脱氢 路径第一步的影响.图10为Au<sub>2</sub>和Au<sub>4</sub>团簇负载到



图 8 在 B3LYP/ LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下计算得到的 Au<sub>2</sub>团簇反应势能面图 Fig.8 Potential energy profile obtained at the B3LYP/ LANL2DZ/6-31 ++ G(d, p) level for the Au<sub>2</sub> cluster (The unit of relative free energy is kJ/mol)



图 9 在 B3LYP/ LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下计算得到的 Au<sub>6</sub>团簇反应势能面图 Fig.9 Potential energy profile obtained at the B3LYP/ LANL2DZ/6-31 ++ G (d, p) level for the Au<sub>6</sub> cluster (The unit of relative free energy is kJ/mol)

#### Table 2 The energy barrier of HCOOH decomposed dehydrogenation path under the action of $Au_2 \ Au_4$ and $Au_6$ clusters $\Delta G_1^{\neq} / (kJ \cdot mol^{-1})$ $\Delta G_2^{\neq} / (kJ \cdot mol^{-1})$ $\Delta G_3^{\neq}/(kJ \cdot mol^{-1})$ Species $Au_2$ 222.45 147.30 197.65 186.40 93.43 174.51 $Au_4$ 237.95 231.83 Au<sub>6</sub> 162.43





图 10 在 B3LYP/ LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下计算得到的 Au<sub>2</sub>和 Au<sub>4</sub>团簇 负载到 CeO<sub>2</sub>上 HCOOH 脱氢反应第一步的过渡态构型

Fig.10 The transition state configuration obtained at the B3LYP/ LANL2DZ/6-31 ++ G (d, p) level for  $Au_2$  and  $Au_4$  clusters loading on the CeO<sub>2</sub> in the first step of HCOOH dehydrogenation

CeO<sub>2</sub>载体上 HCOOH 脱氢反应第一步的过渡态. 计 算结果表明,以 CeO<sub>2</sub>为载体的 Au<sub>2</sub>和 Au<sub>4</sub>团簇上 HCOOH 分解脱氢路径第一步的自由能垒分别为 164.14 和 251.88 kJ/mol,而真空状态下的 Au<sub>2</sub>、Au<sub>4</sub> 团簇上该步骤的自由能垒分别为 222.45 和 186.40 kJ/mol. 由此可见,氧化物载体对 HCOOH 分解脱氢 能垒的影响不可忽略.

### 3 结论

采用密度泛函理论,对 Au<sub>4</sub>团簇 Au(1)与 Au(4)原子活性位点附近甲酸发生分解反应的4条 反应路径的反应机理以及甲酸分解的两种产物在 Au(1)原子和 Au(4)原子附近的相互转化机理进行 了理论研究.计算表明 HCOOH 与 Au<sub>4</sub>团簇上的 Au (1)原子进行反应生成 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>时,路径 I 克服的 能垒相对较低;与 Au<sub>4</sub>团簇上的 Au(1)原子反应分 解为 CO 和 H<sub>2</sub>O 时,路径 Ⅲ需要克服的能垒较低. 此外,路径 I、Ⅱ的活化自由能垒比路径 Ⅲ、Ⅳ高, 说明在 Au<sub>4</sub>团簇催化下,HCOOH 更易分解得到 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>. 而两种产物相互转化时,均需要很高的能垒 才能发生.此外,Au 团簇大小和氧化物载体对 HCOOH 分解反应活化自由能垒均有一定的影响.

#### 参考文献:

[1] Lyu X, Sun G, Zhou Y, et al. Palladium-catalyzed car-

bonylative sonogashira cross-coupling for the synthesis of alkynones with formic acid as the CO source[J]. *Monatsh Chem*, 2019, **150**(12): 309–315.

- [2] Liu H, Liu X, Yang W, et al. Photocatalytic dehydrogenation of formic acid promoted by a superior PdAg@ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Mott-Schottky heterojunction[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(5): 2022-2026.
- [3] Guo Yu-nan(郭宇楠), Zhang Xiao-juan(张晓娟), Zhao Yun(赵云), et al. Research progress on treatment technology of formic acid wastewater(甲酸废水处理技术 研究进展)[J]. Guangzhou Chem Indus (广州化工), 2017, 45(14): 25-27.
- [4] Yu Jie(余杰), Chen Ding-kai(陈定凯), Lu Ji-chang (陆继长), et al. Treatment methods and reaction processes of volatile organic pollutants methyl mercaptan (挥发 性有机污染物甲硫醇治理方法及反应过程研究进展)
  [J]. Environ Chem (环境化学), 2017, 36(12): 2616-2626.
- [5] Zhou Min(周敏), He Bing-yu(何柄谕), Cai Xiao-wei (蔡晓威), et al. Study on preparation and properties of Au/TiO<sub>2</sub> ozone decomposition catalyst(关于 Au/TiO<sub>2</sub>臭氧分解催化剂的制备与性能研究)[J]. Chem Enterp Manage (化工管理), 2015, 2015(3): 70-71.
- [6] Iglesia E, Boudart M. Decomposition of formic acid on copper, nickel, and copper-nickel alloys: III. Catalytic decomposition on nickel and copper-nickel alloys [J]. J Catal, 1983, 81(1): 224-238.
- [7] Koòs Á, Solymosi F. Production otalysts of CO-free  $H_2$  by

formic acid decomposition over Mo<sub>2</sub>/carbon carbon catalysts[J]. Catal Lett, 2010, **138**(8): 23-27.

- [8] Solymosi F, Koós Á, Liliom N, et al. Production of COfree H<sub>2</sub> from formic acid. A comparative study of the catalytic behavior of Pt metals on a carbon support [J]. J Catal, 2011, 279(1): 213-219.
- [9] Gazsi A, Bánsági T, Solymosi F. Decomposition and reforming of formic acid on supported Au catalysts: Production of CO-free H<sub>2</sub>[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(31): 297-307.
- Halasi G, Schubert G, Solymosi F. Photodecomposition of formic acid on N-doped and metal-promoted TiO<sub>2</sub> production of CO-free H<sub>2</sub>[J]. J Phys Chem C, 2015, 116 (29): 15396-15405.
- [11] Halasi G, Gábor S, Solymosi F. Photolysis of HCOOH over Rh deposited on pure and N-modified TiO<sub>2</sub>[J]. Catal Lett, 2012, 142(2): 218-223.
- [12] Gao Y, Kuncheria J K, Jenkins H A, et al. The interconversion of formic acid and hydrogen/carbon dioxide using a binuclear ruthenium complex catalyst[J]. J Chem Soc, 2000, 18(8): 3212-3217.
- [13] Himeda Y, Onozawa-Komatsuzaki N, Sugihara H, et al. Half-sandwich complexes with 4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline: Water-soluble, highly efficient catalysts for hydrogenation of bicarbonate attributable to the generation of an oxyanion on the catalyst ligand [J]. Organomet, 2004, 23(7): 1480-1483.
- [14] Fukuzumi S, Kobayashi T, Suenobu T. Efficient catalytic decomposition of formic acid for the selective generation of H<sub>2</sub> and H/D exchange with a water-soluble rhodium complex in aqueous solution[J]. *Chem Sus Chem*, 2008, 1(10): 827-834.
- [15] Boddien A, Loges B, Junge H, et al. Hydrogen generation at ambient conditions: Application in fuel cells[J]. Chem Sus Chem, 2008, 1(8/9): 751-758.
- [16] a. Wang Xue-fang(王雪方). First-principles investigation of adsorption of small molecules on Au-Pd alloy clusters (Au 及 Au-Pd 合金团簇吸附小分子的第一性原理研究)[D]. Chongqing(重庆): Chongqing University (重庆大学), 2014.

b. Chen Lin-lin(陈林林), Wang Zhen-xing(王振兴), Dou Bo-xin(窦博鑫), et al. Electrochemical performance of modified electrode by methanobaction functionalized gold nanoparticle for SOD simulation(甲烷氧化菌 素功能化纳米金修饰电极模拟 SOD 的电化学性能研 究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2018, **32** (6): 574-580. c. Gao Gui-qi(高贵琪), Chong Han-bao(崇汉宝), Li Guang(李广). Mediating the catalytic selectivity of Au nanoclusters by ligand engineering(选择性控制的配体 工程在金团簇催化中的作用) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2018, **32**(6): 546-554.

d. Liu Qing-yun(刘青云), Xin Jia-ying(辛嘉英), Sun Li-rui(孙立瑞), *et al.* Research progress of nanogold particles-enzyme biohybrid(纳米金杂化酶研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(3): 252-260.

- [17] Ojeda M, Iglesia E. Formic acid dehydrogenation on Aubased catalysts at near-ambient temperatures [J]. Commun, 2009, 48(26): 4800-4803.
- [18] Sabatier P, Mailhe A. Catalytic decomposition of formic acid[J]. Compt Rend, 1911, 152: 1212.
- [19] Öhlmann G. Handbook of heterogeneous catalysis [J]. Z Phys Chem, 1999, 208(12): 274–278.
- [20] Mao Hua-ping(毛华平), Wang Hong-yan(王红艳), Ni Yu(倪羽), et al. Geometry and electronic properties of Au<sub>n</sub>(n=2~9) clusters (Au<sub>n</sub>(n=2~9)团簇的几何结构 和电子特性)[J]. Acta Physica Sinica (物理学报), 2004, 53(6): 1766-1771.
- [21] Wang Tong(王 形), Xue Wei(薛 伟), Wang Yan-ji (王延吉). Review on heterogeneous catalysts for hydrogen generation via liquid-phase formic acid decomposition (甲酸液相分解制氢非均相催化剂研究进展)[J]. J Chem Eng Chin Univ (高校化学工程学报), 2019, 33 (1): 1-9.
- [22] Wang Zhen-zhen(王珍珍), Zhang Wen-xiang(张文祥), Jia Ming-jun(贾明君). Advances in developing highly efficient Pd-based catalysts for hydrogen generation from formic acid decomposition (高效甲酸分解制氢钯 基催化剂的研究进展)[J]. J Nat Sci Heilongjiang Univ (黑龙江大学自然科学学报), 2018, 35(6): 79-86.
- [23] Yu Yong-jiang(于永江), Yang Chuan-lu(杨传路), An Yi-peng(安义鹏) *et al.* First principles study on the interaction of Au<sub>n</sub>(n=2,3,4) clusters with ethanol molecules (Au<sub>n</sub>(n=2,3,4)团簇与乙醇分子相互作用的第一性原理研究)[J]. Acta Phys Sin(物理学报), 2011, 60(2): 211-217.
- [24] Huang Mei-chun(黄美纯). Recent developments in density functional theory (密度泛函理论的若干进展)[J].
   Prog Phys(物理学进展), 2000, 20(3): 199.
- [25] Du Hong-bo(杜虹波), Yan Zhi-guo(闫志国), Yin Xia (殷 震) et al. Recent developments in density functional theory (密度泛函理论在过渡金属氧化物催化剂中的 应用)[J]. J Wuhan Inst Technol(武汉工程大学学

报), 2018, **40**(4): 366-370, 376.

- [26] Tang Nan-nan(唐楠楠), Zhang Shu(张姝), Li Qianglin(李强林). Basic algorithms research progress of density functional theory(密度泛函理论的基本计算方法 研究进展)[J]. J Text Sci Eng(纺织科学与工程学 报), 2015, 32(2): 39-43.
- [27] Gonzalez C, Schlegel H B. An improved algorithm for reaction path following[J]. J Chem Phys, 1989, 90(90): 2154-2161.
- [28] Gonzalez C, Schlegel H B. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates [J]. J Phys Chem, 1990, 94(14): 5523-5527.
- [29] Baboul A G, Curtiss L A, Redfern P C, et al. Gaussian-3 theory using density functional geometries and zeropoint energies [J]. J Chem Phys, 1999, 110 (16): 7650-7657.
- [30] Bylander D M, Kleinman L. Hohenberg-kohn kernel K (r-r')[J]. Phys Rev B: Condens Matter, 1987, 36(3): 1775-1778.

- [31] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03[CP]. Version D.01, Gaussian, Inc, Pitts-burgh PA, 2005.
- [32] Zhang J, She Y. Unveiling the decomposition mechanism of formic acid on Pd/WC(0001) surface by using density function theory[J]. *Chin J Catal*, 2020, 41(3): 415– 425.
- [33] Liu Xue-yun(刘雪云). Theoretical study of the mechanism of formic acid decomposition reaction by Au<sub>n</sub>(n=1, 3,6) catalyst (Au<sub>n</sub>(n=1,3,6)催化甲酸分解反应机理的理论研究)[D]. Huhehot (呼和浩特): Inner Mongolia Norm Univ(内蒙古师范大学), 2017.
- [34] Zhong Zheng-rong(仲峥嵘), Jiao Xiao-xin(焦晓新), Zheng Xiao-xiao(郑潇潇), et al. Catalysis of decomposition of formic acid by Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted by carbon nanotubes (碳纳米管促进 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对甲酸分解的催 化研究)[J]. J Xiamen Univ Nat Sci(厦门大学学报 (自然版)), 2015, 54(1): 19-24.

# Theoretical Study on Decomposition Mechanism of Formic Acid on Au<sub>4</sub> Clusters

ZHANG Ke-xin, YANG Chun-xiao, ZHANG Yan-kun, LI Fen-ji, YANG Yun-han, GAO Qian, LU Zhen-dong, LI Xiang-hua, XIA Fu-ting<sup>\*</sup>, JIA Li-juan<sup>\*</sup>

(School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Key Laboratory of Resource

Clean Conversion in Ethnic Regions, Education Department of Yunnan, Kunming 650500, China)

Abstract: The decomposition mechanism of HCOOH on  $Au_4$  clusters was studied using density functional theory and two catalytic active sites of  $Au_4$  cluster were investigated. In path I and path II, the decomposed products of HCOOH are  $CO_2$  and  $H_2$ . In path III and path IV, the final decomposed products of HCOOH are CO and  $H_2O$ . In addition, the transformation of two kinds of products, named path V and path VI was studied. It is showed that the activation energy barrier of path I and path II are low, which means that HCOOH on  $Au_4$  clusters is likely to be decomposed to  $CO_2$  and  $H_2$ . Moreover the conversation of the two kinds of products is not easy to happen. Further study finds that cluster size and  $CeO_2$  support have certain influence on the activation free energy barrier of dehydrogenation path of HCOOH decomposition.

Key words: formic acid decomposition; density functional theory; reaction mechanism; cluster  $Au_4$