

学校编码: 10384 分类号\_\_密级\_\_

学号: 20520141151563 UDC\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

金纳米粒子催化氢解离的理论研究

Gold Nanoparticles catalyzed Hydrogen Dissociation: A  
Theoretical Study

陈家丽

指导教师姓名: 吴德印教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2017 年 4 月

论文答辩时间: 2017 年 5 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2017 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要 .....	I
Abstract .....	III
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 氢气 .....</b>	<b>5</b>
1.1.1 氢气的用途 .....	5
1.1.2 氢气的解离 .....	7
<b>1.2 金纳米粒子 .....</b>	<b>8</b>
1.2.1 金催化 .....	9
1.2.2 表面等离子激元共振 .....	9
<b>1.3 存在的问题和本论文的目的 .....</b>	<b>10</b>
参考文献 .....	11
<b>第二章 理论方法 .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 密度泛函理论 .....</b>	<b>16</b>
2.1.1 Hohenberg-Kohn (HK) 定理 .....	16
2.1.2 Kohn-Sham (KS) 方程 .....	17
2.1.3 交换关联泛函的近似 .....	18
<b>2.2 含时密度泛函理论 (TD-DFT) .....</b>	<b>20</b>
2.2.1 Runge-Gross 理论 .....	20
2.2.2 Kohn-Sham (KS) 方程 .....	21
2.2.3 绝热近似 .....	22
<b>2.3 过渡态理论 (TST) .....</b>	<b>22</b>
参考文献 .....	24
<b>第三章 金催化氢解离 .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 引言 .....</b>	<b>28</b>

3.2 计算细节.....	29
3.3 结果与讨论 .....	30
3.3.1 金簇构型和氢分子的吸附 .....	30
3.3.2 氢分在金簇上的解离 .....	33
3.3.3 氢分子在金簇上的解离机理 .....	37
3.4 总结与展望 .....	39
参考文献 .....	40
<b>第四章 金的光催化氢解离.....</b>	<b>44</b>
4.1 引言.....	44
4.2 计算细节.....	44
4.3 结果与讨论 .....	46
4.3.1 激发态金催化氢解离 .....	46
4.3.2 激发态金催化氢解离机理.....	47
4.3.3 激发态金簇催化氢解离的活性.....	49
4.4 总结与展望 .....	51
参考文献 .....	52
<b>第五章 金的电催化氢解离.....</b>	<b>54</b>
5.1 引言.....	54
5.2 计算细节 .....	55
5.3 结果与讨论 .....	55
5.3.1 水簇构型.....	55
5.3.2 水簇对金催化氢解离的影响.....	57
5.3.3 水簇对金电催化氢解离的影响 .....	59
5.4 总结与展望 .....	61
参考文献 .....	62
<b>硕士在读期间发表论文 .....</b>	<b>65</b>

---

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1 Hydrogen</b> .....	<b>5</b>
1.1.1 The Application of Hydrogen.....	5
1.1.2 Hydrogen Dissociation.....	7
<b>1.2 Gold Nanoparticles</b> .....	<b>8</b>
1.2.1 The Catalysis of Gold.....	9
1.2.2 Surface Plasmon Resonance.....	9
<b>1.3 Existing Problem and Objectives of this Thesis</b> .....	<b>10</b>
<b>Reference</b> .....	<b>11</b>
<b>Chapter 2 Theoretical Methods</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1 Density Functional Theory</b> .....	<b>16</b>
2.1.1 Hohenberg-Kohn (HK) Theorem.....	16
2.1.2 Kohn-Sham (KS) Equation.....	17
2.1.3 Density Functional Approximation.....	18
<b>2.2 Time-Dependent Density Functional Theory</b> .....	<b>20</b>
2.2.1 Runge-Gross Theorem.....	20
2.2.2 Kohn-Sham (KS) Equation.....	21
2.2.3 Adiabatic Approximation.....	22
<b>2.3 Transition State Theory</b> .....	<b>22</b>
<b>Reference</b> .....	<b>24</b>
<b>Chapter 3 Gold Catalyzed Hydrogen Dissociation</b> .....	<b>28</b>
<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>28</b>
<b>3.2 Computational Detail</b> .....	<b>29</b>
<b>3.3 Results and Discussion</b> .....	<b>30</b>

---

3.3.1 Structures of Gold Clusters and the Adsorption of Hydrogen. ....	30
3.3.2 Dissociation of Hydrogen on Gold Clusters.....	33
3.3.3 Mechanism of Hydrogen Dissociation on Gold Clusters.....	37
<b>3.4 Summary</b> .....	<b>39</b>
<b>Reference</b> .....	<b>40</b>
<b>Chapter 4 Gold Photocatalyzed Hydrogen Dissociation</b> .....	<b>44</b>
<b>4.1 Introduction</b> .....	<b>44</b>
<b>4.2 Computational Detail</b> .....	<b>44</b>
<b>4.3 Result and Discussion</b> .....	<b>46</b>
4.3.1 Dissociation of Hydrogen on Gold Clusters at Excited States. ....	46
4.3.2 Mechanism of Hydrogen Dissociation on Gold Clusters at Excited States.....	47
4.3.3 Catalytic activity of Gold Clusters at Excited States....	49
<b>4.4 Summary</b> .....	<b>51</b>
<b>Reference</b> .....	<b>52</b>
<b>Chapter 5 Gold Electrocatalyzed Hydrogen Dissociation</b> ...	<b>54</b>
<b>5.1 Introduction</b> .....	<b>54</b>
<b>5.2 Computational Detail</b> .....	<b>55</b>
<b>5.3 Result and Discussion</b> .....	<b>55</b>
5.3.1 Structures of Water Clusters.....	55
5.3.2 Water Assisted Hydrogen Dissociation on Gold Clusters....	57
5.3.3 Water Assisted Electrocatalytic Hydrogen Dissociation on Gold Clusters.....	59
<b>5.4 Summary</b> .....	<b>61</b>
<b>Reference</b> .....	<b>62</b>
<b>Publication During MS. Study</b> .....	<b>65</b>

## 摘要

氢分子是很有前景的清洁能源，同时也是很好的储能物质。氢燃料电池也被广泛的应用。在很多化学反应中都有氢分子的参与。不论是在氢燃料电池中还是有氢分子参与的化学反应中，都会涉及到氢氢键的断裂。所以研究氢解离机理很重要，同时，它也是对复杂体系深入研究的基础。随着纳米材料的发展，之前被认为没有活性的金在纳米尺寸下表现出特殊的催化性能。氢分子与金的单晶表面作用很弱，然而可以在金纳米粒子表面发生解离。所以氢分子可以作为模型体系来研究金纳米粒子的特殊催化活性。本论文中采用密度泛函理论 B3LYP 方法，通过簇模型模拟，对氢分子在金纳米粒表面的解离机理进行了深入系统的研究。

(1) 金纳米粒子催化氢解离。用金簇模拟金纳米粒子表面上的活性位点，计算得到氢分子在金簇上的反应路径。通过与前人工作中所提解离构型和氢原子在金簇上最稳定吸附构型对比，确定了本文所提出的反应路径的完整性。氢分子在金簇上的活化能垒和反应能明显降低，这从理论计算的角度验证了金纳米粒子的催化活性。再与实验所得氢解离速率常数对比，确定了金簇模型的可靠性。最后，对氢在金簇上解离的过渡态进行电荷分布和态密度分析，本文认为氢在金簇上的解离是一个自由基过程。

(2) 金纳米粒子光催化氢解离。金纳米粒子在可见光照射下表现出很强的等离激元共振 (SPR)。实验上在可见光照射下，金纳米粒子的催化氢解离的效率会明显提升。为了研究 SPR 诱导金纳米粒子催化氢解离的机理，本文计算了氢在金簇上的低能激发态解离反应路径。通过分子轨道组成和态密度分析，确定可见光照射没有引起氢与金簇之间的电子转移，故而 SPR 诱导金纳米粒子催化氢解离也是一个自由基解离的过程。最后，通过自然跃迁轨道 (NTO) 分析，发现在某些激发态上氢解活化能垒的降低可以归因于跃迁前后金簇电子云图变化。

(3) 金纳米粒子电催化氢解离。为了研究金纳米粒子电催化氢解离的性质，本论文考虑了溶剂水效应以及电势对氢解离的影响。对比有水和无水作用时氢分子在金簇上解离的活化能，发现在液固界面上水对金催化氢解离有助催化的作用。通过电荷布局分析，揭示了水助催化氢在金纳米粒子上解离是一个氧化解离的过程。

**关键词：**氢解离；金纳米粒子；等离激元共振；水助催化；密度泛函理论

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

Hydrogen ( $H_2$ ) is a prospective clean energy and a good energy carrier. Hydrogen fuel cell is also widely studied. There are plenty of chemical reactions associated with  $H_2$  as a reactant. Thus the mechanism of  $H_2$  dissociation is important to further investigate the mechanism of those reactions. Although the gold was once thought to be the noblest metal, the catalytic activity of gold nanoparticles (GNPs) has been recognized with the development of nanotechnology. The  $H_2$  is prone to dissociate on GNPs, while only interacts with gold surfaces weakly. So the  $H_2$  dissociation is a desirable model to inspect the catalytic mechanism of GNPs. By adopting a gold cluster model, we studied the mechanism of gold-catalyzed  $H_2$  dissociation through the DFT-B3LYP method.

(1) GNPs catalyzed  $H_2$  dissociation. On the basis of simulating the active sites on GNPs through gold clusters, the  $H_2$  dissociation paths on gold clusters were calculated. Comparing with the dissociated states that proposed in previous works and most stable structures of the hydrogen atom adsorbed on the same gold clusters, the  $H_2$  dissociation paths proposed in this thesis are a multi-step process. Our calculated activation energy, reaction energy, and rate constant imply that the gold cluster model is reasonable and suitable. Analyzing the natural bonding orbital (NBO) charge distribution and density of states indicates that the  $H_2$  dissociation mechanism on gold clusters is proved to be a reverse Tafel process.

(2) GNPs photocatalyzed  $H_2$  dissociation. GNPs display strong surface plasmon resonance (SPR). To investigate the SPR induced  $H_2$  dissociation mechanism on GNPs, we calculated the  $H_2$  dissociation paths on GNPs at low-lying electronic excited states. There is no electron transfer

between gold clusters and  $H_2$ , so the mechanism still is a reverse Tafel process for SPR induced  $H_2$  dissociation on GNPs. The natural transition orbital (NTO) analysis reveals that the decrease of activation energy is due to the change of electron cloud of the gold cluster at some excited states.

(3) GNPs electrocatalyzed  $H_2$  dissociation. The effect of solvent water was taken into accounts in this thesis to inspect the mechanism of GNPs electrocatalyzed  $H_2$  dissociation. Water molecules play as assisted catalyst and decrease the reaction barriers of the  $H_2$  dissociation on gold clusters. It is an oxidation process for water assisted  $H_2$  dissociation on gold clusters.

**Keywords:** Hydrogen Dissociation; Gold Nanoparticles; Surface Plasmon Resonance; Water Assisted Catalysis; Density Functional Theory

## 第一章 绪论

### 1.1 氢气

氢是元素周期表中的第一个元素，氢分子 ( $H_2$ ) 是最简单的分子，其英文名“hydrogen”意思是最轻的气体。早在 1766 年，卡文迪什就用锌、铁、锡等金属与强酸的反应制备出了氢气。但是直到 1785 年，才由拉瓦锡提出氢元素的概念，并将其命名为氢气。氢气被发现之后，一直备受科学家们的关注。因为其结构简单，在实验和理论计算中经常被用做模型体系。因为氢气在氧气中燃烧的产物是水，即氢燃烧是零排放，所以氢气是很有前景的清洁能源。氢也经常被用在燃料电池中。

#### 1.1.1 氢气的用途

Richard E. Smalley 曾预测到 2050 年为止，人类面临的十大问题是：能源、水、食物、环境、贫困、恐怖主义和战争、疾病、教育、民主、人口<sup>[1]</sup>。能源危机将是未来几十年内全世界面临的首要问题。目前人们使用的主要能源是化石燃料。但是中国对汽油需求的增长速度远大于其生产的速度。而且地球上化石能源的储存量有限。并且每年化石燃料的燃烧会产生大量的二氧化碳 ( $CO_2$ )，这导致温室效应日益严重，对我们生存的环境造成了严重的污染。因此寻找新的清洁能源迫在眉睫。目前，科学家们利用和开发了多种新型能源，如氢能<sup>[2-6]</sup>，风能<sup>[7-11]</sup>，太阳能<sup>[12-16]</sup>，潮汐能<sup>[17-22]</sup>等。其中氢能源备受瞩目。氢分子作为可燃气体，它可以当作燃料使用。因为，首先氢气燃烧产物是水，不会造成任何污染。其次地球上氢元素含量占 0.76%，排第 9 位，所以来源丰富。但是以氢分子形式存在的氢元素比较少，所以如何制取氢气是一个关键的问题。制取氢气的原料有很多种，比如天然气<sup>[23]</sup>，生物质<sup>[24]</sup>，水<sup>[25-27]</sup>、甲酸<sup>[28]</sup>、硼氢化物<sup>[29]</sup>等。其中，水制氢最受关注，因为水不仅仅是氢分子的燃烧产物，而且水制氢过程中不会产生污染环境的副产物。所以自然界中大量存在的水是非常理想的制氢材料。但是从这些原料中制取氢气需要从外界提供一定的能量。从能量转换效率的角度来看，这是一个浪费能量的过程。然而在电解水制氢提出后，制氢变得有意义。因为这个方法可

以利用太阳能<sup>[30]</sup>等自然资源来提供水解离的能量,这样氢气就成为了一个能量的载体<sup>[2, 4]</sup>。可以将这些可再生资源以清洁能源的方式储存起来供人类使用。

氢气也可以作为燃料电池的原料,即与氧气或者空气组成氢氧燃料电池<sup>[31]</sup>。燃料电池可以将化学能转化为电能<sup>[32]</sup>,如图 1-1 是氢氧燃料电池的工作原理。氢分子在阴极失去电子,被氧化形成质子,氧气在阳极得到电子,被还原并与水作用生成氢氧根离子,质子与氢氧根离子在溶液中结合生成水。第一篇关于氢燃料电池的文献是 William Grove 在 1839 年发表的一篇文章。第一个商业化的燃料电池则是在一个多世纪之后, NASA 空间计划用燃料电池提供能量。此后,燃料电池被应用在很多方面,比如商业,工业,住宅和一些偏远地区的主备电源。现在燃料电池还用在汽车,轮船等交通工具上<sup>[33]</sup>。

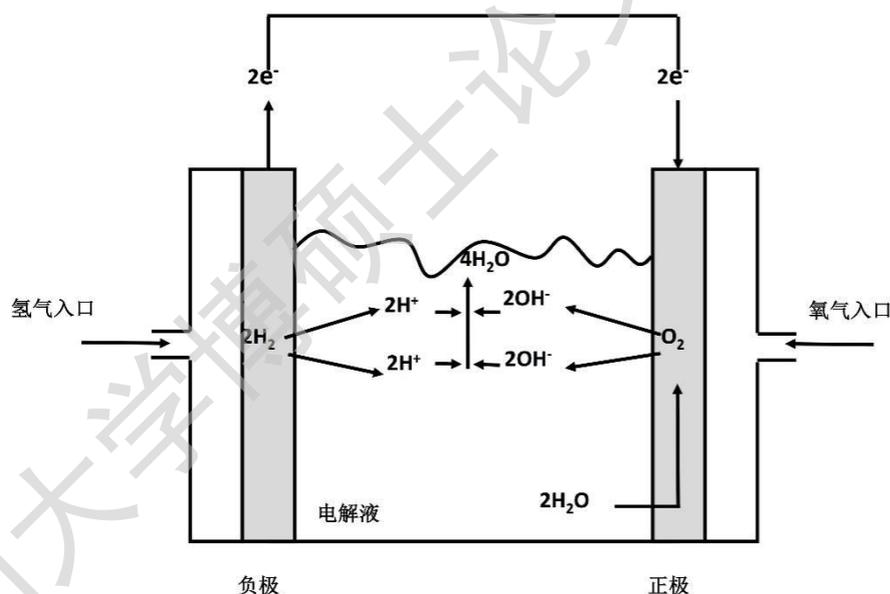


图 1-1 氢氧燃料电池工作示意图

燃料电池突破了卡诺循环的限制,能量效率可以达到 80%。然而燃料电池一直没有成为一个主要的能源。是因为燃料电池的能量密度和功率密度相对较低。在目前常用的燃料电池中,如氢氧燃料电池,锌锰电池,镉镍电池,锂电池等,氢氧燃料电池理论计算所得的能量密度最高,但是在实际体现中仍难达到高能量密度。这是由于氢气的储存一直存在问题,所以寻找合适的储氢材料一直备受科学家们的关注。同时燃料电池通常以气体为燃料和氧化剂(如氢气和氧气)。气

体在电解质溶液中的低溶解度导致了燃料电池的实际工作电流密度小和浓差极化。为了提高燃料电池实际工作的电流密度，减少极化，一方面可以增加电极的真实表面积，另一方面应尽可能地减少液相传质的边界层厚度。多孔气体扩散电极就是为适应这种要求而研制出来的。正是它的出现，才使燃料电池从原理研究发展到实用阶段。而提升功率密度可以通过改变电极材料实现。最常用的方法是加电催化剂。由电极过程动力学方程：

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right]$$

式中， $i$  为电流密度， $i_0$  是交换电流密度， $\alpha$  是对称因子， $n$  是转移电荷数， $F$  是法拉第常数， $\eta$  是过电位， $R$  是气体常数， $T$  是温度。可知，通过提高催化剂的活性，可以增加  $i_0$ ，从而加速电化学反应速度；也可用改变极化  $\eta$  方法来改变电化过程速度。常用电催化剂有：贵金属电催化剂，合金电催化剂，镍基电催化剂，混合型氧化物电催化剂，钨基电催化剂，过渡金属大环络合物电催化剂<sup>[34]</sup>。

### 1.1.2 氢气的解离

不论是氢气的燃烧还是在燃料电池，他们都涉及到氢氢键的断裂。除此之外，很多有机反应中也有氢分子的参与，比如加氢反应，其中也会涉及到氢氢键的断裂。所以氢分子的解离是一个基本的反应，对于氢分子解离的深入研究有利于对复杂反应的理解。同时对于固体表面催化反应，氢分子的解离是最简单的体系，是一个理想的固体表面催化性质研究的模型体系。

在气相中氢分子经过一个自由基解离过程生两个氢原子。因为两个氢原子偏向于成键形成氢分子，所以在气相中要解离氢分子需要提供额外的能量。对于氢分子在气相中的解离，实验和理论计算均已经达到很高的精确度。Balakrishnan 等报道的氢分子解离能是  $36118.26 \pm 0.20 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[35]</sup>。过渡金属可以催化氢分子的解离<sup>[36, 37]</sup>。如图 1-2 为氢分子在金属表面解离的势能面示意图。氢分子在金属表面首先发生弱的物理吸附，之后经过一个能垒，形成一个化学吸附态，一般在化学吸附态时，氢原子主要是和金属成键。氢分子在金属上发生物理吸附后，会对氢氢键有所削弱，同时在过渡态时，与表面金属原子作用，可以稳定氢原子，所以氢分子在金属表面的解离能明显降低，氢解离成氢原子后，可以与金属成键，

所以解离后的产物氢原子也可以稳定存在。很多关于分子束研究氢分子在金属表面解离的实验都得出相同的结论，即氢分子在过渡金属表面解离活性很高<sup>[38-40]</sup>。但氢分子在金表面不发生解离了，甚至不吸附，所以金曾被认为是没有活性的金属<sup>[41, 42]</sup>。直到纳米金属粒子的出现，科学家发现，氢分子在金属纳米粒子上的解离比在单晶或者多晶表面上的解离更容易<sup>[43-47]</sup>。而且，氢分子可以在金纳米粒表面发生解离。

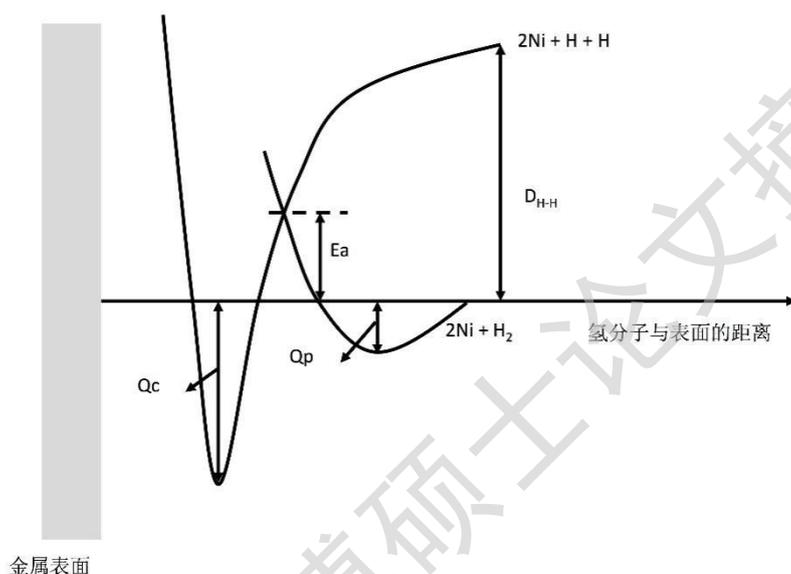


图 1-3 氢分子在金属表面解离示意图

## 1.2 金纳米粒子

金是第 79 号元素，它通常以自由元素形式存在，如岩石，静脉和冲积矿中的矿块或谷物。大部分酸都不能腐蚀金。历史上，黄金的价值源于其相对稀缺，易于处理和铸造，易熔炼和制造，耐腐蚀和其他化学性质，以及独特的颜色。作为贵金属。截至 2015 年，共有 186,700 吨黄金在地面上。截至 2014 年，全球最大的黄金生产国是中国。同时金也表现出特殊的化学性质。从过去被认为是最不活泼的金属，到现在已经成为一个热门的催化剂。

### 1.2.1 金催化

金是非常不活泼的金属，曾经被认为是催化活性最差的金属。在室温下只有甲酸 (HCOOH)，硫化氢 (H<sub>2</sub>S) 和硫醇化合物可以吸附在光滑的金表面<sup>[48]</sup>。水在干净的金表面也可以发生吸附<sup>[49, 50]</sup>。金表面生长一些陶瓷针之后可以吸附己烷化合物，苯，醚类和酮类化合物。而氧气在干净的金 Au(110) 和金(111) 表面不发生吸附。但是加热到一定温度后氧气也会发生解离生成氧原子<sup>[51]</sup>。Allen 等对比了氧气和氢气在-(1 x 2) 表面的吸附解离，结果显示，虽然氧气在金 Au(110)-(1 x 2) 表面发生吸附，但是并不解离，氢分子只发生非常弱的吸附。Wickham 等报道了二氧化氮在金表面的吸附，但是没有发现二氧化氮的解离<sup>[52]</sup>。Yoshio Takasu 等用紫外光电子谱的方法研究了一氧化碳在金表面的吸附，等等。还有其他诸多文献报道都表明，大多气体分子在金表面都比较难发生解离。故而金被认为是最不活泼的金属。Hammer 等以氢分子作为模型，从理论角度研究了金的这一特性。他们认为，金的催化性能之所以低是因为金的 d 带位置。

然而随尺寸减小，小于 10nm 时，金表现出特殊的催化活性。很多在金表面难以发生的化学反应，可以被金纳米粒子催化。自从 Masatake Haruta 等提出了低温下一氧化碳与沉积在金属氧化物上的金纳米粒子反应后，金纳米粒子催化成为一个快速发展的领域<sup>[53]</sup>。氢分子在金纳米粒子表面也可以发生解离，并且随着温度升高氢解离的速度会随之增加<sup>[43]</sup>。金纳米粒子的催化活性也会受到外界条件的影响。其中最受关注的是金纳米粒子沉积的基底。在电化学装置中，金的电催化也表现出纳米效应，但是金的电化学催化更复杂。因为在电池中，影响金纳米粒子催化效应的因素更多。比如电位，溶剂水等。施加电位会影响金纳米粒子的电荷态状态，其催化的活性和机理也可能有所改变。而水在金纳米粒子表面也表现出很强的吸附，改变电位时水的吸附方式也会发生变化。水的吸附也会对金簇的构型有一定的影响。金纳米粒子另一个特殊性质是它有很强的表面等离子共振效应，在下小节中会对此进行讨论。

### 1.2.2 表面等离子共振

表面等离子共振 (surface plasmon resonance, SPR) 是当入射光照射到

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库