



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษากลไกการเกิดกระบวนการ methane activation บน supported metal ต่างๆ

โดย ดร. จักรพันธ์ ศิริเจริญศรี

กรกฎาคม 2560

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษากลไกการเกิดกระบวนการ methane activation

บน supported metal ต่างๆ

ผู้วิจัย

1. ดร. จักรพันธ์ ศิริเจริญศรี

สังกัด

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเป็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

อิทธิพลจากวัสดุรองรับตลอดจนขนาดและรูปร่างของอนุภาคโลหะมีผลโดยตรงต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะแทรนซิชันต่างๆ วัสดุรองรับที่เหมาะสมเพื่อที่สามารถทำให้โลหะต่างๆ เหล่านี้มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพจำเป็นต้องมีคุณสมบัติเหล่านี้ อาทิเช่น พื้นที่ผิวสูง สามารถจำกับโลหะต่างๆ เหล่านี้ได้แข็งแรง ตลอดจนทำให้เกิดบริเวณที่เหมาะสมและจำเพาะต่อการเร่งปฏิกิริยาที่สนใจ หนึ่งในวัสดุที่ถือว่าเป็นวัสดุแห่งอนาคตที่ถูกพิจารณาใช้ในงานทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยา คือ กราฟีน จากผลการทดลองในโครงการนี้แสดงให้เห็นว่า เมื่อนำโลหะมาฝังลงบนผิวของกราฟีนความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะนั้นจะเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับโลหะที่ปราศจากวัสดุรองรับ สิ่งที่ทำให้กราฟีนสามารถเพิ่มความสามารถการเร่งปฏิกิริยาของโลหะต่างๆ เหล่านี้มีสาเหตุมาจาก (i) ช่วยเพิ่มการดูดซับที่เกิดขึ้นระหว่างสารตั้งต้นกับโลหะที่เป็นตำแหน่งเร่งปฏิกิริยา (ii) ทำให้เกิดเขตที่จำเพาะต่อการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากสารเติมแต่งหรือตำแหน่งบกพร่องต่างๆ ที่อยู่บนผิวกราฟีน (iii) อันเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับกราฟีนผ่าน $d-\pi$ interaction ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและสมบัติทางไฟฟ้าของโลหะนั้นๆ เปลี่ยนไป (iv) การแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างกราฟีนกับโลหะในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเคมีต่างๆ บนโลหะนั้นๆ

ในโครงการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการประยุกต์ใช้กราฟีนเป็นวัสดุรองรับโลหะชนิดต่างๆ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่สนใจในโครงการนี้ได้แก่การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนไปเป็นเมธานอลด้วยก๊าซไนตรัสออกไซด์ การเร่งปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นกรดฟอร์มิก รวมทั้งการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เอทิลีนออกไซด์ผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของเอทิลีนโดยมีก๊าซออกซิเจนเป็นสารออกซิแดนซ์ จากผลการทดลองพบว่าปราศจากกราฟีนโลหะต่างๆ เหล่านี้เฉื่อยต่อการเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนชนิดของโลหะยังเป็นวิธีการหนึ่งที่จะช่วยในการปรับเปลี่ยนตลอดจนเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมและจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญสำหรับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่มีพื้นฐานมาจากกราฟีนเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ ต่อไป

Abstract

The catalytic activity of metal atoms (or metal nanoparticles) is strongly dependent on its size and the nature of the support. The necessary requirements of supports include a large surface area, strong metal-support interaction and the presence of active sites that specifically participate in the reaction mechanism. Among materials, graphene has provided new opportunities for the development of supported metals as catalysts. From results of this project, it was found that when the metal is doped into the graphene, the catalytic activity of the supported metals can be drastically enhanced as compared with the unsupported metal. Graphene may cooperate with the catalytic cycle involving metals in at least four distinctive ways: (i) by strong adsorption of the substrates and reagents near the metal active centers, (ii) by making specific catalytic sites available on the graphene nanosheet due to defects, or the presence of dopants, (iii) via d- π metal support interaction, which influences the electron density of the metal, (iv) promoting substrate reactivity by giving or withdrawing the electron density from the graphene.

Nanocluster Au₄ supported on three atomic-TM-decorated graphenes (TM= Au, Pd, and Pt atom) is chosen as a model catalyst, and the chemical reaction of partial oxidation of methane by N₂O as an oxidant is used to probe the catalytic activity of Au₄ nanocluster. Without support, the Au₄ nanocluster is catalytically inactive. When the Au₄ nanocluster is deposited on the substrate, the catalytic activity of the supported Au₄ nanocluster is greatly changed and strongly depended on the type of metal on the graphene surface. Furthermore, the mechanism for formic acid synthesis by hydrogenation of CO₂ on a single-atom Cu₁/graphene catalyst and the mechanism for ethylene oxide synthesis by epoxidation of ethylene with O₂ as an oxidant on a single-atom Ti₁/graphene catalyst were investigated by density-functional theory calculations. Compared with the energy barrier of these rate-determining steps, the active performance of the supported metals is superior to the isolated corresponding metal atoms because of the graphene support. These studies suggest a new class of graphene-based catalysts and pave the way for future applications of graphene in solid-state catalysis.

Executive summary

โครงการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเพื่อพัฒนาและปรับปรุงโครงสร้างของกราฟีนซึ่งเป็นวัสดุที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในนาโนเทคโนโลยี โดยเฉพาะการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาเคมีต่างๆ จากผลงานวิจัยแสดงให้เห็นถึงแนวทางการปรับปรุงประสิทธิภาพของวัสดุให้ตรงกับวัตถุประสงค์ที่ใช้ ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนด้วยอนุภาคนาโนทองโดยมีก๊าซไนโตรสออกไซด์เป็นสารออกซิเดนต์ จากงานวิจัยก่อนหน้านี้จะพบว่าอนุภาคนาโนทองมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเติมน้ำของอัลคายโดยมีสารประกอบเอสเทอร์เป็นตัวช่วย (ester-assisted hydration of alkynes) แต่ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทน อนุภาคนาโนทองเฉื่อยต่อการเร่งปฏิกิริยานี้ เมื่อนำเอาอนุภาคนาโนทองมาเกาะอยู่บนกราฟีนที่มีอะตอมโลหะชนิดต่างๆ อันได้แก่อะตอมทอง(Au) อะตอมพาลาเดียม (Pd) และอะตอมแพลทินัม (Pt) พบว่าอะตอมโลหะเหล่านี้จะช่วยเพิ่มการดูดซับอนุภาคนาโนทองให้เกาะอยู่บนผิวของกราฟีนให้แข็งแรงมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ การดูดซับของอนุภาคนาโนทองบนพื้นผิวกราฟีนโดยตรง นอกจากจะช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาคนาโนทองอันจะส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เปลี่ยนไป อะตอมโลหะเหล่านี้จะมีผลให้สมบัติทางไฟฟ้าตลอดจนการจัดอิเล็กตรอนในอนุภาคนาโนทองเปลี่ยนไป จากผลการทดลองพบว่าจากอนุภาคที่เฉื่อยต่อการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทน กลายเป็นอนุภาคที่มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ชนิดของอะตอมภายใต้อนุภาคนาโนทอง (Adatom) ยังส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนทองแตกต่างกัน อนุภาคนาโนทองที่เกาะอยู่บนกราฟีนที่มีอะตอมพาลาเดียมฝังอยู่จำมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานี้ได้มีประสิทธิภาพที่สุด

ในส่วนต่อมาได้ทำการศึกษาหาชนิดของโลหะที่จำเพาะต่อการดูดซับโมเลกุลไฮโดรเจนและสามารถที่จะแตกโมเลกุลไฮโดรเจนเพื่อเติมเข้าไปในก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะนำสู่สารสังเคราะห์กรดฟอร์มิกที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในงานด้านต่างๆ ทั้งเป็นเชื้อเพลิงหรือส่วนประกอบในการสังเคราะห์สารอื่นๆ ต่อไป จากการผลการทดลองพบว่าหนึ่งในโลหะที่มีความจำเพาะในการดูดซับโมเลกุลไฮโดรเจนคือทองแดง เมื่อนำอะตอมทองแดงมาฝังลงบนผิวของกราฟีน อะตอมทองแดงจะมีสมบัติทางไฟฟ้าเปลี่ยนไปจากเป็นกลางทางไฟฟ้าเป็นประจุเชิงบวก นอกจากนี้ยังพบการเปลี่ยนแปลงของการจัดอิเล็กตรอนในอะตอมทองแดง ส่งผลให้อะตอมทองแดงที่อยู่บนผิวของกราฟีนจะมีความจำเพาะต่อการดูดซับโมเลกุลไฮโดรเจนมากกว่าโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้อะตอมทองแดงดังกล่าวยังมีความสามารถเร่งการแตกพันธะโคเวเลนต์ของโมเลกุลไฮโดรเจนออกเป็นสองส่วน ส่วนหนึ่งเกาะอยู่บนอะตอมทองแดงในรูปของไอออนลบหรือไฮไดรด์ อีกส่วนจะถูกส่งต่อไปยังอะตอมคาร์บอนของกราฟีนซึ่งอยู่ในรูปของประจุบวกหรือโปรตอน ซึ่งพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนไฮไดรด์ของทองแดงที่เกิดขึ้นจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังจำเพาะต่อการเกิดผลิตภัณฑ์เอทิลีนออกไซด์ (ethylene oxide) มากกว่าการเกิดฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde) ในขณะที่เกิดการเร่งปฏิกิริยาบนอะตอมทองแดงจะพบการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน

ระหว่างกราฟีนและอะตอมทองแดง ด้วยปัจจัยนี้จึงทำให้อะตอมทองแดงที่ฝังอยู่บนผิวกราฟีนมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยานี้มากกว่าอะตอมทองแดงอิสระ

ในส่วนต่อมาคือการหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นสารออกซิเดนต์สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลคีนต่างๆ ซึ่งก๊าซออกซิเจนเป็นสารที่มีราคาถูกและปลอดภัยกับสิ่งแวดล้อม การใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นสารออกซิเดนต์นอกเหนือจากจะช่วยลดต้นทุนในการผลิตสารเคมีต่างๆ ยังเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ในบรรดาโลหะแทรนซันพบว่าอะตอมโลหะไทเทเนียมที่ถูกฝังลงบนพื้นผิวของกราฟีนจะสามารถที่จะช่วยให้เกิดการจับเรียงตัวอิเล็กตรอนของโมเลกุลออกซิเจนใหม่จากที่เคยมีสถานะเป็น triplet ให้กลายเป็นสถานะ singlet ซึ่งจะอยู่ในรูปของสารประกอบเปอร์ออกไซด์ ซึ่งประกอบเปอร์ออกไซด์ต่างๆจะมีความสามารถในการออกซิไดส์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ในการทดลองพบว่าสารประกอบเปอร์ออกไซด์ของไทเทเนียมที่ฝังอยู่บนผิวของกราฟีนจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน และยังจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเอทิลีนไปเป็นสารเอทิลีนออกไซด์มากกว่าการเกิดผลิตภัณฑ์อะซีทัลดีไฮด์ (acetaldehyde) ซึ่งแตกต่างจากอะตอมไทเทเนียมอิสระจะมีความจำเพาะต่อการเกิดผลิตภัณฑ์อะซีทัลดีไฮด์ (acetaldehyde) มากกว่า ผลจากการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากกราฟีนมีส่วนช่วยให้อะตอมไทเทเนียมมีความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เนื้อหางานวิจัย

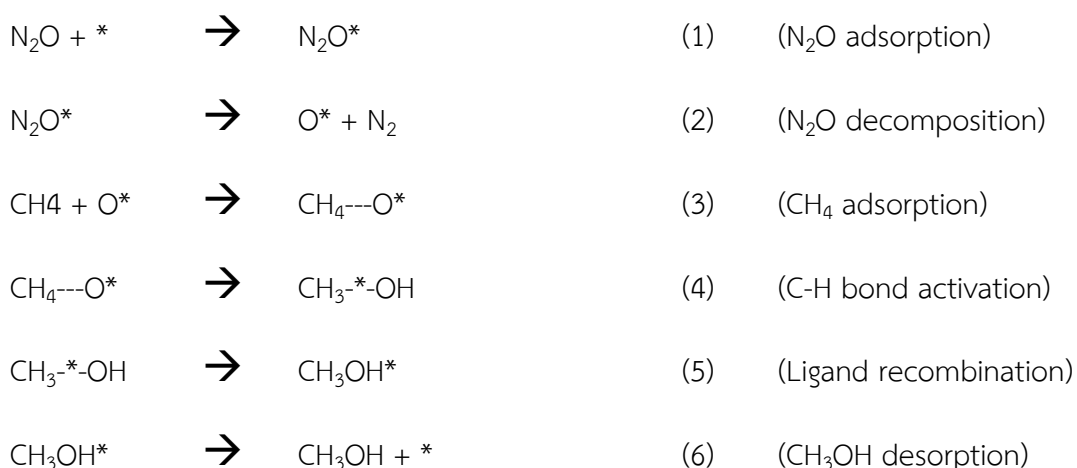
ในงานวิจัยภายใต้โครงการนี้ มุ่งเน้นศึกษาการประยุกต์ใช้วัสดุกราฟีนในการเป็นวัสดุรองรับสำหรับการเร่งปฏิกิริยาเคมีต่างๆ กราฟีนเป็นรูปแบบหนึ่งของผลึกคาร์บอน นอกเหนือการผลึกที่เรารู้จักกันเป็นอย่างดีอย่าง เพชร, กราไฟท์, ท่อนาโนคาร์บอนและฟูลเลอรีน โครงสร้างของกราฟีนจะเกิดจากการที่อะตอมของคาร์บอนเรียงตัวในรูปแบบหกเหลี่ยมคล้ายกับรังผึ้ง ความหนาของแผ่นกราฟีนที่ความหนาเท่ากับขนาดอะตอมคาร์บอน ซึ่งเมื่อมีการรวมตัวของแผ่นกราฟีนกลายเป็นแร่แกรไฟต์ที่เป็นชั้นๆ กราฟีนที่มีคุณภาพสูงนั้นมีความแข็งแรงมาก น้ำหนักเบา(แกรฟีนขนาด 1 ตารางเมตรมีน้ำหนักเพียง 0.77 มิลลิกรัมเท่านั้น) เกือบโปร่งใส และเป็นตัวนำความร้อนและไฟฟ้าที่ดี การที่มันมีปฏิสัมพันธ์ที่ดีกับวัสดุอื่นๆ และกับแสง, และการที่โดยธรรมชาติเป็นแบบสองมิติ ทำให้กราฟีนมีคุณสมบัติเฉพาะที่ไม่เหมือนใคร จึงได้มีการศึกษาและพัฒนากราฟีนไปใช้ในประโยชน์ในงานต่างๆ อาทิเช่น ในวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ในทางการแพทย์ ในการคัดแยกโมเลกุลต่างๆ ตลอดจนการประยุกต์ใช้ในงานเร่งปฏิกิริยาเคมี

นอกเหนือจากการใช้กราฟีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาต่างๆแล้ว ยังพบว่ากราฟีนสามารถนำมาใช้เป็นวัสดุรองรับสำหรับโลหะทรานซิชันต่างๆ ได้ โดยจะช่วยรักษาเสถียรภาพของโลหะต่างๆเหล่านั้นให้อยู่ในรูปแบบของอะตอม หรืออนุภาคที่อยู่ในระดับนาโนเมตรแล้ว ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าคุณสมบัติของวัสดุนาโนจะแตกต่างจากวัสดุขนาดใหญ่ (bulk materials) ไม่ว่าจะเป็นคุณสมบัติ ทางฟิสิกส์ เคมี และชีวภาพล้วนแล้วแต่มีคุณสมบัติเฉพาะตัว ตัวอย่างเช่นทอง ทองเป็นโลหะที่ทนทานต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีต่างๆ แต่เมื่อทองอยู่ในรูปของอะตอม หรืออนุภาคนาโนกลับพบว่าคุณสมบัติทางเคมีเปลี่ยนแปลงไปอย่างสิ้นเชิง อะตอมทองหรืออนุภาคนาโนของทองมีความสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดี ขนาดที่เปลี่ยนไปของทองมีผลต่อความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เนื่องจากความว่องไวของอะตอมทองและอนุภาคนาโนของทอง จึงมีผลให้เกิดการรวมตัวกันเองโดยง่ายส่งผลให้ความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็วแปรผันตามขนาดที่เพิ่มขึ้น ซึ่งกราฟีนเป็นหนึ่งในวัสดุที่สามารถรักษารูปร่างและขนาดของทองให้อยู่ในรูปแบบที่ต้องการได้ ดังนั้นการประยุกต์ใช้กราฟีนโดยการฝังโลหะต่างๆลงบนผิวของกราฟีนซึ่งเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเป็นหนึ่งในกระบวนการเพิ่มศักยภาพการใช้โลหะต่างๆเหล่านั้นในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุด ซึ่งกระบวนการทางเคมีที่สนใจในโครงการนี้คือการหาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารไฮโดรคาร์บอนต่างๆ เช่นมีเทน (methane) โอเลฟินอย่างอีเทน ตลอดจนการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงกว่าอย่างกรดฟอร์มิก ผลจากงานวิจัยนี้จะเป็พื้นฐานสำคัญในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นฐานมาจากกราฟีนซึ่งจะมีประสิทธิภาพสูงและจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยา

การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลมีเทนด้วยแก๊สไนโตรสออกไซด์

มีเทน นอกเหนือจากการถูกนำมาใช้อย่างมากสำหรับเป็นก๊าซหุงต้มเพื่อให้ความร้อนในการประกอบอาหาร และใช้เป็นก๊าซเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ต่างๆ มีเทนยังเป็นสารตั้งต้นสำคัญในการผลิตเคมีภัณฑ์ต่างๆ ในปัจจุบันการผลิตสารเคมีต่างๆ อาทิเช่น เมทานอล กรดฟอร์มิก พอร์มัลดีไฮด์ เป็นต้น ไม่ได้เกิดจากการเปลี่ยนมีเทนไปเป็นสารดังกล่าวโดยตรง แต่กระบวนการผลิตสารดังกล่าวเกิดจากการสังเคราะห์มาจาซินแก๊ส (Producer gas หรือ Syngas) ซึ่งได้มาจากการทำให้เกิดปฏิกิริยา reforming ของมีเทน แต่กระบวนการ reforming ของมีเทนเป็นกระบวนการที่ต้องใช้พลังงานสูง ทำให้ขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการที่เป็นต้นทุนหลักในการผลิตเคมีภัณฑ์ต่างๆ จากมีเทน จึงเป็นที่สนใจในการหากระบวนการที่จะเปลี่ยนมีเทนไปเป็นสารเคมีต่างๆ เหล่านี้โดยตรงภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิและความดันที่ต่ำกว่าการผลิต Syngas จากมีเทน ซึ่งกระบวนการดังกล่าวต้องการสารออกซิเดนต์ที่มีความว่องไวสูง หนึ่งในสารออกซิเดนต์ที่ได้รับความสนใจคือแก๊สไนโตรสออกไซด์ (N_2O) ซึ่งการเปลี่ยนมีเทนไปเป็นเมทานอลเป็นขั้นตอนที่สำคัญ เนื่องจากสมบัติทางเคมีของเมทานอล เมทานอลจะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้ง่ายกว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทน โดยในส่วนนี้จะทำการศึกษากระบวนการเปลี่ยนมีเทนไปเป็นเมทานอลโดยอาศัยการศึกษาทางเคมีคำนวณ (Computational Chemistry)

จากงานวิจัยพบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยา Partial Oxidation ของมีเทนเริ่มต้นจากการการแตกตัวของสารออกซิเดนต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นอะตอมออกซิเจนที่เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาและแก๊สไนโตรเจน หลังจากนั้นโมเลกุลจะเข้ามาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอะตอมออกซิเจนที่เกิดขึ้น สิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้โมเลกุลเมทานอลออกมาตามที่แสดงในสมการเคมีที่ (1)-(6)

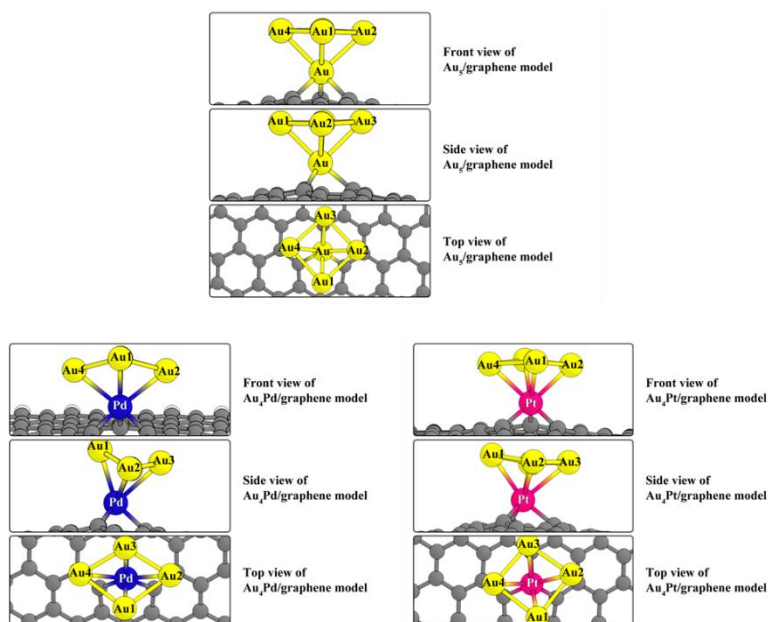


ได้ทำการศึกษากระบวนการดังกล่าวบนอนุภาคนาโนของทองซึ่งประกอบด้วยอะตอมทองทั้งหมด 4 อะตอม จากการทดลองพบว่าอนุภาคนดังกล่าวสามารถที่จะสังเคราะห์ได้และพบว่ามีความสามารถในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่างอาทิเช่นปฏิกิริยาเติมน้ำของอัลคาล์โดยมีสารประกอบเอสเธอร์เป็นตัวช่วย (ester-assisted

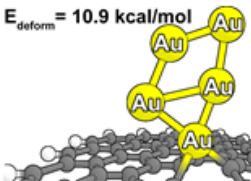
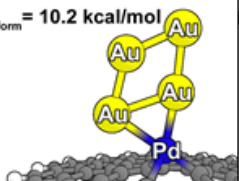
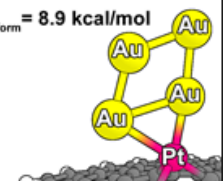
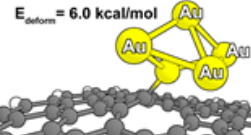
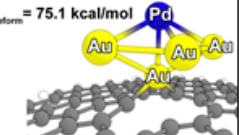
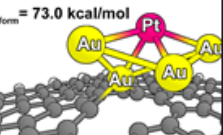
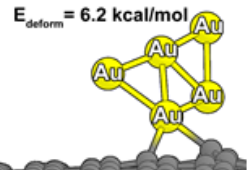
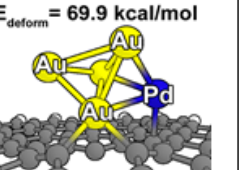
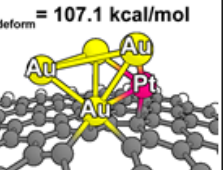
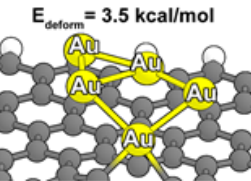
hydration of alkynes) และทำการศึกษาอิทธิพลของวัสดุรองรับที่มีอะตอมโลหะทรานซิชันต่างๆอันได้แก่ atomic TM-decorated graphenes (TM = Au, Pd และ Pt) ต่อการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโน Au_4

ภายใต้สภาวะอิสระ (Isolated cluster) อนุภาคนาโนทอง (Au_4) มีสมบัติทางแม่เหล็กเป็น nonmagnetic โดยมีสถานะพื้นเป็น singlet spin state มีโครงสร้างเป็นรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน (rhombus) ซึ่งโครงสร้างนี้มีความเสถียรมากกว่าโครงสร้างที่อยู่ในรูปทรงสามมิติอย่างโครงสร้างปิระมิดฐานสามเหลี่ยม (triangular pyramid) ซึ่งโครงสร้างอันหลังนี้มักเป็นโครงสร้างที่พบมากในอนุภาคนาโนของโลหะต่างๆ ที่มีองค์ประกอบอยู่ 4 อะตอม โดยที่ประจุทางไฟฟ้าของอนุภาคนาโนที่อยู่ในรูปของสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนจะมีสมบัติเป็นไอออนบวกสลับกับไอออนลบ โดยอะตอมที่มีประจุบวกจะมีค่าเท่ากับ $0.170e$ ในขณะที่อะตอมที่มีประจุลบจะมีค่าเท่ากับ $-0.170e$ เมื่อนำเอาอนุภาคโลหะมาเกาะอยู่บนอะตอมโลหะที่ฝังอยู่บนพื้นผิวของกราฟีน พบว่าสมบัติต่างๆ ของอะตอมในอนุภาคนาโนแตกต่างออกไปเมื่อเทียบกับอนุภาคนาโนอิสระ

บนพื้นผิวของวัสดุรองรับ atomic TM-decorated graphenes (TM = Au, Pd และ Pt) รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างของอนุภาคนาโนบนวัสดุรองรับทั้งสามชนิดจากการคำนวณทางควอนตัมพบว่าโครงสร้างที่แสดงในรูปเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรที่สุดสำหรับการยึดเกาะของอนุภาคนาโนบนวัสดุรองรับทั้ง 3 ชนิดเมื่อเทียบกับโครงสร้างแบบต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2 จากการคำนวณพบว่าการดูดซับของอนุภาคนาโนบนวัสดุทั้งสามชนิดมีค่าเท่ากับ -67.8 , -57.0 , -64.5 สำหรับการดูดซับบน Au-decorated graphene, Pd-decorated graphene, และ Pt-decorated graphene ตามลำดับ



รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างของอนุภาคนาโนบนวัสดุรองรับ atomic TM-decorated graphenes (TM = Au, Pd และ Pt)

Complexes	Systems		
	Au ₅ /graphene	Au ₄ Pd/graphene	Au ₄ Pt/graphene
A1	$E_{\text{deform}} = 10.9 \text{ kcal/mol}$ 	$E_{\text{deform}} = 10.2 \text{ kcal/mol}$ 	$E_{\text{deform}} = 8.9 \text{ kcal/mol}$ 
A2	$E_{\text{deform}} = 6.0 \text{ kcal/mol}$ 	$E_{\text{deform}} = 75.1 \text{ kcal/mol}$ 	$E_{\text{deform}} = 73.0 \text{ kcal/mol}$ 
A3	$E_{\text{deform}} = 6.2 \text{ kcal/mol}$ 	$E_{\text{deform}} = 69.9 \text{ kcal/mol}$ 	$E_{\text{deform}} = 107.1 \text{ kcal/mol}$ 
A4	$E_{\text{deform}} = 3.5 \text{ kcal/mol}$ 		

รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างของอนุภาคโลหะแบบต่างๆบนกราฟีน E_{deform} คำนวณจากผลต่างของพลังงานของโครงสร้างนั้นๆ เทียบกับพลังงานของโครงสร้างในระบบที่เกี่ยวข้องที่แสดงในรูปที่ 1 ค่าพลังงานที่เป็นบวกแสดงถึงความไม่เสถียรของโครงสร้าง

จากผลการทดลองพบการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าของอนุภาคทองคำนาโนภายหลังการดูดซับลงบนวัสดุรองรับทั้งสามชนิด เมื่ออยู่บนวัสดุรองรับพบว่าจะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากอนุภาคทองคำนาโนไปยังวัสดุรองรับ ส่งผลให้อนุภาคนาโนมีประจุทางไฟฟ้าเกิดขึ้นมีค่าทางประจุไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปจากเป็นกลางทางไฟฟ้าในสภาวะอิสระเปลี่ยนเป็น $+0.205e$, $+0.213e$, $+0.106e$ ตามลำดับ ในขณะที่อะตอมโลหะที่อยู่บนผิวของกราฟีนจะมีสมบัติทางไฟฟ้าเปลี่ยนไปอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับในสภาวะอิสระจากสถานะที่เป็นประจุบวกจะเปลี่ยนไปเป็นประจุลบ $-0.172e$, $-0.309e$, $-0.398e$ สำหรับอะตอม Au, Pd และ Pt ที่อยู่บนผิวกราฟีน ตามลำดับ เพื่อดูเสถียรภาพอนุภาคโลหะบนพื้นผิวกราฟีน ได้ทำการคำนวณค่าพลังงานที่ใช้ในการดึงอนุภาคโลหะทั้งสามชนิดอันได้แก่ Au₅, Au₄Pd, และ Au₄Pt ออกจากพื้นผิวของกราฟีน พบว่ามีค่าพลังงานเท่ากับ -73.5 , -106.3 , and $-157.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ สำหรับอนุภาค supported Au₅, supported Au₄Pd และ supported Au₄Pt ตามลำดับ ซึ่งค่าพลังงานดังกล่าวมีค่าสูงมากพอที่จะแสดงให้เห็นว่าการดูดซับของอนุภาคดังกล่าวบนพื้นผิวของกราฟีนมีความเสถียร

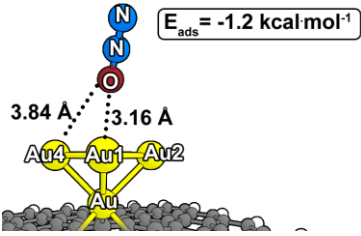
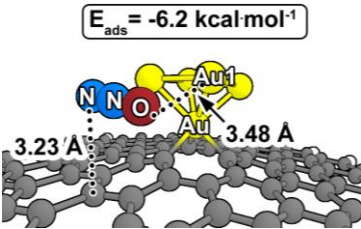
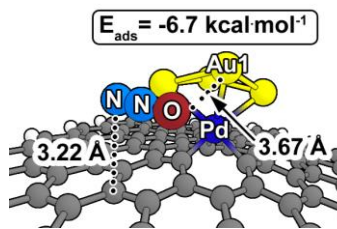
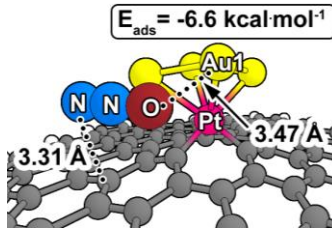
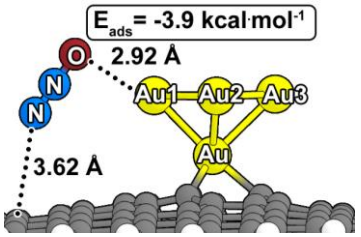
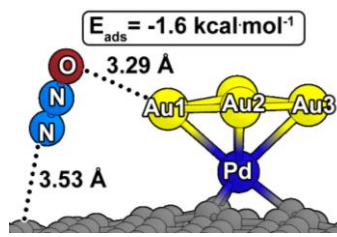
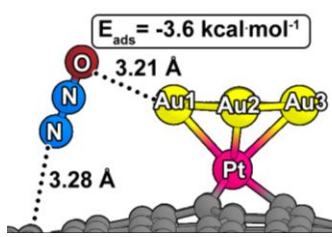
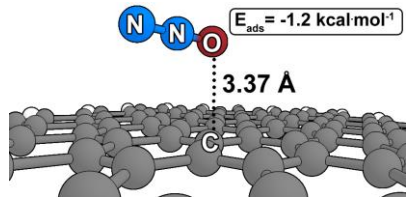
N₂O decomposition

ในทั้งสามกรณีพบว่าอะตอมทอง (Au1) จะมีค่าประจุไฟฟ้าเชิงบวกมากกว่าอะตอมทอง Au2, Au3, Au4 จึงใช้ค่าทางประจุไฟฟ้าเป็นตัวชี้วัดตำแหน่งที่จะเกิดการดูดซับกับโมเลกุลไนตรัสออกไซด์ ในทั้งสามกรณี

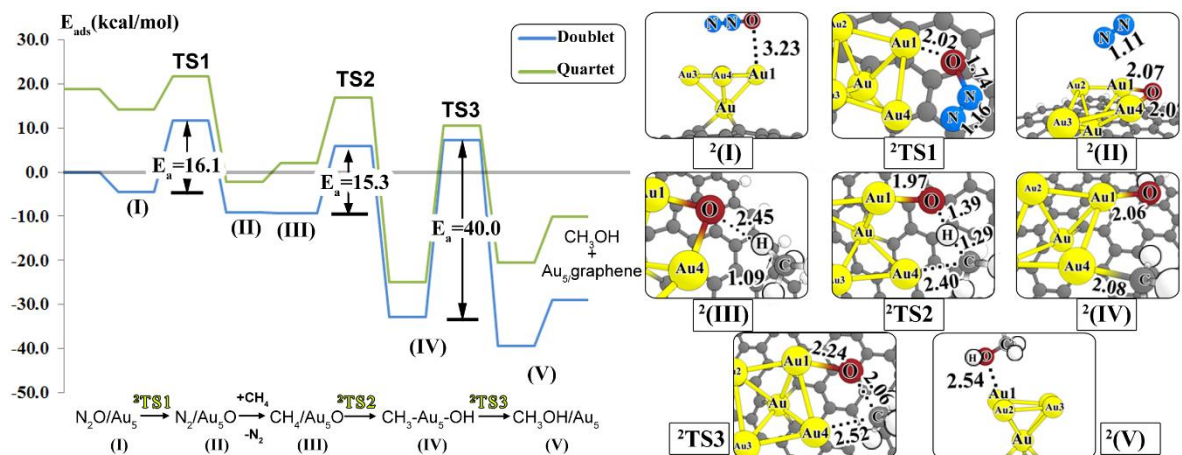
พบว่าถึงแม้ค่าประจุทางไฟฟ้าในส่วนของ Au_4 ในระบบ supported Au_5 , supported Au_4Pd และ supported Au_4Pt มีความแตกต่างกันแต่การดูดซับของโมเลกุลของตำแหน่ง $Au1$ ของระบบเหล่านี้ไม่แตกต่างกัน การคำนวณพบว่าถึงแม้การเปลี่ยนชนิดโลหะในตำแหน่งอะตอมยึดเกาะจากอะตอม Au ไปเป็นอะตอม Pd หรืออะตอม Pt จะมีผลต่อโครงสร้างทางไฟฟ้าของระบบและประจุทางไฟฟ้าของอะตอมต่างๆ ตามที่แสดงก่อนหน้านี้ แต่ออร์บิทัลหลักของโลหะทองที่ใช้ในการดูดซับโมเลกุลไนตรัสออกไซด์เป็น s ออร์บิทัล การดูดซับของโมเลกุลไนตรัสออกไซด์บนอนุภาคเหล่านี้จึงไม่ได้เป็นการดูดซับผ่านแรงทางไฟฟ้า มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลไนตรัสออกไซด์กับโลหะน้อย การดูดซับของโมเลกุลไนตรัสออกไซด์จึงเป็นแรงดึงดูดแบบอ่อนๆอย่างแรงแรงวันเดอร์วาลส์ ซึ่งมีค่าพลังงานเท่ากับ -4.5 kcal/mol และถึงแม้จะมีค่าพลังงานน้อยกว่าการดูดซับในรูปแบบ $N_2O||Au1-Au4$ direction ตามแสดงในรูปที่ 3 แต่ระยะทางของอะตอมออกซิเจนของโมเลกุลไนตรัสออกไซด์กับอะตอมทอง $Au1$ จะมีระยะทางสั้นที่สุด ดังนั้นกระบวนการแตกตัวของโมเลกุลไนตรัสออกไซด์จึงเริ่มต้นด้วยการดูดซับที่อะตอม $Au1$ ของระบบต่างๆ

ในขั้นตอนการแตกตัวของโมเลกุลไนตรัสออกไซด์ อิเล็กตรอนของโลหะจะถูกส่งต่อไปยัง antibonding ของโมเลกุลไนตรัสออกไซด์ทำให้เกิดการแตกพันธะ N-O พร้อมกับการสร้างพันธะระหว่างอะตอมทองกับอะตอมออกซิเจนเกิดขึ้นพร้อมกันในแสดงในรูปที่ 4-6 โครงสร้าง TS1 การแทนที่อะตอมยึดเกาะด้วยอะตอม Pd หรืออะตอม Pt มีผลต่อค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ในขั้นตอนนี้ ทำให้ปริมาณอิเล็กตรอนที่จะส่งไปยังระดับพลังงาน antibonding ของโมเลกุลไนตรัสออกไซด์มากขึ้น ส่งผลให้จากค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในกรณีของ $Au_5/graphene$ ที่มีค่าเท่ากับ 16.1 kcal/mol ลดลงมาเป็น 13.8 และ 11.8 kcal/mol สำหรับในกรณีของ $Au_4Pd/graphene$ และ $Au_4Pt/graphene$ ตามลำดับ การแตกตัวของไนตรัสออกไซด์ก่อให้เกิดอนุภาคโลหะออกไซด์และโมเลกุลไนโตรเจนซึ่งกระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการคายความร้อนมีค่าพลังงานการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ -9.2 , -8.6 และ -11.3 kcal/mol สำหรับการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $Au_5/graphene$, $Au_4Pd/graphene$ และ $Au_4Pt/graphene$ ในขั้นตอนต่อมาโมเลกุลมีเทนจะเข้ามาดูดซับลงบนตำแหน่งออกไซด์ที่เกาะอยู่บนอนุภาคโลหะผ่านพันธะเคมีอ่อนๆอย่างแรงแวลเดอร์วาลส์ ในกระบวนการแตกพันธะ C-H ของโมเลกุลมีเทนจะเกิดผ่านกระบวนการ 2 กระบวนการคือ อิเล็กตรอนจากพันธะ C-H จะถูกส่งต่อไปยัง antibonding ที่ว่างของอนุภาคโลหะผ่านกระบวนการที่เรียกว่า σ -donation และอีกขบวนการหนึ่งจะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากอนุภาคโลหะไปยัง antibonding C-H ของโมเลกุลมีเทนผ่านกระบวนการที่เรียกว่า π -back-donation ซึ่งทั้งสองกระบวนการเป็นกระบวนการหลักที่จะนำไปสู่การแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลมีเทน สิ่งหนึ่งที่ทำให้โลหะทรานซิชันมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเคมีต่างๆได้แตกต่างกับโลหะในกลุ่มอื่นอย่างหมู่ IA, IIA คือการที่มีอิเล็กตรอนใน d-orbital นอกจากจะเอื้อต่อขบวนการแตกพันธะผ่าน π -back-donation แล้ว อิทธิพลจากสนามทางไฟฟ้าของหมู่

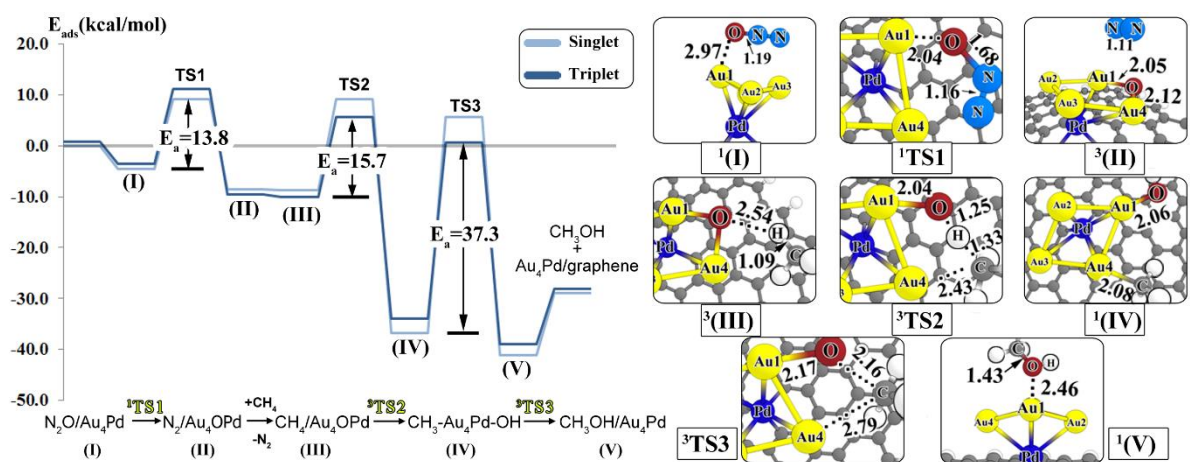
ต่างๆ รอบอะตอมโลหะยังส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของชั้นพลังงาน จึงทำให้สถานะพื้นของโครงสร้างเกิดขึ้น ตามมาอาจจะเปลี่ยนแปลงไปจากสถานะพื้นเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

Modes of adsorption	Systems		
	Au ₅ /graphene	Au ₄ Pd/graphene	Au ₄ Pt/graphene
N ₂ O ⊥ Au ₄ plane		-	-
N ₂ O ∥ Au1-Au4 direction			
Between Au1 and graphene			
(a)			
N ₂ O ∥ graphene			
(b)			

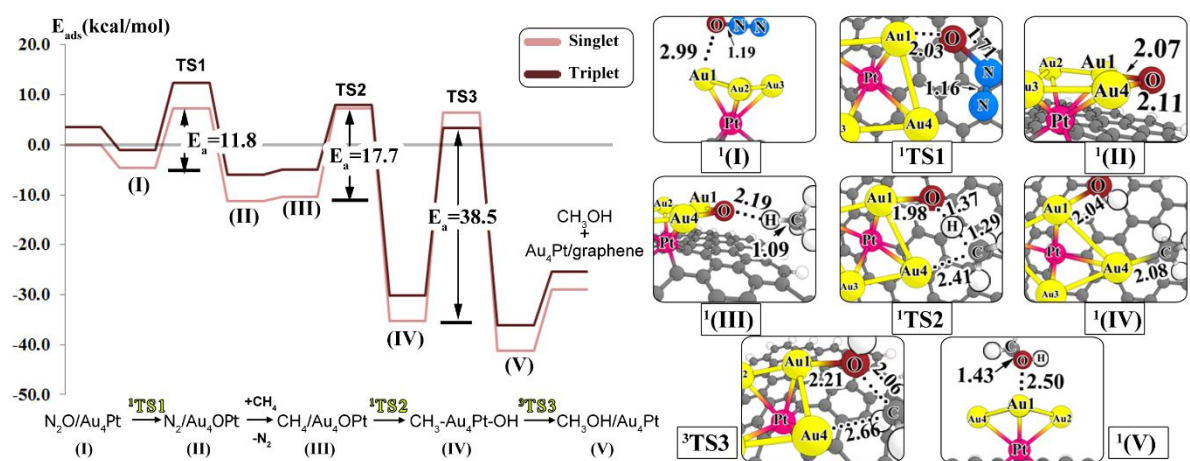
รูปที่ 3 แสดงโครงสร้างการดูดซับของก๊าซไนตรัสออกไซด์ของอนุภาคโลหะแบบต่างๆบนกราฟีน (a) และบนพื้นผิวกราฟีน (b)



รูปที่ 4 แสดงโครงสร้างต่างๆที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา Partial oxidation ของมีเทนด้วยโมเลกุลไนตรัสออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Au}_5/\text{graphene}$



รูปที่ 5 แสดงโครงสร้างต่างๆที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา Partial oxidation ของมีเทนด้วยโมเลกุลไนตรัสออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Au}_4\text{Pd}/\text{graphene}$



รูปที่ 6 แสดงโครงสร้างต่างๆที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา Partial oxidation ของมีเทนด้วยโมเลกุลไนตรัสออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Au}_4\text{Pt}/\text{graphene}$

ดังนั้นในการศึกษานี้จึงคำนึงถึงกระบวนการเร่งปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างใน spin state ที่ต่ำที่สุดสองอันดับในแต่ละระบบ อันได้แก่ doublet และ quartet spin states สำหรับการเร่งปฏิกิริยาบน $\text{Au}_5/\text{graphene}$, singlet และ triplet spin states สำหรับการเร่งปฏิกิริยาทั้งบนระบบ $\text{Au}_4\text{Pd}/\text{graphene}$ และบนระบบ $\text{Au}_4\text{Pt}/\text{graphene}$

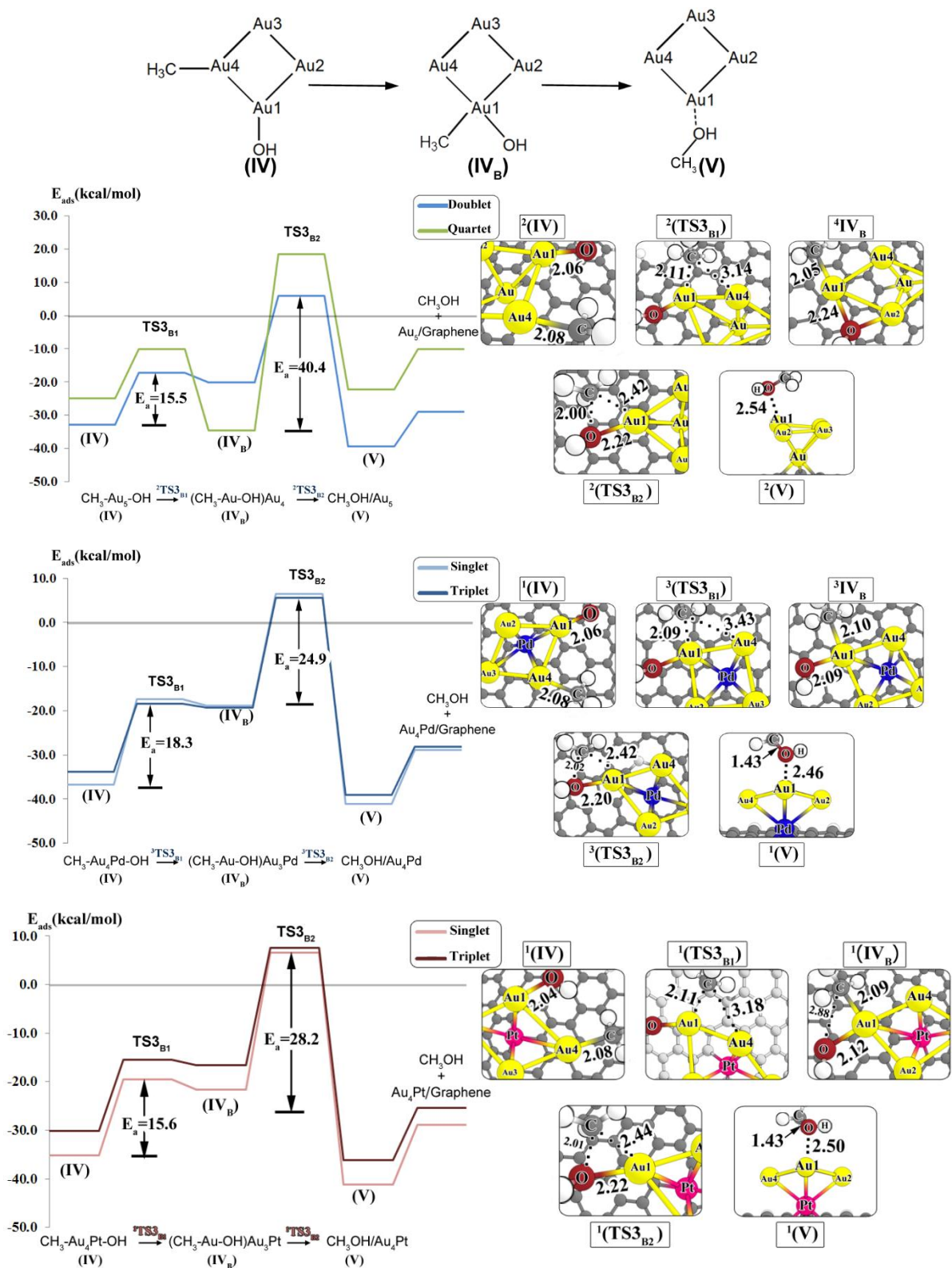
Partial oxidation of methane

หลังการแตกตัวของไนตรัสออกไซด์เกิดเป็นอนุภาค metal-oxo ขึ้น จากการทดลองจะพบว่าสถานะพื้นของของ $\text{Au}_4\text{OPd}/\text{graphene}$ จะเปลี่ยนจากสถานะ singlet ไปเป็นสถานะ triplet ในขณะที่สถานะพื้นของ $\text{OAu}_5/\text{graphene}$ และ $\text{OAu}_4\text{Pt}/\text{graphene}$ คือ doublet, singlet และ singlet spin state ตามลำดับ ซึ่งในทั้งสามกรณีจะพบว่าหมู่ oxo ที่เกิดขึ้นมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแตกพันธะของโมเลกุลมีเทนเกิดเป็นลิแกนด์ -OH และ -CH₃ เกาะอยู่บนอะตอมทองของอนุภาคโลหะ ในขั้นตอนนี้มีค่าพลังงาน activation เท่ากับ 15.3, 15.7 และ 17.7 kcal/mol สำหรับการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{OAu}_5/\text{graphene}$, $\text{OAu}_4\text{Pd}/\text{graphene}$ และ $\text{OAu}_4\text{Pt}/\text{graphene}$ ตามลำดับ และมีค่าการเปลี่ยนแปลงทางพลังงานหลังขั้นตอนนี้เป็นลบมากกว่า -20 kcal/mol แสดงให้เป็นถึงกระบวนการดังกล่าวนี้เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองในทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamically favorable step) ซึ่งนำไปสู่การเกิดหมู่ -OH และ -CH₃ สร้างพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมทอง ($\text{CH}_3\text{-Au}_4\text{M-OH}$: M = Au, Pd, or Pt) ในกระบวนการสร้างโมเลกุลเมทานอลจะสามารถเกิดขึ้นได้ผ่านสองกระบวนการคือการเข้าจับคู่กันโดยตรงของหมู่ลิแกนด์ทั้งสอง ดังแสดงในขั้นตอน TS3 ในรูปที่ 3 ซึ่งจะเป็นการจับคู่กันของหมู่ลิแกนด์ที่เกาะอยู่กับสองอะตอมทองที่อยู่ติดกันซึ่งจะพบว่ากระบวนการดังกล่าวมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) สูงที่สุดเมื่อเทียบกับค่าพลังงานที่ต้องการในกระบวนการต่างๆ จึงถือว่าขั้นตอนนี้เป็นขั้นกำหนดการเกิดปฏิกิริยา (rate-determining step) จากการคำนวณจะพบว่าค่าพลังงาน activation ในขั้นตอนนี้เท่ากับ 40.0, 37.3 และ 38.5 kcal/mol สำหรับการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Au}_5/\text{graphene}$, $\text{Au}_4\text{Pd}/\text{graphene}$ และ $\text{Au}_4\text{Pt}/\text{graphene}$ ตามลำดับ

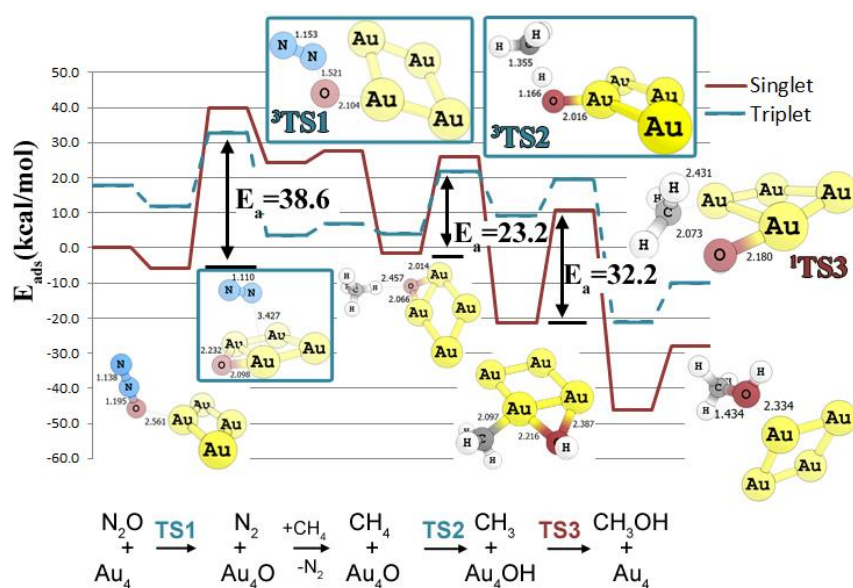
นอกเหนือจากการถ่ายเทหมู่ -CH₃ เพื่อไปรวมกับหมู่ OH แล้วกระบวนการที่เป็นกระบวนการแข่งขันในขั้นตอนนี้คือการถ่ายเทหมู่ CH₃ ไปยังอะตอมอื่นบนอนุภาคโลหะ หนึ่งในนั้นการถ่ายเทไปยังอะตอมทองที่มีหมู่ -OH อยู่ ดังแสดงในแผนภาพพลังงานในรูปที่ 7 ซึ่งกระบวนการอันหลังนี้พบว่าเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นได้เร็วกว่ากระบวนการสร้างเมทานอลผ่าน TS3 มีค่า activation energy เท่ากับ 15.5, 18.3, และ 15.6 kcal/mol สำหรับการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Au}_5/\text{graphene}$, $\text{Au}_4\text{Pd}/\text{graphene}$ และ $\text{Au}_4\text{Pt}/\text{graphene}$ ตามลำดับ เกิดเป็นสารประกอบที่มีหมู่ลิแกนด์ -OH และ -CH₃ เกาะอยู่บนอะตอมทองเดียวกันและมีค่าพลังงานในการเกิดเมทานอลผ่านสารประกอบนี้ได้เร็วขึ้นในกรณีของ $\text{Au}_4\text{Pd}/\text{graphene}$ และ

Au₄Pt/graphene เนื่องจากมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์น้อยกว่าเมื่อเทียบกับพลังงานที่ต้องใช้ในขั้นตอน TS3 ซึ่งผลของชนิดอะตอมยึดเกาะ นอกจากจะมีผลต่อการจัดเรียงอิเล็กตรอนของอนุภาคโลหะแล้วยังมีผลอย่างยิ่งต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคที่อยู่ข้างบนซึ่งก็คือส่วนของ Au₄ ในแต่ละระบบ พบว่าการที่ชนิดของอะตอมยึดเกาะเปลี่ยนแปลงไปยังทำให้ความแข็งแรงของพันธะระหว่างอะตอมทองและหมู่ลิแกนด์ทั้ง -OH และ -CH₃ ซึ่งช่วยให้กระบวนการที่จะสร้างเมทานอลจากการรวมตัวของลิแกนด์ทั้งสองเกิดได้ง่ายขึ้นด้วย ผลการคำนวณนี้เป็นการประยุกต์ใช้ metal-embedded graphene ในการปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคโลหะต่างซึ่งในที่นี้คืออนุภาค Au₄ ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา partial oxidation ของมีเทนโดยมีไนตรัสออกไซด์ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา

ปราศจากวัสดุรองรับพบว่า อนุภาคนาโนของทอง (Au₄) จะเป็นอนุภาคที่เฉื่อยต่อการเร่งปฏิกิริยานี้ตามที่แสดงในรูปที่ 7 พบว่าการแตกตัวของโมเลกุลไนตรัสออกไซด์บนอนุภาคนาโนของทองเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและเกิดผ่านขั้นตอนที่มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์สูงมากถึง 38.6 kcal/mol และสองขั้นตอนถัดมาที่เกี่ยวข้องกับการออกซิเดชันของโมเลกุลมีเทนด้วยออกไซด์ของทองเกิดผ่านกระบวนการที่มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 23.2 และ 32.2 6 kcal/mol ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับแผนผังพลังงานที่เกี่ยวข้องในระบบที่มีวัสดุรองรับแสดงให้เห็นชัดเจนถึงความสำคัญของอิทธิพลจากวัสดุรองรับ ที่สามารถกระตุ้นสมบัติทางไฟฟ้าของอนุภาคทองผ่านการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างวัสดุรองรับกับอนุภาคนาโนของทอง ซึ่งนอกจากจะช่วยยับยั้งการรวมตัวของอนุภาคนาโนของทองแล้วยังช่วยส่งเสริมให้อนุภาคนาโนของทองมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของมีเทนโดยมีก๊าซไนตรัสออกไซด์เป็นสารออกซิเดนต์



รูปที่ 7 แสดงโครงสร้างต่างๆที่เกี่ยวข้องในการเกิดโมเลกุลเมทานอลผ่านการเกิดสารมัธยันต์ IV_B บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิด



รูปที่ 8 แสดงโครงสร้างต่างๆที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา Partial oxidation ของมีเทนด้วยโมเลกุลไนตรัสออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนทอง (Au_4 nanocluster)

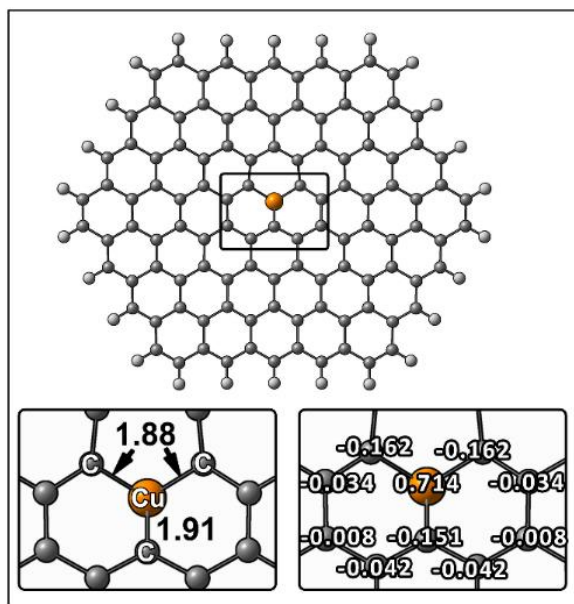
การเร่งปฏิกิริยารีดักชันของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์

นอกเหนือจากความสนใจในการศึกษาพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยนโมเลกุลมีเทนไปเป็นโมเลกุลที่มีมูลค่าสูงขึ้น คาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นหนึ่งในกลุ่มโมเลกุล C1 (โมเลกุลที่มีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนอะตอมเพียง 1 อะตอม) ถูกพิจารณาว่าเป็นหนึ่งในแหล่งคาร์บอนที่มีอยู่มากมาย ก๊าซนี้เป็นวัตถุดิบสำคัญในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสงของพืชเพื่อใช้คาร์บอนและออกซิเจนในการสังเคราะห์คาร์โบไฮเดรตจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสงนี้ นอกจากนี้ก๊าซดังกล่าวเป็นก๊าซเรือนกระจกและเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน หลากหลายงานวิจัยจึงมุ่งเน้นหากระบวนการที่จะนำเอา CO_2 มาใช้ประโยชน์นอกเหนือจากจะเป็นการช่วยลดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมแล้ว ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่โดยมากมักจะได้อาจมาจากการใช้ปิโตรเลียมเป็นวัตถุดิบ ดังนั้นการแปรสภาพ CO_2 เป็นพลังงานสะอาดหรือสารเคมีต่างๆ ยังช่วยลดใช้ปิโตรเลียม

ในกระบวนการแปรสภาพ CO_2 มีหลากหลายวิธีการที่ได้รับความสนใจ หนึ่งในนั้นคือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการช่วยเร่งปฏิกิริยารีดักชันของ CO_2 ไปเป็นสารที่มีมูลค่าต่างๆ อาทิเช่น กรดฟอร์มิก พอร์มาดีไฮด์ เมทานอล หรือ ไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ ซึ่งกระบวนการที่เป็นหัวใจสำคัญคือการเปลี่ยน CO_2 ไปเป็นกรดฟอร์มิกถือเป็นขั้นตอนที่ยากที่สุด เนื่องจากก๊าซ CO_2 มีความเฉื่อยจึงต้องใช้พลังงานปริมาณมากเข้าไปกระตุ้นก๊าซ จากรายงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าโลหะแทรนซิชันหลายๆชนิดสามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ CO_2 พบว่าโลหะในหมู่ 11 มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้ดี จึงได้มีการศึกษาการประยุกต์ใช้โลหะในหมู่ดังกล่าวในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ ทองแดงถูกพบว่ามีสมบัติที่ดีสำหรับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนก๊าซ

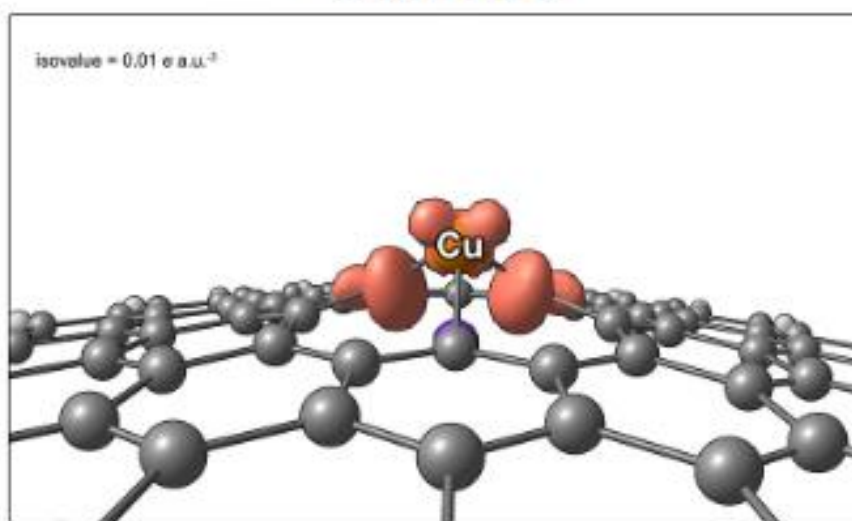
คาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นสารเคมีต่างๆ แต่อย่างไรก็ตามกลไกการเร่งปฏิกิริยาบนโลหะทองแดงเหล่านี้รวมทั้งบทบาทของวัสดุรองรับต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยายังคงไม่ชัดเจน การศึกษาทางเคมีคำนวณมีบทบาทอย่างยิ่งในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในช่วงเวลาระดับนาโน (ns) ที่ไม่สามารถใช้เครื่องมือทั่วไปตรวจสอบได้ จากการคำนวณพบว่าอะตอมทองแดงที่อยู่บนหน้า (111) ที่ไม่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว แต่กลับพบว่าอะตอมทองแดงที่อยู่ในตำแหน่งที่เข้าถึงได้ง่ายและมีจำนวนพันธะล้อมรอบที่น้อยดั่งอะตอมทองแดงที่อยู่ในหน้า (100), (211), (110) กลับมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้ ดีกว่าอะตอมที่อยู่ในหน้า (111) จากงานวิจัยชิ้นนี้จะเห็นว่าจะมีอะตอมทองแดงบางอะตอมที่อยู่ในสภาวะแวดล้อมที่เหมาะสมเท่านั้นจึงจะสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการพัฒนาการประยุกต์ใช้วัสดุต่างๆมาเป็นตัววัสดุรองรับที่จะสามารถทำให้ทองแดงอยู่ในสภาวะที่มีความว่องไวต่อการไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ หนึ่งในวัสดุที่สามารถจะเก็บรักษาให้โลหะต่างๆ อยู่ในสภาวะอะตอมหรืออนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรได้คือกราฟีน

ได้มีการทดสอบเบื้องต้นถึงชนิดของโลหะที่เหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยานี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องจำเป็นต้องมีความจำเพาะต่อการจับโมเลกุลไฮโดรเจนและสามารถที่จะแตกพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรงของโมเลกุลดังกล่าวโดยง่าย หนึ่งในโลหะที่เหมาะสมคือทองแดง พบว่าเมื่อนำอะตอมทองแดงไปฝังอยู่บนพื้นผิวของกราฟีน โลหะดังกล่าวจะมีความจำเพาะต่อการจับโมเลกุลไฮโดรเจนซึ่งจะแสดงผลการคำนวณที่ได้ในส่วนถัดไป ในการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของอะตอมทองแดงที่ฝังอยู่บนผิวของกราฟีนเพื่อการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ใช้ระเบียบวิธีการ M06-L/6-31G(d,p) + SDD โดยที่ใช้ 6-31G(d,p) basis set กับอะตอมคาร์บอน อะตอมไฮโดรเจน อะตอมออกซิเจน และ SDD basis set กับอะตอมทองแดง รูปที่ 9 แสดงโครงสร้างของอะตอมทองแดงที่ฝังอยู่บนผิวของกราฟีน จากการคำนวณระยะพันธะระหว่างอะตอมทองแดงกับอะตอมคาร์บอนของกราฟีนมีระยะเท่ากับ 1.88-1.91 Å ซึ่งมีค่าสอดคล้องกับระยะที่ได้จากการใช้แบบจำลอง periodic ที่ได้มีการรายงานก่อนหน้านี้ สถานะทางไฟฟ้า (electronic state) ของวัสดุนี้คือ doublet spin state มีความเสถียรมากกว่าสถานะ quartet spin state อยู่ 1.5 kcal/mol หลังการฝังบนผิวของกราฟีน อิเล็กตรอนของอะตอมทองแดงถูกถ่ายเทไปยังอะตอมคาร์บอนของวัสดุรองรับ ส่งผลให้อะตอมทองแดงเกิดประจุไฟฟ้าขึ้นมีค่าเท่ากับ +0.714e และมีการจัดเรียงของอิเล็กตรอนบนอะตอมทองแดงเป็น $4s^{0.44}3d^{9.50}4p^{0.35}4d^{0.01}$ จาก $4s^13d^{10.0}$ ที่สถานะอะตอมอิสระ ตามที่แสดงในรูปที่ 10 อิเล็กตรอนที่ไม่เข้าคู่ (unpaired electrons) จะอยู่บริเวณอะตอมทองแดงและอะตอมคาร์บอนที่เกิดพันธะกับอะตอมทองแดง โดยมีความหนาแน่นของสปิน (spin density) เท่ากับ 0.357 .0357 และ 0.287 สำหรับอะตอมคาร์บอนสองอะตอมและอะตอมทองแดง ตามลำดับ

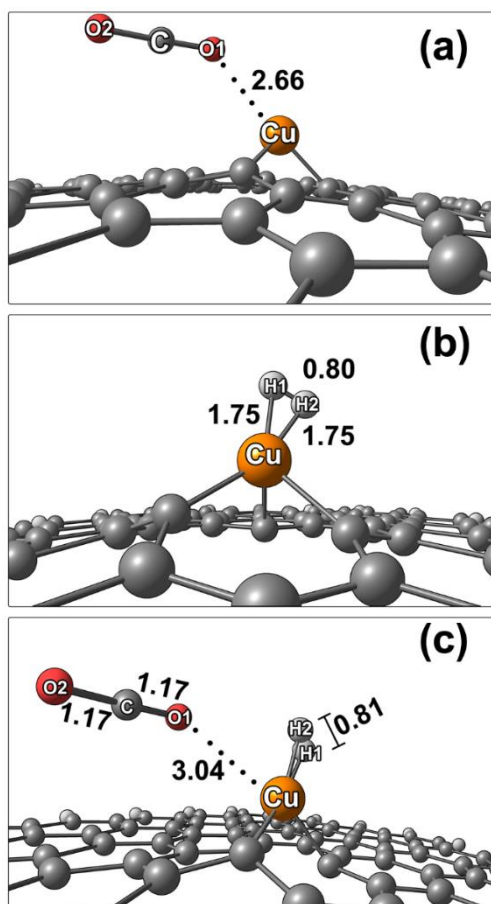


รูปที่ 9 แสดงโครงสร้างแบบจำลองของอะตอมทองแดงที่ฝังอยู่บนกราฟีนและประจุของอะตอมต่างที่ได้จากการคำนวณด้วยวิธีการ Natural population analysis (NPA)

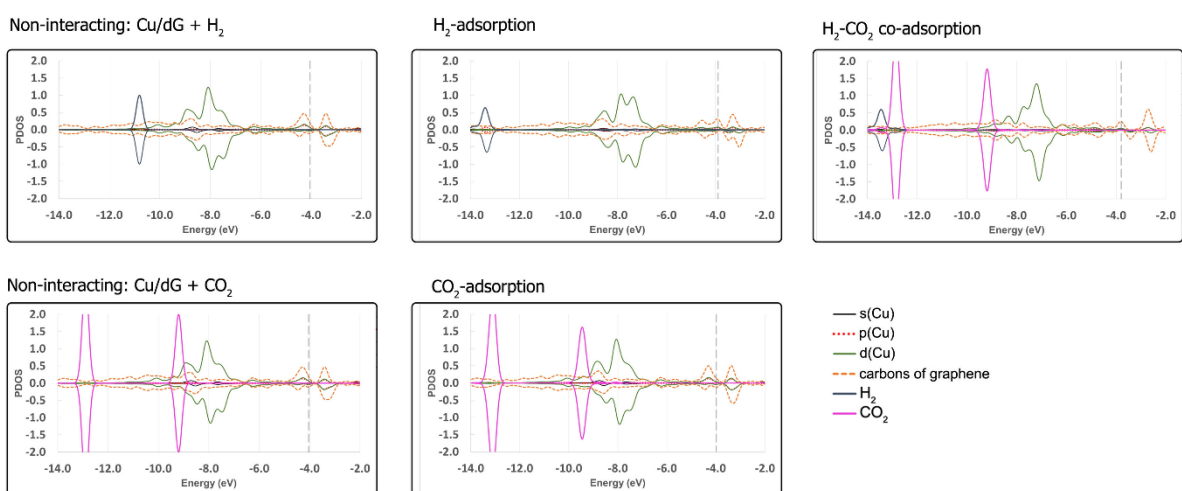
Cu-dG



รูปที่ 10 แสดงแผนภาพความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ไม่เข้าคู่ (spin density) (สีส้ม) ขนาดของแผนภาพแปรผันโดยตรงกับปริมาณของอิเล็กตรอนที่ไม่เข้าคู่ (unpaired electrons) ในบริเวณนั้น



รูปที่ 11 แสดงโครงสร้างของโมเลกุลต่างๆที่เกี่ยวข้องบนวัสดุ Cu/dG (a) การดูดซับของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ (b) การดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจน และ (c) การดูดซับของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และโมเลกุลไฮโดรเจนพร้อมกัน (co-adsorption complex) ระยะพันธะระหว่างอะตอมในภาพอยู่ในหน่วย Å



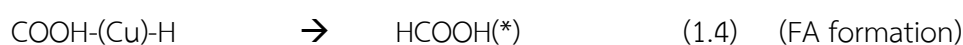
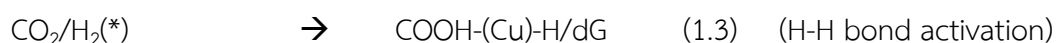
รูปที่ 12 แสดงแผนภาพ DOS ของการดูดซับโมเลกุลไฮโดรเจน (H2 adsorption) โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ (CO2 adsorption) และ การดูดซับโมเลกุลทั้งสองพร้อมกัน (H2-CO2 co-adsorption)ตามโครงสร้างที่แสดงในรูปที่ 3 เทียบกับระบบอ้างอิง (non-interacting system)

ได้ทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับโมเลกุลที่เกี่ยวข้องกับอะตอมทองแดงที่ฝังบนผิวกราฟีน (Cu/dG) โครงสร้างของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และโมเลกุลไฮโดรเจน (H_2) บนวัสดุ Cu/dG ดังแสดงในรูปที่ 11 จากผลการคำนวณการดูดซับของโมเลกุลทั้งสองบนอะตอมทองแดงเป็นการดูดซับแบบอ่อนๆ มีค่าพลังงานในการดูดซับเท่ากับ -6.1 และ -5.1 kcal/mol สำหรับการดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจนและโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ตามลำดับ ซึ่งค่าพลังงานดังกล่าวยังมากกว่าค่าพลังงานที่คายออกมาจากการดูดซับบนพื้นผิวของกราฟีน อาศัยข้อมูลจากค่าพลังงานจะพบว่าการดูดซับของโมเลกุลทั้งสองชนิดนี้พบว่าเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) แต่เมื่อทำการวิเคราะห์ข้อมูลจากการสร้างกราฟ Density of states (DOS) ดังแสดงในรูปที่ 12 จะพบว่าแม้ค่าพลังงานของการดูดซับโมเลกุลทั้งสองชนิดจะแตกต่างกันเพียงแค่ 1 kcal/mol แต่กระบวนการดูดซับของโมเลกุลทั้งสองแตกต่างกันอย่างชัดเจน จากภาพที่แสดงแสดงแผนภาพ DOS ของระบบที่มีวัสดุ Cu/dG และโมเลกุลทั้งสองที่ปราศจากการสร้างพันธะซึ่งกันและกัน (Non-interacting systems) จากแผนภาพ DOS ในระบบดังกล่าวจะเห็นจุดสูงสุดของเส้นกราฟที่ตำแหน่ง -10.8 eV และ -9.4 eV ในระบบ Non-interacting systems ของ Cu/dG + H_2 และ Cu/dG+ CO_2 ตามลำดับซึ่งเป็นจุดที่แสดงตำแหน่งของพลังงานของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับการสร้างพันธะขึ้นมาของโมเลกุลไฮโดรเจนและ non-bond MOs ของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ หลังการดูดซับบนวัสดุ Cu/dG ในกรณีของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์แผนภาพ DOS ทั้งของระบบอ้างอิง (Non-interacting systems) และในระบบที่เกิดการดูดซับระหว่างโมเลกุลดังกล่าวกับวัสดุ (CO_2 -adsorption) มีความคล้ายคลึงมาก กล่าวคือจะยังคงพบตำแหน่งของเส้นกราฟที่เกี่ยวข้องกับออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ว่าจะเป็น non-bonding MO ที่ตำแหน่งพลังงาน -9.4 eV หรือ π -orbitals ที่ตำแหน่งพลังงานประมาณ -13 eV เป็นต้น ด้วยข้อมูลดังกล่าวนี้จึงสรุปได้ว่าการดูดซับดังกล่าวเป็นการดูดซับแบบกายภาพ แต่ในกรณีของโมเลกุลไฮโดรเจนจะแตกต่างออกไปจากภาพจะพบว่าเส้นกราฟที่แสดงถึง σ -orbitals ของโมเลกุลไฮโดรเจนที่ตำแหน่งพลังงานเท่ากับ -10.8 eV ในระบบอ้างอิง (non-interacting system: Cu/dG+ H_2) จะหายไปในระบบที่เกิดการดูดซับ (H_2 adsorption) นอกจากนี้ในระบบอันหลังนี้จะเกิดยอดเขาขึ้นมาใหม่ตำแหน่งพลังงานเท่ากับ -13.3 eV ซึ่งเป็นยอดเขาที่เกี่ยวข้องกับการสร้างออร์บิทัลเชิงโมเลกุลระหว่างออร์บิทัล p ของอะตอมทองแดงกับออร์บิทัล s ของอะตอมไฮโดรเจนทั้งสอง การเปลี่ยนแปลงแผนภาพ DOS หลังการดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจนบนวัสดุ Cu/dG เมื่อเทียบกับระบบอ้างอิงแสดงให้เห็นว่าการดูดซับดังกล่าวเป็นการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ได้ทำการศึกษาผลของการที่มีโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์บนอะตอมทองแดงต่อการดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจน ซึ่งพบว่าการมีอยู่ของโมเลกุลดังกล่าวไม่มีผลต่อการเข้าจับกับอะตอมทองแดงของโมเลกุลไฮโดรเจน จากจุดเริ่มต้นที่ระยะระหว่างอะตอมทองแดงกับอะตอมไฮโดรเจนเท่ากับ 2.6 หลังกระบวนการปรับโครงสร้าง (optimization) โมเลกุลไฮโดรเจนเลื่อนเข้ามาเกิดพันธะเคมีกับอะตอมทองแดง

ตามแสดงในรูปที่ 11(c) ผลการทดลองแสดงให้เห็นความจำเพาะต่อการดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจนของ Cu/dG

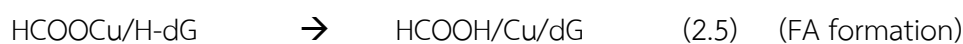
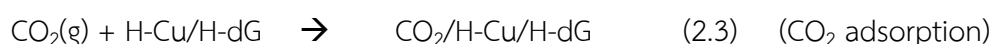
ได้ศึกษากระบวนการเกิดปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจนผ่านกลไกแบบต่างดังนี้

กลไกแบบที่ 1



ซึ่งขั้นตอนที่ (1.1)-(1.2) จะเกี่ยวข้องกับการดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปในอะตอมทองของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอน (3) จะเป็นกระบวนการแตกพันธะโควาเลนต์ของโมเลกุลไฮโดรเจนเกิดเป็นหมู่ไฮไดรด์ (H-) และหมู่ -COOH เกาะอยู่บนอะตอมทองแดง เกิดเป็นสารประกอบทองแดงที่มีหมู่ลิแกนด์ไฮไดรด์และ-COOH เกาะอยู่ ขั้นตอนต่อมาที่เป็นการส่งต่อหมู่ไฮไดรด์ที่อยู่อะตอมทองแดงไปยังอะตอมคาร์บอนของหมู่ -COOH เกิดเป็นโมเลกุลกรดฟอร์มิก

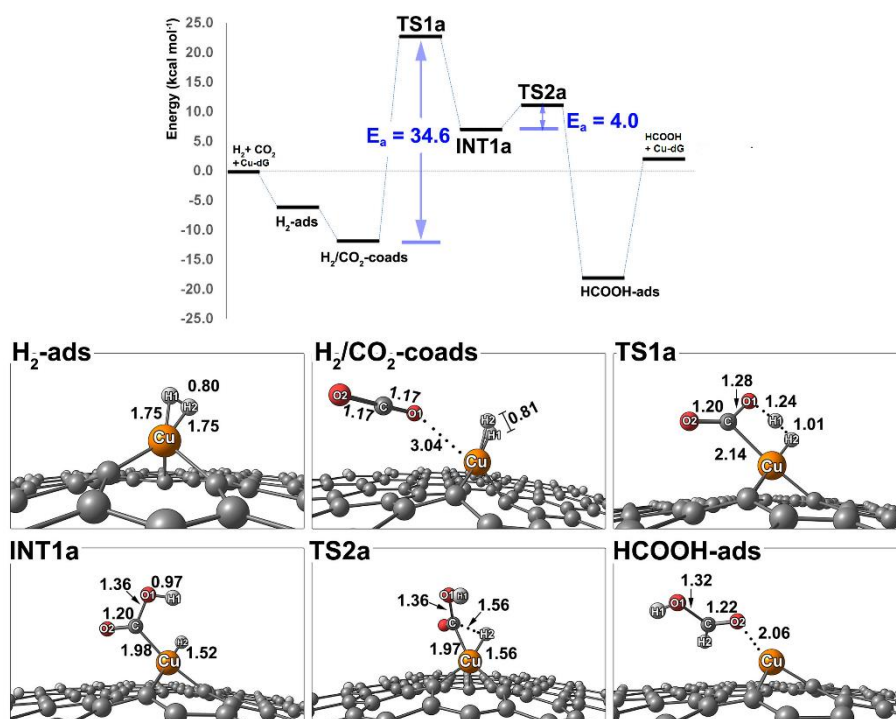
กลไกแบบที่ 2



ในกลไกนี้จะเป็นการเกิดรีดักชันผ่านการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนไปเป็นไฮไดรด์และโปรตอน คล้ายกับกลไกที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้ในระดับห้องปฏิบัติการต่างๆ หลังการดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจน จะเกิดการแตกตัวของโมเลกุลดังกล่าวออกเป็นสองส่วนโดยที่อะตอมไฮโดรเจนที่มีประจุบวกหรือโปรตอนจะถูกส่งถ่ายไปยังอะตอมคาร์บอนของกราฟีนเกิดเป็นสารมัธยันต์ที่มีสารประกอบไฮไดรด์ของทองแดง (Cu-H complex) อยู่หลังจากนั้นโมเลกุล CO_2 จะถูกเติมไฮโดรเจนผ่านกระบวนการแทรกเข้าไปในพันธะ

ระหว่างอะตอมโลหะและไฮโดรเจนของโมเลกุล CO_2 เกิดเป็นหมู่ลิแกนด์ $-\text{OOCH}$ เกาะอยู่บนอะตอมโลหะ ในขั้นตอนนี้ต่อไปจะเกิดการส่งถ่ายโปรตอนไปยังอะตอมออกซิเจนของหมู่ลิแกนด์เกิดเป็นกรดฟอร์มิก

รูปที่ 13 และ 14 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซ CO_2 ผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบ ในกลไกแบบที่หนึ่งจะเห็นได้ว่าการบวนการที่เป็นขั้นกำหนดการเกิดปฏิกิริยานี้คือกระบวนการแตกพันธะระหว่างอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองอะตอมและส่งผ่านต่อไปยังอะตอมออกซิเจนของก๊าซ CO_2 ซึ่งเนื่องจากพันธะโควาเลนต์ดังกล่าวเป็นพันธะที่ค่อนข้างที่จะแข็งแรง ประกอบกับการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากโลหะไปยังออร์บิทัล antibonding ที่น้อยจึงทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นในขั้นตอนนี้มีค่าค่อนข้างสูง ซึ่งจากการคำนวณพบว่าในกระบวนการนี้มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 34.6 kcal/mol และเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนซึ่งนำไปสู่สารมัธยันต์ที่มีความเสถียรน้อยกว่าสภาพตั้งต้น ดังนั้นการที่จะทำให้กระบวนการดังกล่าวเกิดขึ้นได้ต้องทำที่ภาวะอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูงเพื่อที่จะสามารถเอาชนะขีดจำกัดทางด้านอุณหพลศาสตร์ไปได้

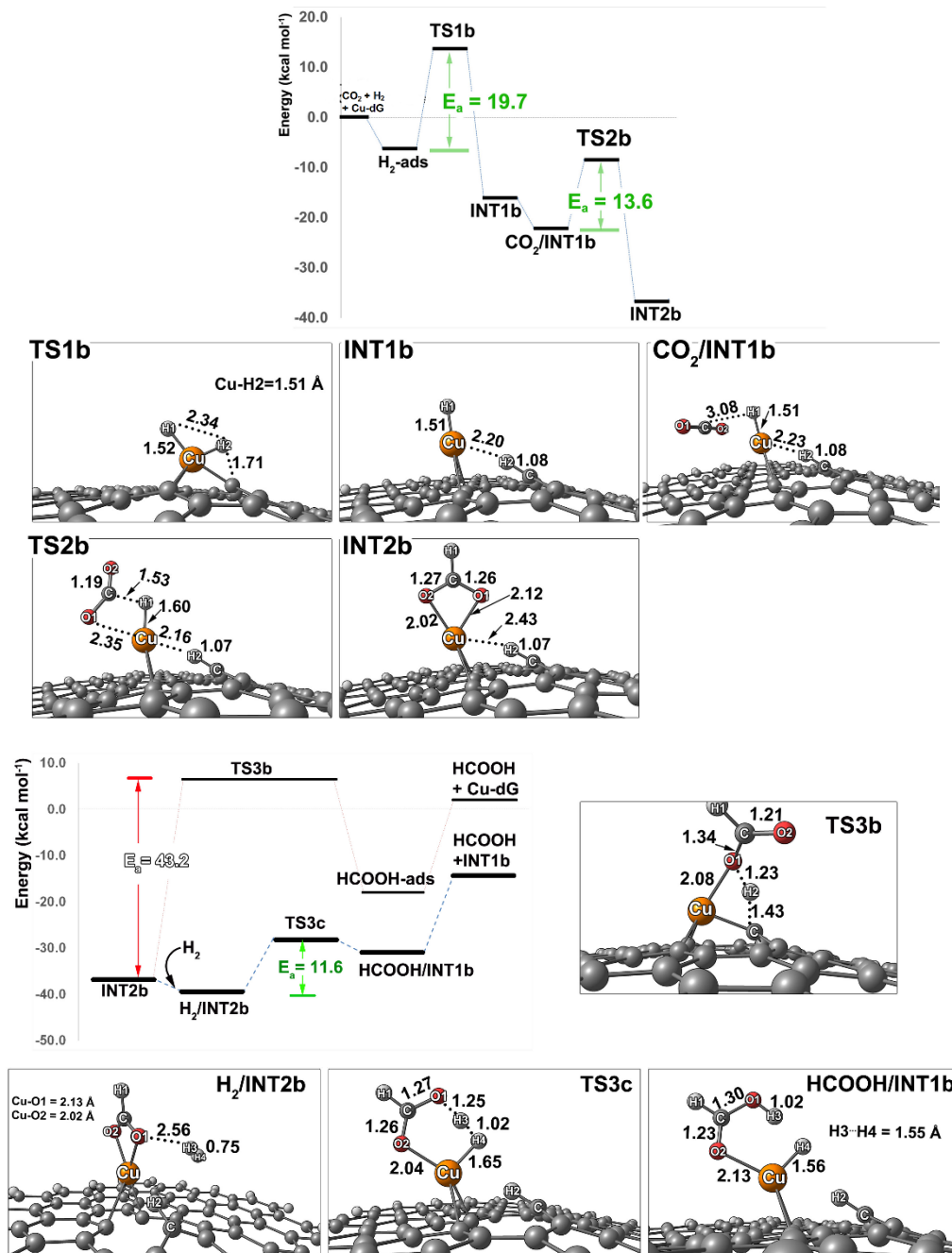


รูปที่13 แสดงโครงสร้างต่างๆที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา CO_2 hydrogenation บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/dG ผ่านกลไกแบบที่ 1

จากการทดลองพบว่าในบางกรณีการดูดซับโมเลกุลไฮโดรเจนบนวัสดุที่กราฟีนเป็นองค์ประกอบจะพบการดูดซับของโมเลกุลดังกล่าวในรูปของการดูดซับทางเคมี กล่าวคือโมเลกุลไฮโดรเจนจะถูกกักเก็บไว้บนพื้นผิวของวัสดุเหล่านั้นในรูปของการเกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมวัสดุกับอะตอมไฮโดรเจน ดังนั้นจึงได้ศึกษาความเป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซ CO_2 บนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการแตกตัวของ

โมเลกุลไฮโดรเจน โดยจากการทดลองพบว่าการดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจนจะไม่ขึ้นอยู่กับการมีอยู่ของก๊าซ CO_2 และการดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจนบนอะตอมทองแดงที่ฝังอยู่บนพื้นผิวกราฟีนนั้นจะได้เพียงแค่ว่าหนึ่งโมเลกุล ในกรณีที่มีโมเลกุลไฮโดรเจนมากกว่าหนึ่งโมเลกุลการดูดซับของโมเลกุลไฮโดรเจนโมเลกุลอื่นจะเกิดผ่านแรงแวนเดอร์วาลส์ และจะไม่มีผลต่อค่าความแข็งแรงระหว่างอะตอมทองแดงกับโมเลกุลไฮโดรเจนที่ไปเกาะอยู่ กล่าวคืออัตราส่วนของการดูดซับระหว่างโมเลกุลไฮโดรเจนโมเลกุลกับอะตอมทองแดงที่อยู่บนผิวกราฟีนเป็น 1:1 ในการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนโมเลกุลจะเกิดผ่านขั้นตอน TS1b ตามที่แสดงในรูปที่ 14

ในขั้นตอนการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนเราจะพบการส่งถ่ายอิเล็กตรอนจากพื้นผิวกราฟีนไปยังโมเลกุลไฮโดรเจน ซึ่งกระบวนการนี้เป็นกระบวนการคายความร้อนและมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 19.7 kcal/mol หลังขั้นตอนนี้จะนำไปสู่การสร้างสารประกอบไฮไดรด์ของทองแดงซึ่งเกาะอยู่บริเวณที่ตำแหน่งบกพร่องของกราฟีน ซึ่งสารประกอบนี้จะถูกเรียกว่าเป็นสารประกอบ INT1b ในการทดสอบได้จำลองสถานะที่อยู่ภายใต้บรรยากาศของทั้งโมเลกุล ไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่าโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์จะสามารถเข้าไปจับกับสารประกอบ INT1b ที่ตำแหน่งของ Cu-H active center ได้แข็งแรงกว่าการเข้าไปจับของโมเลกุลไฮโดรเจน ดังนั้นโมเลกุลไฮโดรเจนที่มีอยู่ในระบบจะไม่เข้าไปรบกวนการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่าง Cu-H active center กับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าของอะตอมไฮโดรเจนเป็นลบ เพราะฉะนั้นการส่งผ่านอะตอมไฮโดรเจนที่ตำแหน่งดังกล่าวไปยังโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกส่งผ่านไปยังอะตอมคาร์บอนของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์เท่านั้น เนื่องจากที่ตำแหน่งนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นบวก กระบวนการในขั้นที่สองนี้จะเกิดผ่านขั้น TS2b ซึ่งมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 13.6 kcal/mol และกระบวนการนี้ยังคงเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน หลังกระบวนการนี้จะเกิดสารประกอบฟอร์มेटของทองแดง (Cu-OOCH)/dG เกาะอยู่บนพื้นผิวของกราฟีน ภาพได้สถานะที่มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนเจือจางจากการที่จะทำให้เกิดกรดฟอร์มิกจากการส่งผ่านโปรตอนทีบนพื้นผิวของกราฟีนไปยังอะตอมออกซิเจนของหมู่ฟอร์มेट



รูปที่ 14 แสดงโครงสร้างต่างๆที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา CO₂ hydrogenation บนตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/dG ผ่านกลไกแบบที่ 2

ผ่าน TS3b เกิดได้ยากเนื่องจากความเครียดที่สูงของโครงสร้าง transition state ที่เกี่ยวข้อง ดังนั้นปริมาณของกรดฟอร์มิกที่ได้จะผันตามปริมาณโมเลกุลไฮโดรเจนที่มีอยู่ในระบบ การแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนบนหมู่ฟอร์มเมตสามารถนำไปสู่การสร้างโมเลกุลกรดฟอร์มิกได้รวมทั้งยังเป็นการคืนสภาพทองแดงให้กลับไปอยู่ในรูปที่มีความว่องไวสูงในการทำปฏิกิริยากับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่าการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนเกิดผ่านขั้นตอนที่มีพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 11.6 kcal/mol ซึ่งมีค่าพลังงานน้อยกว่า

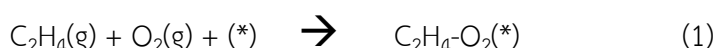
ค่าพลังงานที่ใช้ในการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนบนอะตอมทองแดงที่ฝังอยู่บนผิวกราฟีนในขั้นตอนเริ่มต้นสิ้นสุดกระบวนการดังกล่าวจะได้อะตอมทองแดงที่อยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรด์สำหรับการเร่งปฏิกิริยาในรอบถัดไป

การเร่งปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของอัลคีนโดยก๊าซออกซิเจน

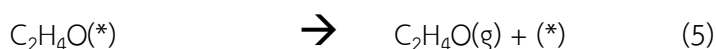
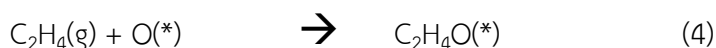
อีกหนึ่งงานวิจัยที่สนใจในโครงการ คือการพัฒนากราฟีนเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมเคมีภัณฑ์ต่างๆ หนึ่งในสารเคมีที่สนใจคือเอทิลีนออกไซด์ เอทิลีนออกไซด์เป็นหนึ่งในสารเคมีที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง เอทิลีนออกไซด์ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเอทิลีนไกลคอล ตลอดจนสารปิโตรเคมีต่างๆ ในปัจจุบันเอทิลีนออกไซด์ถูกสังเคราะห์มาจากเอทิลีนโดยใช้สารออกซิแดนท์อย่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นสารออกซิแดนท์ที่มีราคาสูง ได้มีความพยายามที่จะใช้สารออกซิแดนท์ที่มีราคาถูกและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมาใช้ในปฏิกิริยานี้ ได้มีความพยายามที่จะใช้ก๊าซออกซิเจนมาเป็นสารออกซิแดนท์สำหรับปฏิกิริยานี้ ซึ่งจากการทดลองพบว่าการที่มีโลหะอยู่บนผิวของกราฟีน โลหะบางชนิดจะมีความจำเพาะต่อการดูดซับโมเลกุลต่างๆ แตกต่าง ดังนั้นจึงได้มีความพยายามที่จะหาชนิดของโลหะที่เหมาะสมที่จะสามารถแตกพันธะโคเวเลนต์ของโมเลกุลออกซิเจนและใช้อะตอมออกซิเจนเหล่านี้ไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไปได้

ได้ทำการศึกษาการประยุกต์ใช้อะตอมโลหะที่ฝังอยู่บนพื้นผิวของกราฟีนในการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลเอทิลีน ได้มีงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ทำการศึกษาระบบการเร่งปฏิกิริยาของอะตอมทองที่ฝังอยู่บนพื้นผิวของกราฟีนในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลเอทิลีน (C_2H_4) ไปเป็นโมเลกุลเอทิลีนออกไซด์ (C_2H_4O) โดยใช้โมเลกุลออกซิเจนทำหน้าที่เป็นสารออกซิเดนท์ จากผลการทดลองพบว่ากระบวนการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวประกอบด้วย 2 ขั้นตอนดังต่อไปนี้

ขั้นตอนที่ 1



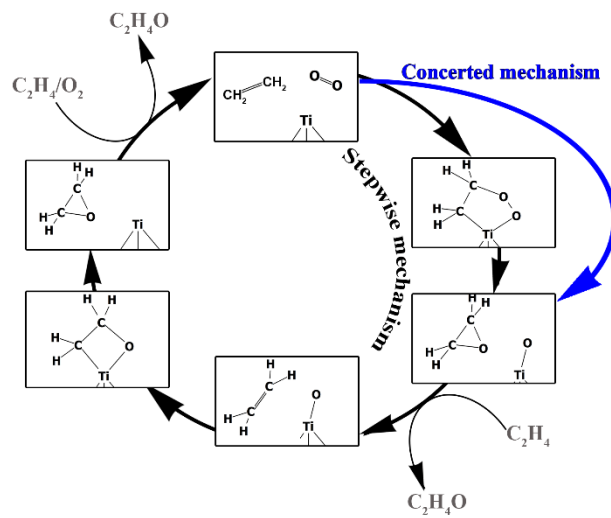
ขั้นตอนที่ 2



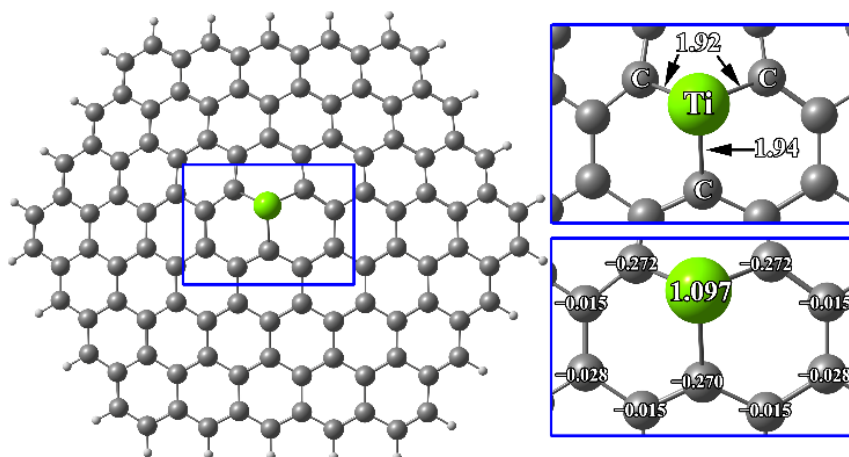
จากผลการทดลองพบว่าการเกิดผลิตภัณฑ์เอทิลีนออกไซด์ในขั้นตอนที่ 1-2 นั้นเกิดได้เป็นแบบที่สองการเกิดผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจะเกิดผ่าน *metallocyclic intermediate* (หรือเรียกกระบวนการเกิดปฏิกิริยานี้ว่าเป็นแบบ *Mimoun-type mechanism*) ซึ่งจากผลการทดลองรายงานว่า การเกิดผ่านกลไกแบบแรกจะเป็นกลไกที่จะนำไปสู่การเกิดโมเลกุลเอทิลีนออกไซด์ แต่การเกิดผ่านกลไกแบบที่สองจะทำให้ *active site* ตำแหน่งดังกล่าวเกิดการอุดตันอันเนื่องมาจากการที่จะสลายสาร *Intermediate* ดังกล่าวออกไปเป็นโมเลกุลอิสระเกิดผ่านขั้นตอนที่มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์มากกว่า 40 kcal/mol ส่งผลให้หลังการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไประยะหนึ่งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะลดลงอันเนื่องมาจากปริมาณ *active site* ลดลงซึ่งผลมาจากการที่เกิดสาร *Intermediate* ดังกล่าว ดังนั้นจึงไปสู่การศึกษาที่จะพัฒนากระบวนการดังกล่าวให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น อีกหนึ่งกระบวนการที่จะสามารถเกิดขึ้นได้คือเกิดจากการที่โมเลกุลเอทิลีนเข้ามาจับอะตอมออกซิเจนที่เหลืออยู่ไปโดยไม่ผ่าน *metallocyclic intermediate* โดยเรียกกลไกแบบนี้ว่าเป็น *Sharpless-type mechanism* ตามแสดงในรูปที่ 16

จากการคำนวณและผลการทดลองในเอกสารอ้างอิง ในบรรดาโลหะทรานซิชันที่ฝังอยู่บนพื้นผิวกราฟีน อะตอมโลหะไททาเนียม (Ti) เป็นหนึ่งในอะตอมโลหะที่สามารถเข้าจับโมเลกุลออกซิเจนได้ดีเทียบเท่ากับอะตอมทองในงานวิจัยนี้ และไททาเนียมยังเป็นธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีการรายงานมาก่อนหน้านี้ที่สามารถนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้อย่างมีประสิทธิภาพ ได้ทำการศึกษาการประยุกต์ใช้อะตอมโลหะไททาเนียมในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลเอทิลีน รวมทั้งผลของการเหนี่ยวนำจากวัฏจักรรองรับกราฟีนต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของอะตอมโลหะดังกล่าวโดยใช้แบบจำลองคลัสเตอร์ แบบจำลองคลัสเตอร์ที่ใช้เป็นตัวแทนวัฏจักรรองรับกราฟีนประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน 120 อะตอมซึ่งเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์เป็นโครงข่าย ทำการแทนที่อะตอมคาร์บอนด้วยอะตอมโลหะไททาเนียมตามแบบดังรูปที่ 1 ผลการทดลองทั้งหมดในส่วนนี้ได้มาจากการคำนวณโดยอาศัยทฤษฎี *Density functional theory* (meta-GGA, M06-L functional) ด้วยเบสฟังก์ชัน 6-31G(d,p) สำหรับอธิบายพฤติกรรมอิเล็กตรอนในอะตอม คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ตามลำดับ และเบสฟังก์ชัน SDD สำหรับอธิบายพฤติกรรมอิเล็กตรอนในอะตอมโลหะไททาเนียม

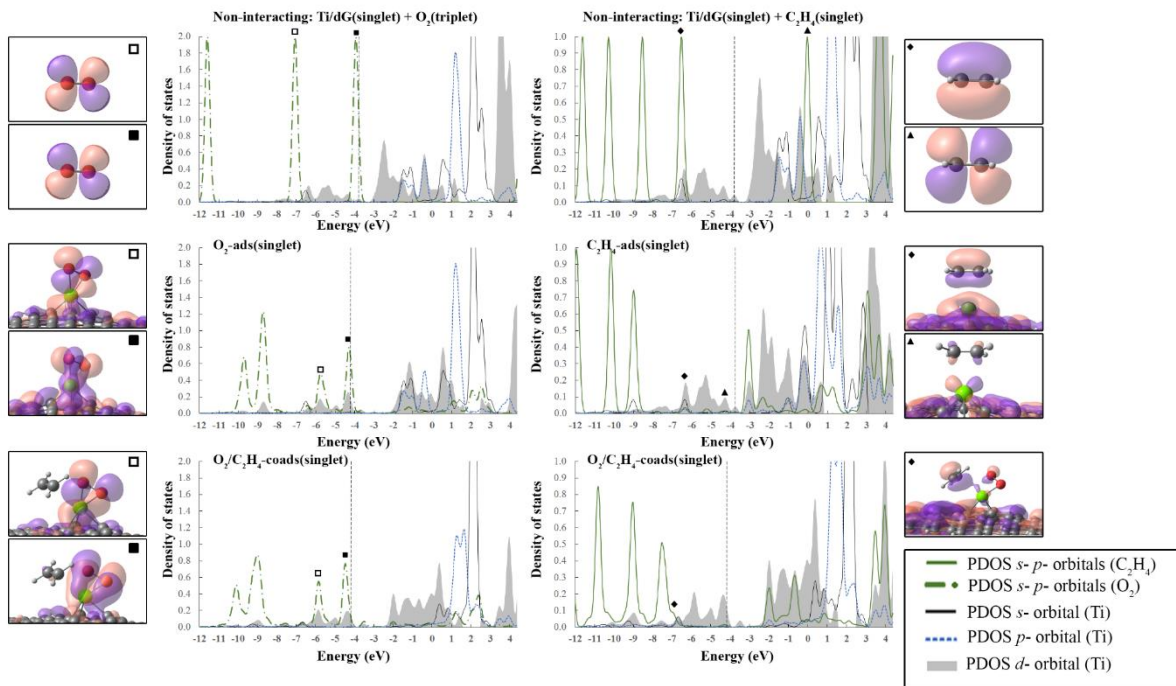
จากการทดลองพบว่าตำแหน่งบกพร่องที่ผิวของกราฟีนมีส่วนช่วยที่จะทำให้อะตอมไททาเนียมอยู่ในสถานะอะตอมอยู่ได้ ในการดูดซับของอะตอมโลหะที่ตำแหน่งดังกล่าวมีค่าพลังงานเท่ากับ -182.6 kcal/mol ซึ่งมีค่าพลังงานมากกว่าค่าพลังงาน *cohesive* ของโลหะไททาเนียม แสดงให้เห็นว่ากราฟีนสามารถทำให้โลหะไททาเนียมอยู่ในรูปอะตอมได้ รูปที่ 16 แสดงโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณด้วยวิธีการทางเคมีควอนตัมด้วยแบบจำลองแบบคลัสเตอร์



รูปที่ 17 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนวัสดุ atomic Ti-embedded graphene



รูปที่ 16 แสดงโครงสร้างของวัสดุ atomic Ti-embedded graphene และประจุของอะตอมต่างๆที่ได้จากการคำนวณทางเคมีควอนตัมด้วยระเบียบวิธี M06-L



รูปที่ 17 แสดงแผนภาพ Density of States ของออร์บิทัล s, p ของโมเลกุลต่างๆ และออร์บิทัล d ของโลหะไทเทเนียมก่อนและหลังการดูดซับ โมเลกุลต่างๆบนวัสดุ Ti-embedded graphene เส้นปะแสดงตำแหน่ง HOMO ของวัสดุ

ต่อมาได้ทำการดูดซับของโมเลกุลต่างๆที่เกี่ยวข้องบนวัสดุ atomic Ti-embedded graphene พบว่า วัสดุ atomic Ti-embedded graphene มีความจำเพาะต่อการดูดซับโมเลกุลออกซิเจนมากกว่าโมเลกุลอื่นๆ จากการคำนวณพบว่ามีความลังงานการดูดซับเท่ากับ -58.6 , -20.4 , -29.8 kcal/mol สำหรับการดูดซับของ โมเลกุลออกซิเจน, โมเลกุลเอทิลีน, โมเลกุลเอทิลีนออกไซด์ ตามลำดับ จากการสร้างแผนภาพ Density of States ตามแสดงในรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าวัสดุ atomic Ti-embedded graphene สามารถทำลายพันธะคู่ ของโมเลกุลออกซิเจน จะเห็นได้ว่าหลังการดูดซับจะเกิดการสลายพันธะ pi ของโมเลกุลออกซิเจนพร้อมกับการสร้างพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมโลหะไทเทเนียมและอะตอมออกซิเจนเกิดเป็นอนุพันธ์ peroxo ซึ่งมีความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันต่างๆ จากแผนภาพ Projected Density of States (PDOS) ของระบบ O_2 -complex เมื่อเปรียบเทียบกับระบบ Non-interacting Ti/dg + O_2 แสดงให้เห็นตำแหน่งของระดับพลังงานของออร์บิทัลที่เป็นของ Pi-bonding (π) และ Pi-antibonding (π^*) ของโมเลกุลออกซิเจนเกิดการ ทำลายอันเนื่องมาจากเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากออร์บิทัล d ของโลหะไทเทเนียมไปยังออร์บิทัล π^* ของ โมเลกุลออกซิเจน เกิดทำให้พันธะคู่ของโมเลกุลสลายตัวและจากนั้นจะเกิดการสร้างพันธะโควาเลนต์ใหม่ขึ้น ระหว่างอะตอมโลหะกับอะตอมออกซิเจนทั้งสอง จะเห็นได้ว่าจากแผนภาพจะเกิดพีคของพลังงานใหม่ที่เกิดขึ้น ที่พลังงานเท่ากับ -4.5 และ -6.0 eV ซึ่งเป็นออร์บิทัลที่เกิดจากการไฮบริไดเซชันระหว่างออร์บิทัล sp ของ อะตอมออกซิเจนและออร์บิทัล d ของอะตอมไทเทเนียม ในกรณีของการดูดซับของโมเลกุลเอทิลีนบนวัสดุดังกล่าว ถึงแม้ว่าการดูดซับของโมเลกุลดังกล่าวจะมีความลังงานการดูดซับมากถึง -20.4 kcal/mol แต่พบว่า

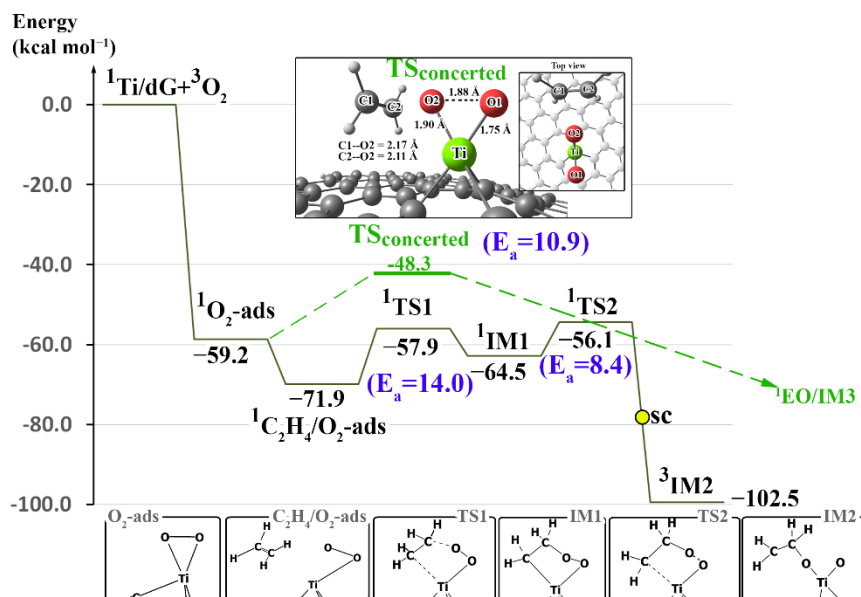
กระบวนการดูดซับดังกล่าวไม่มีผลต่อโครงสร้างทางไฟฟ้าทั้งของโมเลกุลและวัสดุอย่างชัดเจน ดังแสดงในแผนภาพ PDOS ของระบบ C₂H₄ complex เมื่อเปรียบเทียบกับระบบ Non-interacting Ti/dg + C₂H₄ ผลมาจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากพันธะ pi ของโมเลกุลเอทิลีนบางส่วนไปยังออร์บิทัลที่ว่างของวัสดุ Ti-embedded graphene ทำให้ลักษณะของพีคของพลังงานที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนดังกล่าวมีลักษณะกว้างมากขึ้นเล็กน้อย

จากการศึกษาการดูดซับของโมเลกุลต่างๆ เหล่านี้พบว่า ในสภาวะที่มีการผสมระหว่างสารตั้งต้นทั้งสองตัว วัสดุ Ti-embedded graphene จะมีความจำเพาะต่อการดูดซับโมเลกุลออกซิเจนมากกว่าโมเลกุลเอทิลีน โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาจะเริ่มต้นด้วยการดูดซับของโมเลกุลออกซิเจนไปบนวัสดุ Ti-embedded graphene เป็นที่น่าสนใจพบว่าหลังการดูดซับของโมเลกุลออกซิเจน การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในระบบก่อนและหลังการดูดซับเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนจาก Triplet spin state ที่สภาวะก่อนการดูดซับซึ่งจะพบอิเล็กตรอนที่ไม่เข้าคู่ที่สถานะอัลฟา (unpaired alpha-electrons) อยู่บนโมเลกุลออกซิเจนอยู่ 2 อิเล็กตรอนเป็น Singlet spin state ที่สภาวะดูดซับ ซึ่งจะพบว่าไม่มีอิเล็กตรอนที่ไม่เข้าคู่อยู่ในระบบ

ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาที่บนพื้นผิวของแข็งต่างๆ กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ปรากฏการณ์ดังกล่าวมีสองแบบคือ กลไกแบบ Mimoun-type mechanism และ กลไกแบบ Sharpless-type mechanism โดยกลไกแบบแรกจะเกิดปฏิกิริยาได้ก็ต่อเมื่อสารตั้งต้นไปดูดซับอยู่บนพื้นผิวของวัสดุ ซึ่งในกรณีกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมีออกซิเดชันของสารเอทิลีนจะเริ่มจากการดูดซับร่วมของโมเลกุลทั้งสอง (Co-adsorption complex) ก่อนเริ่มปฏิกิริยาไปเป็นสารมัธยันต์ (intermediate) ของสารประกอบ metallocyclic ในขั้นตอนแรกและจากนั้นจะเกิดการแตกพันธะโคเวเลนต์ระหว่างอะตอมออกซิเจนทั้งสองออกไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่อไปตามแสดงในสมการที่ (1)-(3) ในขั้นตอนที่ 1 ตามที่กล่าวมาก่อนหน้านี้

ในกรณีของการเกิดกลไกแบบ Sharpless-type mechanism การเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มจากการดูดซับของสารตั้งต้นตัวหนึ่งไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองก่อนหน้านี้พบว่าโมเลกุลจะเข้าไปจับกับตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนหลังจากการเข้าจับนี้ การเกิดปฏิกิริยาจะเกิดทันทีที่สารตั้งต้นอีกตัวเข้าไปใกล้กับโมเลกุลออกซิเจนที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่เกิดการดูดซับ นำไปสู่สารผลิตภัณฑ์ผ่านการเกิดปฏิกิริยาเพียงขั้นตอนเดียวตามสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ (I)-(II)





รูปที่ 18 แสดงแผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนวัสดุ Ti-embedded graphene ผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยา Mimoun-type mechanism (เส้นสีดำ) และ แบบ Sharpless-type mechanism (เส้นสีเขียว)

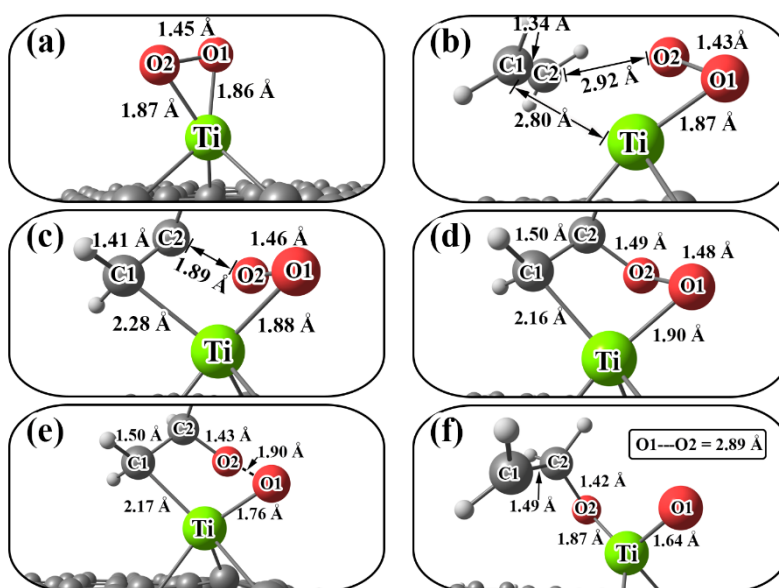
การเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลเอทิลีนผ่านกลไกแบบ Mimoun-type mechanism

เริ่มต้นจากการดูดซับของโมเลกุลทั้งสองที่เป็นสารตั้งต้นไปลงบนอะตอมไทเทเนียมที่อยู่บนพื้นผิวของวัสดุกราฟีน จากการคำนวณมีค่าพลังงานการดูดซับเท่ากับ -71.9 kcal/mol หลังการดูดซับโมเลกุลออกซิเจนจะเกิดพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมโลหะไทเทเนียมแบบไม่สมมาตร พันธะระหว่างอะตอมออกซิเจนและอะตอมไทเทเนียมมีความยาวเท่ากับ 1.86 และ 1.87 Å ตามลำดับ ในขณะที่ความยาวพันธะของโมเลกุลเอทิลีนมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย มีความยาวพันธะเพิ่มขึ้นเป็น 1.34 Å และจากการคำนวณพบว่าค่าทางประจุไฟฟ้าของอะตอมคาร์บอนทั้งสองอะตอมของโมเลกุลเอทิลีนมีค่าแตกต่างกันเล็กน้อย มีค่าเท่ากับ $-0.471e$ และ $-0.394e$ สำหรับอะตอม C1 และ C2 ตามลำดับ ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนี้นี้ประกอบด้วย 3 ขั้นตอนดังนี้ ตามแสดงในแผนภาพพลังงานในรูปที่ 4 และ 5

ขั้นตอนที่ 1 เป็นการสลายพันธะ pi ของโมเลกุลเอทิลีนผ่านปฏิกิริยา cycloaddition เกิดเป็นสารมัธยันต์ peroxametallacycle ($\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\text{OO-Ti/dG}$) ในขั้นตอนนี้เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนเมื่อเทียบกับขั้นตอนการดูดซับมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 14.0 kcal/mol แต่เมื่อเทียบกับค่าพลังงานขององค์ประกอบที่สภาวะอิสระ พบว่าหลังขั้นตอนดังกล่าวจะมีการคายความร้อนออกเท่ากับ -64.5 kcal/mol

ขั้นตอนที่ 2 เป็นการสลายพันธะซิกมาระหว่างอะตอมออกซิเจนกับอะตอมออกซิเจนของสารมัธยันต์ peroxametallacycle ($\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\text{OO-Ti/dG}$) เกิดเป็นสารมัธยันต์ใหม่ที่อยู่ในรูปของ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O-Ti-O/dG}$ ในขั้นตอนนี้แตกต่างกับกระบวนการที่เกิดขึ้นบนวัสดุ Au-embedded graphene ที่ได้มีการรายไว้ก่อนหน้านี้

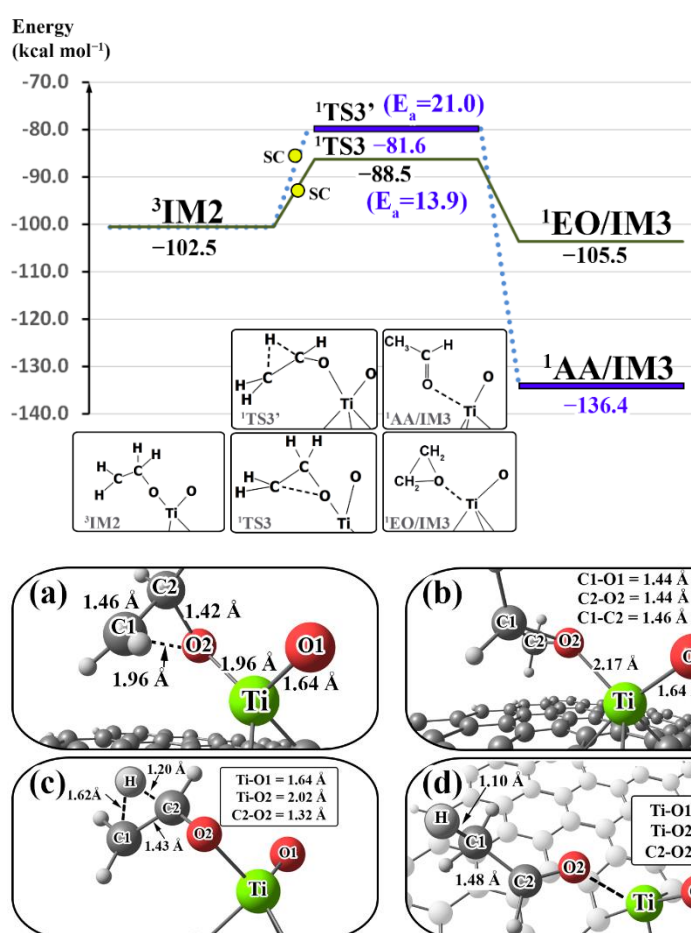
อันเนื่องมาจากธรรมชาติของชนิดโลหะ จากการวิเคราะห์ลำดับพันธะของโครงสร้าง (Structural Bond order) พบว่าหลังการเกิดปฏิกิริยาข้างต้นพันธะโควาเลนต์ที่หายไปของอะตอมออกซิเจนอันซึ่งที่ไปเกิดพันธะโควาเลนต์ใหม่กับอะตอมคาร์บอนของโมเลกุลเอทิลีนคือพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจนและอะตอมโลหะ Au-embedded graphene หลังการเกิดปฏิกิริยา cycloaddition พันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอมออกซิเจนทั้งสองอะตอมจะหายไป เนื่องมาจากความแข็งแรงของพันธะระหว่างโลหะทองกับอะตอมออกซิเจนมีความแข็งแรงมากกว่าความแข็งแรงระหว่างพันธะออกซิเจนด้วยกัน ดังนั้นทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนี้นบน Ti-embedded graphene จึงมี 3 ขั้นตอน ในขั้นตอนนี้จะเป็นการแตกพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจนทั้งสองอะตอม จากการคำนวณพบว่ากระบวนการดังกล่าวนี้เป็นกระบวนการที่มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำและมีการคายความร้อนสูง จึงแสดงให้เห็นว่าสามารถเกิดขึ้นได้โดยง่าย การแตกพันธะดังกล่าวเป็นแบบอนุพันธ์ (Homolytic cleavage) มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 8.5 kcal/mol และค่าพลังงานของระบบมีการเปลี่ยนแปลงไปเป็น -100.6 kcal/mol นอกจากนี้ยังพบว่าการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในระบบยังอยู่ในสถานะ Triplet spin state จะพบอิเล็กตรอนที่ไม่เข้าสู่ของโครงสร้างนี้ที่อะตอมออกซิเจนและอะตอมคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่



รูปที่ 19 แสดงแผนภาพพลังงานและโครงสร้างต่างๆ ในขั้นตอนที่ 1-2 ของการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลเอทิลีนผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ Mimoun-type mechanism โดยที่ (a) O₂-ads (b) C₂H₄/O₂-ads (c) TS1 (d) IM1 (e) TS2 และ (f) IM2 ตามลำดับ ตัวเลขยกกำลังแสดงสถานะพื้น (ground state) ของโครงสร้างโดยที่ 1=singlet spin state 3=triplet spin state

ขั้นตอนที่ 3 เป็นกระบวนการปัดวงของ Ligand CH₂CH₂O⁻ ที่เกาะอยู่บนอะตอมไทเทเนียม ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงอิเล็กตรอนของระบบใหม่ในขั้นตอน transition state จากสถานะ triplet ไปเป็นสถานะ singlet มีค่าพลังงานเท่ากับ 14.3 kcal/mol เกิดเป็นโมเลกุลเอทิลีนออกไซด์ เกาะอยู่บน TiO-embedded graphene การจำเพาะต่อการเกิดเกิดโมเลกุลเอทิลีนออกไซด์คือขั้นตอนนี้

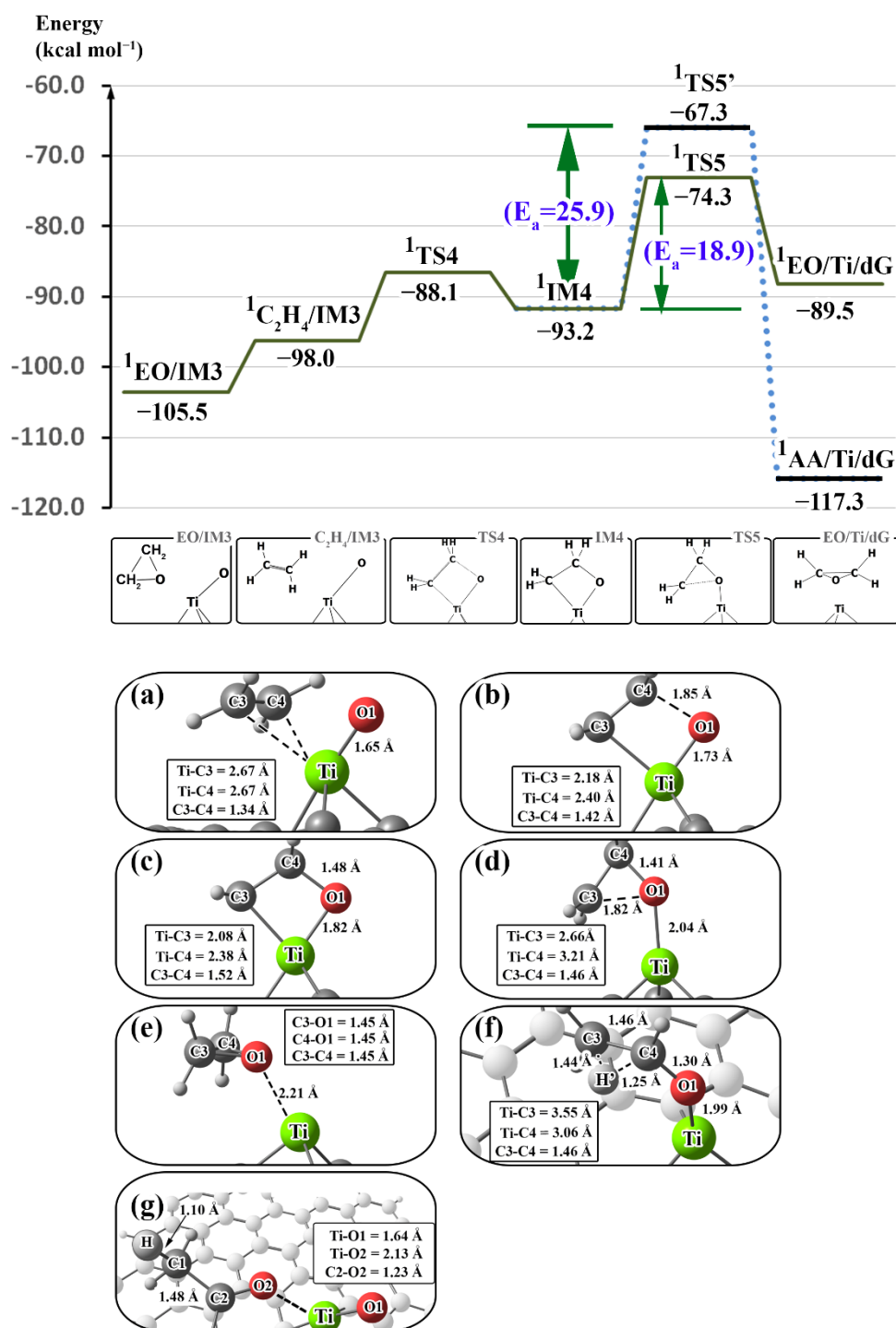
กระบวนการแข่งขันในขั้นตอนนี้คือการเกิดผลิตภัณฑ์อะเซทัลดีไฮด์ผ่านโครงสร้าง transition state TS3' ในกระบวนการแข่งขันนี้จะเป็นการเคลื่อนย้ายอะตอมไฮโดรเจนอยู่กับอะตอมคาร์บอนที่ตำแหน่งอัลฟา (alpha position) ไปยังอะตอมคาร์บอนที่ตำแหน่งเบต้า (beta position) ผ่านกลไกที่เรียกว่า 1,2 H-shift จากการคำนวณพบว่า การส่งผ่านอิเล็กตรอนจากอะตอมไทเทเนียมไปยังส่วน Ligand นี้ผ่านอะตอมออกซิเจนมีผลให้ช่วยหน่วงการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกระบวนการแข่งขันนี้มีค่ามากกว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในการเกิดโมเลกุลเอทิลีนออกไซด์อย่างชัดเจน ซึ่งมีค่ามากกว่าอยู่ 7.1 kcal/mol หลังกระบวนการดังกล่าวจะได้ผลิตภัณฑ์เอทิลีนออกไซด์และออกไซด์ของ Ti-embedded graphene (IM3)



รูปที่ 20 แสดงแผนภาพพลังงานและโครงสร้างต่างๆ ในขั้นตอนการเกิดโมเลกุลเอทิลีนออกไซด์จากการสลายตัวของสาร IM2 ผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ Sharpless-type mechanism โดยที่ (a) TS3 (b) EO/IM3 (c) TS3' และ (d) AA/IM3 ตามลำดับ ตัวเลขยกกำลังแสดงสถานะพื้น (ground state) ของโครงสร้างโดยที่ 1=singlet spin state 3=triplet spin state

ในขณะที่การเร่งปฏิกิริยาผ่านกลไกแบบ Sharpless-type mechanism พบว่าหลังการดูดซับของโมเลกุลออกซิเจน โมเลกุลเอทิลีนสามารถถูกออกซิไดซ์โดยผ่านโครงสร้าง Transition state TS_{concerted} โดยที่จะเกิดการส่งถ่ายอะตอมออกซิเจนแทรกเข้าไปพันธะ Pi ของโมเลกุลเอทิลีนพร้อมทั้งการสลายพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจนทั้งสองพร้อมๆ กันในขั้นตอนเดียว ในขั้นตอนนี้มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 10.9 kcal/mol ซึ่งน้อยกว่าค่าพลังงานที่ใช้ในการเกิดโมเลกุลเอทิลีนออกไซด์ผ่านกลไกแบบ Mimoun-type

mechanism แสดงให้เห็นว่าหลังการดูดซับของโมเลกุลออกซิเจนแล้วโมเลกุลออกซิเจนจะถูกกระตุ้นให้อยู่ในสภาวะว่องไวสูง ซึ่งสามารถไปออกซิไดซ์โมเลกุลเอทิลีนได้ทันที



รูปที่ 21 แสดงแผนภาพพลังงานและโครงสร้างต่างๆ ที่เกี่ยวข้องของการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลเอทิลีนผ่านกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ Mimoun-type mechanism บน TiO-embedded graphene โดยที่ (a) $C_2H_4/\text{IM3}$ (b) TS4-ads (c) IM4 (d) TS5 (e) EO/Ti/dG (f) TS5^* และ (g) AA/Ti/dG ตามลำดับ ตัวเลขยกกำลังแสดงสถานะพื้น (ground state) ของโครงสร้างโดยที่ 1=singlet spin state 3=triplet spin state

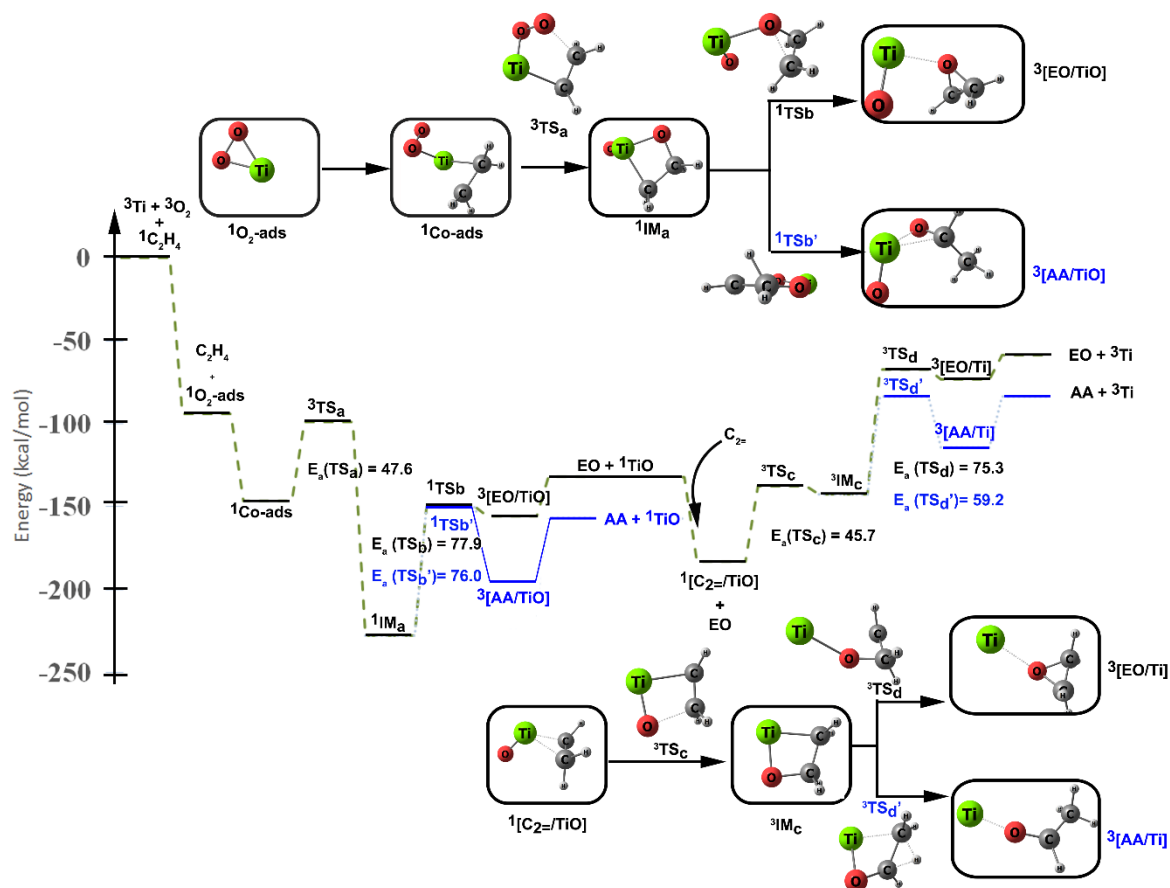
จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าถ้าออกไซด์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาต่อไปได้ หรือไม่มีกระบวนการใดที่จะสามารถกำจัดออกไซด์ที่เกิดขึ้นนี้ออกไปได้ ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของวัสดุนั้นจะลดลงอย่างชัดเจนเนื่องจากสูญเสียตำแหน่งที่ว่างไวในการเร่งปฏิกิริยาไป เพื่อให้ครบวงจรจึงได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลเอทิลีนบน ออกไซด์ของ Ti-embedded graphene (IM3) ต่อไป จากการศึกษาวิเคราะห์อันดับพันธะโคเวเลนต์ของอะตอมต่างของออกไซด์ของ Ti-embedded graphene (IM3) พบว่าพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมไทเทเนียมและอะตอมออกซิเจนเป็นพันธะชนิดคู่มีค่า bond order เท่ากับ 1.96 นั้นแสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนตำแหน่งดังกล่าวไม่สามารถเกิดได้เพียงขั้นตอนเดียวตามกลไกการเกิดแบบ Sharpless-type mechanism ในการเร่งปฏิกิริยาบนออกไซด์ของ Ti-embedded graphene (IM3) จึงจะเกิดผ่านกลไกแบบ Mimoun-type mechanism โดยประกอบด้วยสองขั้นตอนดังนี้ตามแสดงในรูปที่ 21

ขั้นตอนที่ 1 โมเลกุลเอทิลีนจะเข้ามาจับกับอะตอมไทเทเนียมด้วยอิเล็กตรอนในพันธะ pi (Pi interaction) จะเกิดเข้าคู่กับพันธะ pi ระหว่างอะตอมไทเทเนียมและอะตอมออกซิเจนเกิดผ่านกระบวนการ [2+2] cycloaddition เกิดเป็นสารมัธยันต์เป็นวงสี่เหลี่ยมขึ้น (IM4) ในขั้นตอนนี้มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 9.7 kcal/mol ซึ่งในขั้นตอนจะพบการแตกพันธะคู่ของ C=C และ Ti=O พร้อมกับการสร้างพันธะใหม่ระหว่าง Ti-C และ C-O ในขั้นตอนเดียว

ขั้นตอนที่ 2 เป็นการสลายตัวของ สารมัธยันต์ IM4 ที่เกาะอยู่บนอะตอมโลหะโดยในขั้นตอนที่ 2 กระบวนการที่เป็นกระบวนการแข่งขันกัน กล่าวคือการสลายพันธะโคเวเลนต์ระหว่างอะตอมไทเทเนียมและอะตอมคาร์บอนจะนำไปสู่การสร้างโมเลกุลเอทิลีนตามโครงสร้าง TS5 ในทางกลับกันการที่เกิดการถ่ายเทอะตอมออกซิเจนจากคาร์บอนอะตอมไปยังอะตอมคาร์บอนอีกอันจะนำไปสู่การสร้างโมเลกุลอะเซทิลไดไฮด์ตามโครงสร้าง TS5' จากแผนภาพพลังงานจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าการเกิดเอทิลีนออกไซด์เกิดผ่านขั้นตอนที่มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในการเกิดโมเลกุลอะเซทิลไดไฮด์ตามแสดงให้เห็นถึงความจำเพาะในการเกิดผลิตภัณฑ์เอทิลีนออกไซด์ และว่าขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนกำหนดการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมด (rate-determining step) หลังขั้นตอนนี้ active site ของตัวเร่งปฏิกิริยาก็คืนมาพร้อมสำหรับการเร่งปฏิกิริยาในรอบถัดไป

ในบทบาทของกราฟีนในการเร่งปฏิกิริยาพบว่านอกเหนือจะช่วยทำให้ไทเทเนียมอยู่ในรูปของอะตอมแล้ว กราฟีนยังช่วยส่งถ่ายอิเล็กตรอนในระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวได้โดยง่าย ปราศจากกราฟีนพบว่า อะตอมโลหะไทเทเนียมกลายเป็นอะตอมโลหะที่เฉื่อยในการเร่งปฏิกิริยานี้ตามแสดงในรูปที่22 ในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงบทบาทของกราฟีนในการเหนี่ยวนำให้อะตอมไทเทเนียมมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาดังกล่าวได้ดีขึ้นอย่างชัดเจน ตลอดจนแสดงให้เห็นถึงแนวคิดที่จะพัฒนาตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่มีอะตอมโลหะอะตอมเดียว (single atom catalyst) ซึ่งจะช่วยเพิ่มความจำเพาะต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการได้มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป



รูปที่ 22 แสดงแผนภาพพลังงานและโครงสร้างต่างๆ ของการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลเอทิลีนบนอะตอมไทเทเนียม

Output ที่ได้จากโครงการวิจัย

1. Sirijaraensre, J. and Limtrakul, J. (2015). Modification of the catalytic properties of the Au nanocluster for the conversion of methane-to-methanol: synergistic effects of metallic adatoms and a defective graphene support. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(15), 9706-9715. doi: 10.1039/c4cp05131a (Impact factor = 4.198).
2. Sirijaraensre, J. and Limtrakul, J. (2016). Hydrogenation of CO₂ to formic acid over a Cu-embedded graphene: A DFT study. *Applied Surface Science* 364, 241–248. doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.117 (Impact factor = 3.387).
3. Sirijaraensre, J. and Limtrakul, J. (2017) Theoretical Investigation on Reaction Pathways for Ethylene Epoxidation on Ti-decorated Graphene. *Structural Chemistry*, revision (Impact factor = 1.582).

ภาคผนวก

Modification of the catalytic properties of the Au nanocluster for the conversion of methane-to-methanol: synergistic effects of metallic adatoms and a defective graphene support. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(15), 9706-9715. doi: 10.1039/c4cp05131a (Impact factor = 4.198).

PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2015, 17, 9706

Modification of the catalytic properties of the Au₄ nanocluster for the conversion of methane-to-methanol: synergistic effects of metallic adatoms and a defective graphene support†

J. Sirijaraensre^{ab} and J. Limtrakul^{*abc}

Decorating graphene with nano-clusters offers potential for a wide range of industrial applications. For catalysis, embedding precisely controlled mono- and bimetallic nanoclusters into graphene can greatly increase their catalytic activities, especially for oxidation reactions. The catalytic performance of a gold nanocluster can be modified dramatically by changing its electronic properties. The results of this work demonstrate by means of DFT calculations that by strategic doping and promotion from the support material the catalytic activity improvement of a gold-based catalyst for the partial oxidation reaction of methane can be drastically enhanced. The transition metal-mediated catalysis is significantly affected by the two spin-state reactivities over them. The investigated catalytic processes consist of N₂O decomposition and methane hydroxylation over three subnanoclusters (Au₅, Au₄Pd, and Au₄Pt) deposited on a single vacancy graphene support. It was found that graphene acts not only as a support but also supports the catalysis through charge transfer between the subnanocluster and graphene. Graphene-supported Au₄Pd exhibits enhanced catalytic activity for both steps of methane-to-methanol conversion, whereas the supported Au₅ is good for N₂O decomposition but ineffective for methane hydroxylation, mainly due to the involvement of a very stable intermediate (methyl-hydroxo-grafted nanocluster). The activation energies for N₂O decomposition, C–H bond activation and methanol formation over the supported Au₄Pd cluster are 13.8, 15.7, and 24.9 kcal mol^{−1}, respectively. Without the graphene support, the catalytic trend is reversed and Au₄Pd becomes an inert cluster for these reactions.

Received 5th November 2014,
Accepted 23rd February 2015

DOI: 10.1039/c4cp05131a

www.rsc.org/pccp

Introduction

Graphene arouses considerable interest both in fundamental science and technological applications due to its high surface area, superior mechanical strength and high electronic as well as thermal conductivities.^{1,2} One of the possible modifications of graphene is the deposition of metal on it. This procedure alters the electronic and magnetic properties of graphene. This overcomes the chemical inertness of graphene, opening up the utilization of the metal-graphene composite as a catalyst for chemical reactions. Composites of metal/graphene have been reported to be efficient catalysts for many chemical reactions.

For example, the Pt-graphene composite provides a high catalytic activity in the methanol oxidation reaction.³ Li and coworkers demonstrated the high catalytic reactivity of Pd/graphene in the CO oxidation reaction.⁴ The photo-degradation of dyes was achieved by using Au/graphene as the catalyst.⁵ The deposition of bimetallic clusters on graphene can also result in its extraordinary performance for many applications such as the reduction of 4-nitrophenol catalyzed by Ag–Au/graphene⁶ and Ag–Pd/graphene materials,⁶ formic acid oxidation catalyzed by Pt–Au/graphene materials,⁷ methanol oxidation catalyzed by graphene-supported Au–Pd nanoparticles,⁸ and by graphene-deposited Pt–Au clusters.⁹ Recently, Zhang and Alexandrova¹⁰ have theoretically reported the role of a Au dopant and the supporting surface in enhancing the catalytic activity of a palladium cluster for the CO oxidation reaction. Thus, the integration of metals and graphene seems to be a promising way in the design of novel, efficient, and stable green catalysts for industrial application. Not only experimental studies but also theoretical calculations have been performed to explain the properties of metal/graphene materials and the molecular details of the chemical reaction over the metal/graphene materials.¹¹ Understanding the key reaction

^a Department of Chemistry and NANOTEC Center for Nanoscale Materials Design for Green Nanotechnology, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand. E-mail: jumras.l@ku.ac.th

^b Center for Advanced Studies in Nanotechnology and Its Applications in Chemical, Food and Agricultural Industries, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

^c Department of Materials Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology, Rayong 21210, Thailand

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c4cp05131a

step along the catalytic process is crucial for finding improved or new catalytic materials.

With the abundance of natural gas, the conversion of methane, its principal component, into value-added products is highly desirable. Due to its strong chemical bond ($\text{C-H bond} = 104 \text{ kcal mol}^{-1}$) and ease of complete oxidation into CO_2 , finding highly reactive and selective catalysts for partial oxidation of methane into more valuable products like methanol, formaldehyde, or ethylene at low temperature has become one of the major challenging topics in catalysis science. A range of heterogeneous catalysts have been used in this reaction for the purpose of overcoming these problems. Among these, supported noble metals have proven to be good catalysts for partial oxidation of CH_4 . The gold-based catalysts are capable of facile conversion of methane, such as the supported Pd–Au catalyst and gold supported on metal oxides.¹² Gold, generally a very poor catalyst, can act as an efficient catalyst for chemical reactions only when it is in the form of very small particles deposited on supports. As stated earlier, the dispersion of metal nanoparticles on graphene is an effective strategy to prepare highly active nanoclusters of metals. Corma and coworkers^{11a} demonstrated in a theoretical study that defective graphene sheets are able to stabilize small gold nanoparticles or clusters as well as transition metal oxide supports without changing their morphological, electronic, and catalytic properties.

Experimentally, the decoration of graphene with metal atoms has been successfully accomplished by using techniques such as atomic layer deposition (ALD),^{3b} chemical reduction,¹³ emulsion,¹⁴ electron beam,¹⁵ *etc.* Therefore, it is of interest to investigate the catalytic activity of a gold cluster supported on the defective graphene for the methane oxidation reaction. Recently, Mowbray and co-workers¹⁶ have demonstrated computationally that the catalytic ability of gold for partially oxidizing methane directly depends on the promotion from the support. On naked gold nanoparticles, the adsorption of molecular oxygen is much stronger than that of methane. With the promotion of a rutile TiO_2 substrate, the charge of Au particles becomes more positive. As a result, the adsorption of methane over gold is stronger while the adsorption of oxygen remains relatively unchanged. To investigate the influence of the metal-doped graphene on the catalytic activity of the gold cluster, the mechanism of methane oxidation on Au_4 supported on three different metal-doped graphene supports: Au–graphene, Pd–graphene, and Pt–graphene, were evaluated and the systems were compared. Experimentally,¹⁷ the cluster of 4 Au atoms is found to be an active cluster for catalyzing the ester-assisted hydration of alkynes. The Au_4 cluster is employed to represent the smallest cluster of gold. In this way we can provide a better understanding of gold-based nanocatalysts for the partial oxidation of the methane reaction.

Results and discussion

The electronic structure of a Au_4 active surface on metal-doped supports

The optimized structures of three supported metal clusters are shown in Fig. 1 (frontal perspective; Fig. S1–S3 give orthographic

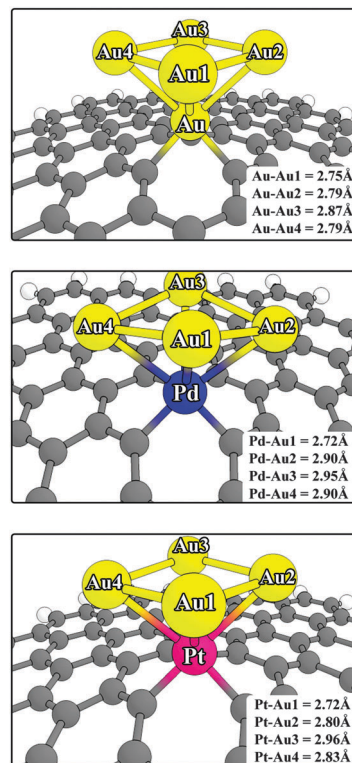


Fig. 1 Optimized geometries of the clusters on the graphene support.

views, ESI†). In order to demonstrate the effect of doping and graphene support on charge distribution on the surface of the subnanocluster, the NBO partial charges of pyramidal-like clusters: Au_5 , Au_4Pd , and Au_4Pt , both in the gas phase and on the defective graphene, are tabulated in Table 1.

Without the graphene support, the replacement of the apex gold atom by either a Pd or a Pt atom leads to the enhancement of the positive charge on the Au_4 moiety. In the case of doping with a Pd atom, having a closed-shell $4d^{10}$ ground state, some electron density from its $4d$ orbital is promoted to the valence orbitals ($5s^{0.19}4d^{9.64}5p^{0.15}6p^{0.10}$) for the formation of the Pd–Au metal–metal bond. This promotion from the $4d$ to the $5s$ orbital of Pd is in accordance with the experiment from Koyasu *et al.*¹⁸ Similarly, the electronic structure of the Pt atom in Au_4Pt is also changed to $6s^{0.50}5d^{9.41}6p^{0.33}$ from the $6s^15d^9$ configuration in its isolated state. The electronic ground states of the Au_5 , Au_4Pd , and Au_4Pt clusters are doublet, singlet, and singlet spin-states, respectively. For the deposition on the single vacancy defective

Table 1 NBO charges of the four equivalent Au atoms in the three clusters in the isolated systems and deposited on the graphene support

	Au_5 system		Au_4Pd system		Au_4Pt system	
	Isolated	$\text{M}_5\text{-G}^a$	Isolated	$\text{M}_5\text{-G}$	Isolated	$\text{M}_5\text{-G}$
Au_4 moiety ^b	−0.174	0.205	0.090	0.213	0.232	0.106
Adatom TM	0.174	−0.172	−0.090	−0.309	−0.232	−0.398
Graphene ^c	—	−0.034	—	0.097	—	0.293

^a $\text{M}_5\text{-G}$ refers to the system of the metal cluster deposited on the single vacancy graphene. ^b Sum of atomic charges of Au1–Au4 atoms. ^c Sum of atomic charges of graphene.

graphene *via* the apex metal atom, a small electron is transferred from the graphene to the metal cluster in the cases of Au_4Pd and Au_4Pt systems. The net charge accumulations on defective graphene are $0.097e$ and $0.293e$ for the Au_4Pd and Au_4Pt systems. On the other hand, a small electron transfer from Au_5 to the graphene support is observed, resulting in the net charge of defective graphene of $-0.034e$. While the charge transfer between graphene and metal clusters in all three cases is different, the net charges of the Au_4 moiety of all three cases still remain positive with the values of $0.205e$, $0.213e$, and $0.106e$ for the Au_5 , Au_4Pd , and Au_4Pt systems, respectively.

Fig. 2 displays the electron density difference which is the difference between the electron density of the nanoparticle-defective graphene system and its separated components (nanocluster and defective graphene). For the Au_5 -graphene complex, the depletion of electron density at the Au_2 and Au_4 atoms (blue contour) occurs after the deposition onto graphene. As a result, the charge of the Au_4 moiety is dramatically changed from negative ($-0.174e$) to positive ($+0.205e$). And the unpaired electrons on the metal cluster were transferred to the carbon network of graphene (*cf.* Fig. S4, ESI[†]). For the deposition of the Au_4Pd nanocluster, there is an accumulation of electron density at the Au_1 and Au_3 atoms (red contour) and a depletion of electron density at the Au_2 and Au_4 atoms (blue contour) as compared to the isolated cluster. As a result, the

Au_1 and Au_3 atoms become less positive with the values of $0.056e$ and $0.146e$, respectively. The atomic charges of Au_2 and Au_4 atoms are dramatically changed from negative ($-0.184e$) to slightly positive ($+0.023e$ and $+0.013e$, respectively). The strong depletion of electron density at the Au_4 moiety leads to a more negative charge of the Pd center from $-0.090e$ to $-0.309e$. Unlike the Au_4Pd -graphene complex, the deposition of the Au_4Pt cluster leads to the accumulation of electron density on the metal atoms of the cluster through the Pt atom to the Au_4 moiety, resulting in the decrease of the positive charge on the Au_4 surface from $+0.232e$ in the gas phase to $+0.106e$ and the enhancement of the negative charge on the Pt atom ($-0.398e$).

The M-Au bonds of the nanoclusters on graphene are lengthened, compared to that of the isolated clusters. The interaction energies between the metal clusters and graphene were calculated to be -73.5 , -106.3 , and $-157.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the supported Au_5 , Au_4Pd , and Au_4Pt nanoclusters, respectively. The bond lengths are given in Fig. 1. The reported structures in Fig. 1 are found to be more stable than the other configurations for the deposition of a pure gold cluster (Au_5) and bimetallic clusters (Au_4Pd and Au_4Pt) on the defective site of graphene as shown in Fig. S5 (ESI[†]). From the change in the partial charges, it might be expected that doping the gold cluster with a palladium or a platinum atom and a graphene support would change the electronic properties and therefore the catalytic characteristics of the clusters. Below, we present calculations on the partial oxidation of methane utilizing these materials. The reaction mechanism for the partial oxidation of methane by N_2O is described in Scheme 1. To facilitate the presentation, the catalytic pathways are divided into three steps: N_2O decomposition, C-H methane bond activation, and methanol formation, respectively. For N_2O decomposition, this process consists of the adsorption and decomposition of nitrous oxide over the metal active site of catalysts to yield the oxygen-containing metal species (MO/graphene) as the oxidative catalytic site for subsequent methane oxidation. Methane reacts with MO/graphene to enter the catalytic cycle consisting of two steps. First, the C-H activation of methane occurs on the oxygen center of the active site leading to the formation of the hydroxyl-methyl-intermediate. Second, the C-O coupling of two moieties produces methanol. The energetic profiles for methane-to-methanol conversion by different catalytic systems are shown in Fig. 4–7 and tabulated in Tables S1–S3 in the ESI.[†] Some structural parameters of complexes along the steps of the catalytic cycle for the partial oxidation of methane by N_2O over the catalytic systems are tabulated in Tables S4–S12 (ESI[†]).

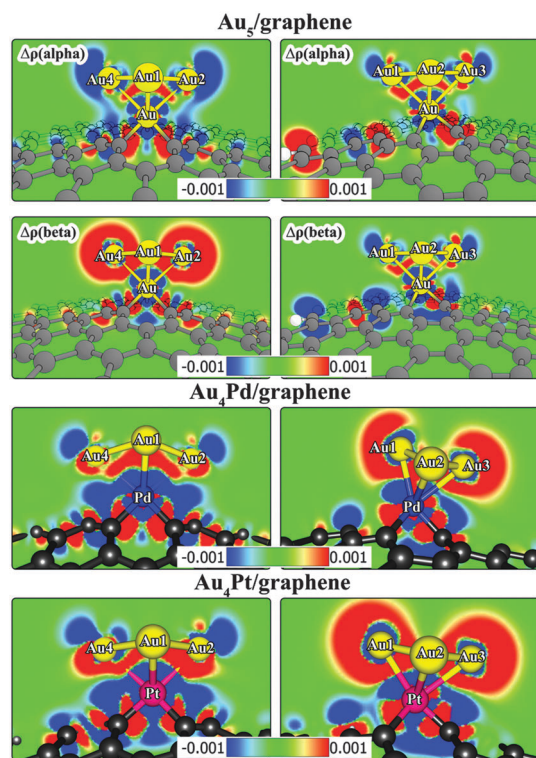
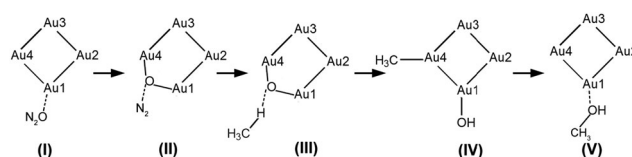


Fig. 2 Plots of the electron density difference for $\text{Au}_4\text{M@graphene}$ systems ($M = \text{Au}$, Pd , or Pt atom) which are obtained as follows: $\Delta\rho = \rho(\text{Au}_4\text{M@graphene}) - \rho(\text{graphene}) - \rho(\text{Au}_4\text{M})$. The pictures are obtained from the cross-section through the Au_2 – Au_4 bond (left) and the Au_1 – Au_3 bond (right). Blue and red correspond to electron depletion and electron accumulation, respectively.



Scheme 1 Reaction mechanism for the partial oxidation of methane by N_2O over the Au_4 moiety of $\text{Au}_4\text{M@graphene}$ systems ($M = \text{Au}$, Pd , or Pt atom).

The vibrations corresponding to the imaginary frequency in the transition state are illustrated in Fig. S6–S8 (ESI†).

N₂O decomposition reaction

In all cases, the Au1 atom has a more positive charge than the other three centers. Therefore, this site is used as the active center for N₂O decomposition. Attempts have been made for investigating the mode of adsorption around the Au1 atom. The first mode is the adsorption directly on the Au1 atom. The second is the interaction of N₂O with the bridging 2 Au atoms (Au1 and Au4 atoms) and the third is the interaction between N₂O and Au1, in contact at the same time with graphene. The second and third modes are shown in Fig. S9(a) (ESI†). Only in the case of Au₅/graphene, the N₂O ⊥ Au₄ moiety is found. The direct interaction between N₂O and the Au1 atom is used as an initial step for N₂O decomposition. N₂O is weakly adsorbed on the Au1 atom with the adsorption energy of about $-4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the supported Au₅, Au₄Pd, and Au₄Pt systems, respectively. The mode of adsorption is found to be slightly stronger than the interaction between N₂O and the graphene surface as shown in Fig. S9(b) (ESI†). The Au...O intermolecular distance is about 2.9–3.2 Å, while the N–O bond of the nitrous oxide molecule is slightly elongated by about 0.01 Å. However, no real orbital interaction or chemical bond between the N₂O molecule and the catalyst can be observed. This observation is consistent with results from our previous study on the decomposition of N₂O over the Au⁰–H-ZSM-5 system.¹⁹ From the NPA results (*cf.* Fig. 3), the negative charge of the oxygen atom of N₂O is partially donated to the metals deposited on graphene. Consequently, N₂O becomes slightly positive by 0.056e, 0.066e, and 0.061e for the Au₅/graphene, Au₄Pd/graphene and Au₄Pt/graphene, respectively. The Au₄ fragment becomes less positive in all three cases and the negative charges of the adatoms also decrease slightly.

Subsequently, the N₂O molecule is decomposed *via* the transition state **TS1** over the Au surface of the metal nanocluster/graphene catalysts. In the **TS1** structure, the Au...O bond distance becomes shorter (about 2 Å) and concurrently the N–O bond distance is lengthened from 1.18 to about 1.7 Å. The N–N–O bond angle changes from linear to 123° owing to a hybridization change from sp to nearly sp² at the middle N. The spin-resolved energetic profiles in Fig. 4–6 clearly demonstrate that the catalytic decomposition of N₂O always takes place in the ground state of the catalysts, which is the doublet spin state for the Au₅/graphene and the singlet spin state for the bimetallic systems, without spin inversion from low-spin to high-spin being energetically advantageous at any stage. The frequency analysis indicates that **TS1** of all the systems has a single imaginary frequency (403.9i, 486.8i, and 449.8i cm^{−1} for the N₂O decomposition over the supported Au₅, Au₄Pd, and Au₄Pt systems, respectively), corresponding to the dissociation of N and O atoms of the adsorbed N₂O molecule. This process is exothermic for all systems with energy barriers of 16.1, 13.8, and 11.8 kcal mol^{−1} for the supported Au₅, Au₄Pd, and Au₄Pt systems, respectively. The lowering of the activation energy is consistent with the amount of charge transfer. The charge differences between the adsorption state and the transition state (**TS1**) are +0.827e, +0.834e, and +0.857e for the supported Au₅,

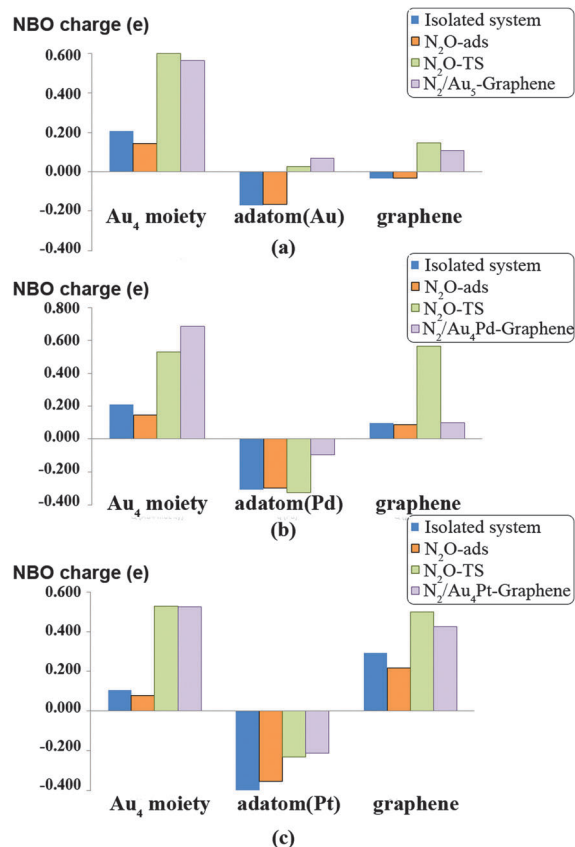


Fig. 3 The charge evolution of catalytic moieties along the decomposition of nitrous oxide obtained from the natural population analysis (NPA) over three catalytic systems: (a) Au₅/graphene, (b) Au₄Pd/graphene, and (c) Au₄Pt/graphene, respectively. The population analyses were done by a single point calculation from the low-spin state optimized structures of each system, excepting the N₂/Au₄OPd and the N₂O–TS over the Au₄Pt–graphene complexes which were obtained from the high-spin state optimized structures as the stable spin state of these two complexes.

Au₄Pd, and Au₄Pt nanoclusters, respectively. As observed in a previous study,¹⁹ the more the charge transferred, the higher the catalytic gain. The transition state (**TS1**) leads to the deposition of an oxygen species on the Au₄ fragment of all three catalytic systems. The potential energy of the high-spin state (triplet) decreases after passing through the **TS1** transition state only in the case of Au₄Pd/graphene, while the catalytic N₂O decomposition by supported Au₅ and Au₄Pt takes place without the intervention of spin inversion. As a result, the catalytic reaction over Au₄OPd/graphene would move on the triplet potential energy surface while the catalytic reaction over the Au₅O/graphene and the Au₄OPT/graphene would continue in the low spin states of each system, which are the doublet and singlet spin states, respectively. After dissociation, N₂ is able to desorb easily with desorption energies of 3.3, 3.6, and 3.2 kcal mol^{−1} for the Au₅O, Au₄OPd, and Au₄OPT systems, respectively.

CH₄ partial oxidation reaction

The conversion of methane-to-methanol over the oxidized nanoclusters is divided into two reaction steps similar to those found in the metal–oxo complexes.²⁰ The first step is the C–H

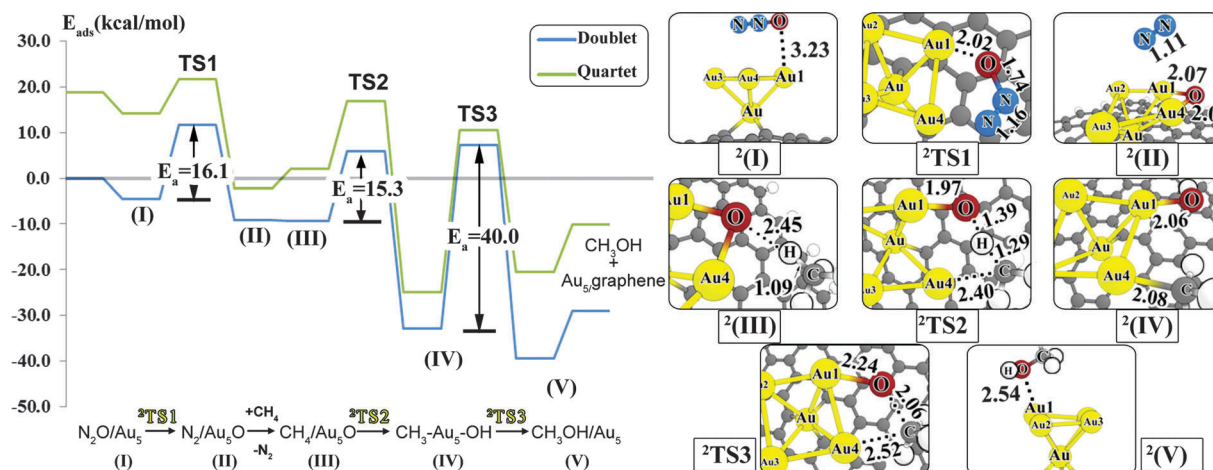


Fig. 4 Energetic profiles (kcal mol⁻¹) along the low-spin state and the high-spin state of the Au₅/graphene catalyst for the partial oxidation of methane.

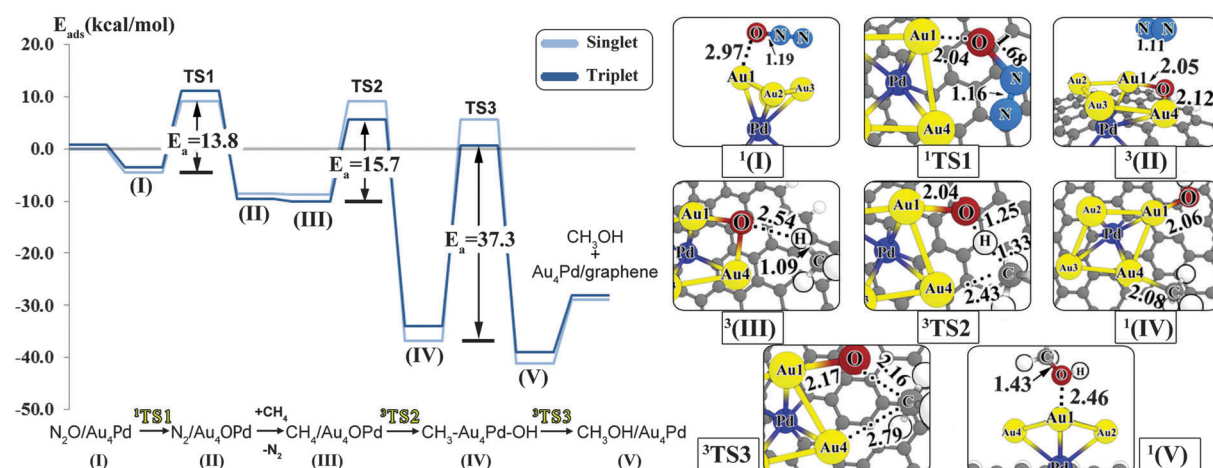


Fig. 5 Energetic profiles (kcal mol⁻¹) along the low-spin state and the high-spin state of the Au₄Pd/graphene catalyst for the partial oxidation of methane.

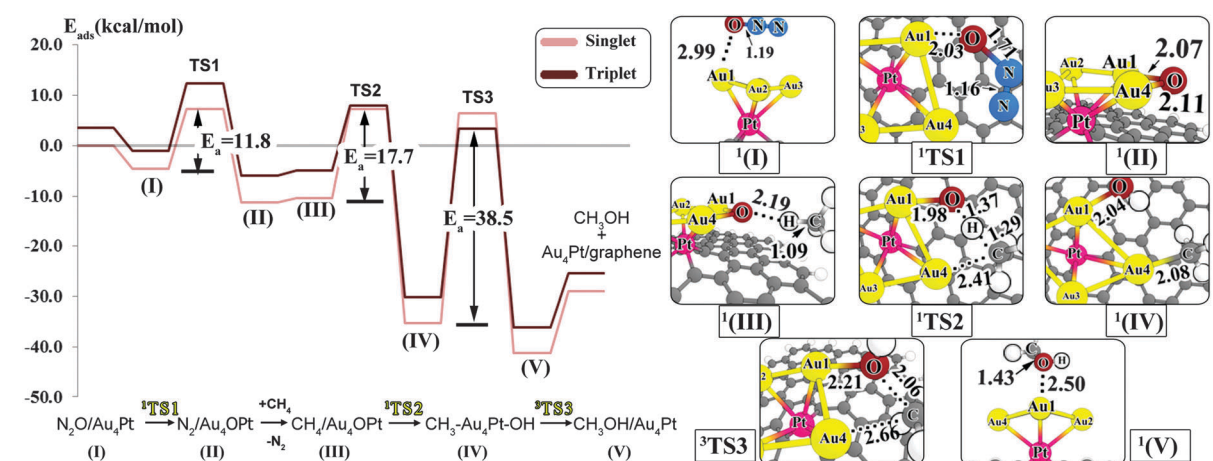


Fig. 6 Energetic profiles (kcal mol⁻¹) along the low-spin state and the high-spin state of the Au₄Pt/graphene catalyst for the partial oxidation of methane.

bond activation of methane *via* **TS2**. In a similar way to that of metal-oxo catalysts, methane activation can occur by a homolytic or a heterolytic mechanism. The second one is the recombination of methyl and hydroxyl moieties to produce the methanol product *via* the transition state **TS3** as shown in Fig. 4–6.

Initially, methane weakly adsorbs on the metal-oxo moiety with one hydrogen atom of methane pointing towards the oxygen atom of the metal-oxo moiety. The calculated adsorption energies were -3.5 , -4.0 , and -2.4 kcal mol $^{-1}$ for the supported Au $_5$ O, Au $_4$ OPd, and Au $_4$ OPt clusters, respectively. The structure of the absorbing molecule and active sites are not significantly disturbed. Then, the C–H activation takes place *via* hydrogen abstraction through the transition state **TS2** as shown in Fig. 4–6. As aforementioned, this occurs on the doublet, triplet and singlet energy surfaces for the catalytic activation by the Au $_5$ O–graphene, Au $_4$ OPd–graphene, and Au $_4$ OPt–graphene systems, respectively. In all systems, there is no spin-crossing in the C–H bond activation step because the **TS2** transition structure of these three cases lies above the potential energy of the methane adsorption step. The migration of a hydrogen atom to the oxygen atom proceeds *via* a five-membered transition structure. This step leads to the formation of the methyl-hydroxo-intermediate. At **TS2** of the three systems, the C–H bond of methane is polarized by the metal-oxo moiety, leading to the lengthening of the C–H bond to about 1.3 Å. The dissociated H is transferred to the oxygen atom of the catalysts with a O–H bond distance of 1.25–1.39 Å. The catalytic C–H activation process is exothermic in all cases with relative energies of -23.4 , -26.7 , and -24.7 kcal mol $^{-1}$ and activation energies of 15.3, 15.7, and 17.7 kcal mol $^{-1}$ must be overcome. The reaction barriers of the C–H bond activation indicate that this process is both kinetically and thermodynamically preferable. They are slightly lower than that for the methane activation over the AuO-doped graphene (19.7 kcal mol $^{-1}$; see ESI†). The frequency analysis indicates that the **TS2** of all the systems has a single imaginary frequency (1982.4i, 1926.0i, and 1830.3i cm $^{-1}$ for the methane activation over the supported Au $_5$ O, Au $_4$ OPd, and Au $_4$ OPt systems, respectively), corresponding to the dissociation of C and H atoms of the adsorbed methane molecule.

After the breaking of the C–H bond, the methyl-hydroxo-intermediate (**IV** intermediate) is formed in all cases. The low-spin state is found to be the ground state of all systems for the methyl-hydroxo-intermediate. The next step of the reaction is the formation of methanol *via* the **TS3** transition state that corresponds to the rebound reaction between the methyl and hydroxyl functional groups. Two catalytic mechanisms were proposed for the formation of methanol from the methyl-hydroxo-intermediate. As shown in Fig. 4–6, the methanol molecule is produced through the transition state **TS3** in which the recombination of two ligands bound on different metal centers of the cluster takes place. The distance between the C atom of the CH $_3$ moiety and the O atom of the OH moiety decreases and the distance between Au1 and O atoms is lengthened. Here, in the cases of Au $_4$ Pd/graphene and Au $_4$ Pt/graphene, the spin state changes from singlet to triplet at the transition state **TS3**. Taking into account spin-crossing, which is easily possible given the environmental

couplings, the activation energies with respect to the methyl-hydroxo-intermediate are 40.0, 37.3, and 38.5 kcal mol $^{-1}$ for the supported Au $_5$ O, Au $_4$ OPd, and Au $_4$ OPt clusters, respectively. Also **TS3** is confirmed by a normal mode analysis resulting in one imaginary frequency at 532.8i, 411.3i, and 420.2i cm $^{-1}$, respectively. This frequency is related to the formation of the C–O bond. This step is found to be the rate-limiting step of the partial oxidation of methane by N $_2$ O as the oxidant over the subnanoclusters supporting the single vacancy graphene material. In all cases, this last reaction step is an exothermic process with respect to the formation of the methyl-hydroxo complex indicating that this process is thermodynamically preferable. After the **TS3** step, methanol is formed. Concurrently, the catalytic active site of the pure gold cluster (Au $_5$) and the bimetallic clusters (Au $_4$ Pd and Au $_4$ Pt) is recovered. The resulting methanol adsorbs on the Au1 atom of all systems through the lone-pair interaction between the oxygen atom of methanol and the metal center. Energies of 10.5, 12.0, and 12.3 kcal mol $^{-1}$ are needed for releasing methanol from the supported Au $_5$, Au $_4$ Pd, and Au $_4$ Pt nanoclusters, respectively.

On the other hand, methanol could also be formed *via* the one-centered recombination process involving two reaction steps as shown in Fig. 7. In this proposed mechanism, the methyl ligand is first transferred from one Au atom to the adjacent Au atom having the OH ligand through the transition state **TS3_{B1}**, yielding an intermediate **IV_B** in which both ligands are attached to the same Au atom of the metal clusters. After the formation of the **IV_B** intermediate, methanol is formed *via* the transition state **TS3_{B2}**. The calculated profiles for this process are shown in Fig. 7(a)–(c). The energy barriers for the methyl shift *via* the **TS3_{B1}** are calculated to be 15.5, 18.3, and 15.6 kcal mol $^{-1}$ which are significantly lower than the two-centered recombination process (**TS3**). At the **TS3_{B1}** transition state, the C–Au4 bond of the methoxy-hydroxo-intermediate is elongated, concurrently with the contraction of the C–Au1 bond length (about 2.1 Å). The structural changes are the elimination of the C–Au4 bond and the formation of the C–Au1 bond. The imaginary frequencies associated with this transition state are 95.3i, 73.1i, and 98.6i cm $^{-1}$ for the supported Au $_5$ O, Au $_4$ OPd, and Au $_4$ OPt nanoclusters, respectively. The formation of the **IV_B** intermediate is an endothermic process with respect to the **IV** intermediate, excepting in the case of the Au $_5$ –graphene system.

The second half of this route is responsible for the formation of the methanol product that is formed through the **TS3_{B2}** transition state. The **TS3_{B2}** transition state consists of the dissociation of the Au1–C bond and the formation of the C–O bond. In the **TS3_{B2}** transition state, the Au1–C bond length increases to ≈ 2.4 Å while the C–O bond decreases to ≈ 2.0 Å in all three cases. One imaginary frequency at 493.5i, 482.9i, and 479.9i for the supported Au $_5$ O, Au $_4$ OPd, and Au $_4$ OPt, respectively, relates to the movement of the $-\text{CH}_3$ moiety from the Au1 atom to the hydroxyl oxygen atom. The calculated energy barriers for this step are 40.4, 24.9, and 28.2 kcal mol $^{-1}$, respectively. In comparison to the rebound process through the **TS3** transition state, the methanol formation proceeding through the one-centered recombination process involving the **TS3_{B1}** and the

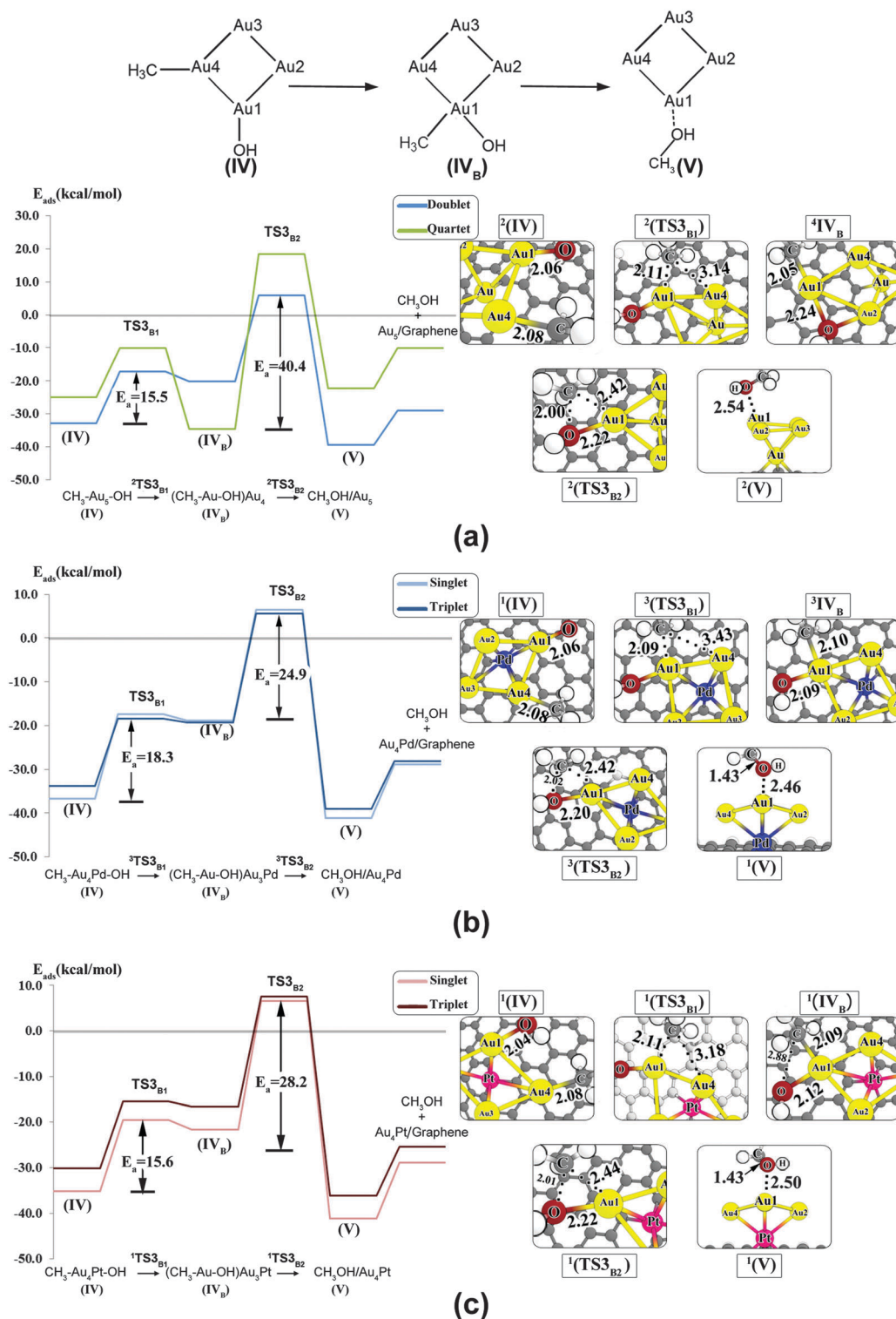


Fig. 7 Energetic profiles (kcal mol⁻¹) along the low-spin state and the high-spin state of the methanol formation from the methyl-hydroxo-intermediate through the one-centered recombination process over three catalytic systems: (a) Au₅/graphene, (b) Au₄Pd/graphene, and (c) Au₄Pt/graphene, respectively.

TS3_{B2} transition states is kinetically more favorable except in the case of Au₅/graphene. The strong binding between two ligands and the surface Au₄ moiety in the case of Au₅/graphene is critical in the last step of methanol formation. The rate-determining

step of partial oxidation of methane by nitrous oxide is the methanol formation step with activation energies of 24.9 and 28.2 kcal mol⁻¹ for the catalysis over the supported Au₄Pd and supported Au₄Pt, respectively.

Comparing this to the case of an atomic gold atom embedded on graphene (Au/graphene; data given in the ESI,[†] cf. Fig. S10), Au/graphene also provides an excellent catalytic activity for the partial oxidation of methane into methanol. The activation energies for this reaction were predicted to be 17.3, 19.6, and 7.5 kcal mol⁻¹ for N₂O decomposition, C–H bond activation and the methanol formation steps, respectively. However, the catalysis over the Au/graphene catalyst would be severely hampered, mainly due to a very strong interaction between methanol and the active center of the catalyst. An energy of 32.0 kcal mol⁻¹ is required for releasing the methanol molecule. In comparison, Au₄Pd deposited on the single vacancy graphene seems to be a better candidate for the partial oxidation of methane into methanol by using N₂O as the oxidant.

A comparison of the results of the supported and unsupported Au₄Pd (see Fig. S11, ESI[†]) reveals that the graphene support plays an important role in catalytic activity. The activation energies for the three steps of reaction over the unsupported Au₄Pd cluster were predicted to be 28.2, 12.5, and 47.8 kcal mol⁻¹ for the decomposition of N₂O, the first C–H bond activation of methane, and the methanol formation, respectively. These values are much higher than the ones for the graphene-supported cluster. The inefficiency of Au₄Pd for N₂O decomposition is in agreement with the experiment of Wei,²¹ which reported a decrease of N₂O decomposition activity over a bimetallic Au–Pd alloy catalyst.

Methodology

In this study, the M06-L density functional, which was specifically created for investigating chemical reactions catalyzed by transition metals,²² was employed to study the partial oxidation of methane catalyzed by pure gold and gold-based bimetallic clusters deposited on the single vacancy graphene sheet. Previously, the model of M₅ deposited graphene was used by Corma *et al.*^{11a} in the investigation of the stability of gold clusters on the defective graphene sheet. Considering the strong relativistic effect of the electrons in heavy metals (Au, Pd, and Pt), the Stuttgart-Koeln MCDHF RSC ECP²³ and its basis set were used for the transition metal atoms. The 6-31G(d,p) basis set was used for the remaining atoms. A finite cluster model of graphene containing 111 carbon atoms (cf. Fig. 8), which is sufficiently large to realistically mimic the properties of the support, as reported in references,^{11b,24} was selected. The geometrical structures of metal-doped graphene and the adsorbing molecules were fully optimized without any symmetry restrictions. A SCF convergence criterion of 10⁻⁸ for the density is used for all calculations. For optimization, convergence criteria, which are gradients of maximum force, RMS force, maximum displacement and RMS displacement, are 0.000450, 0.000300, 0.001800, and 0.001200, respectively. Spin-crossover may play a role in these catalytic reactions. Therefore, all catalytic profiles were investigated both in the low-spin state and the high spin-state. Partial charges of the orbitals, atoms and complexes were analyzed by the natural bond orbital (NBO) method. In the NBO analysis, the molecular orbital basis sets are decomposed into a localized

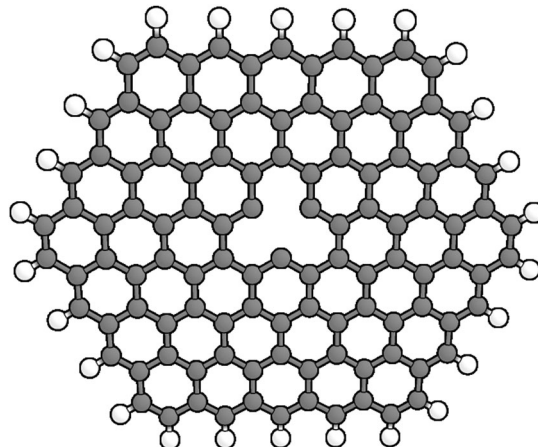


Fig. 8 Model of single vacancy graphene as a support for subnano-metal clusters as used in this work.

form, corresponding to one-center orbitals, either non-bonding natural atomic orbitals (NAOs), or Rydberg type orbitals, and two-center elements (NBOs) similar to the chemist's Lewis structure picture. The sum of all contributions belonging to a specific center produces the atomic charge of this atom. Further details of NAO construction and associated natural population analysis (NPA) assignments of atomic charge can be found elsewhere.²⁵

The Bernal algorithm²⁶ was used to optimize all transition structures in this work. Vibrational frequency analyses were performed to ensure that the stationary points on the potential surface of the systems are either local minima (only real frequencies) or transition states (one imaginary frequency corresponding to the reaction coordinate). All energies and energy differences are calculated at 0 K including zero point energy (ZPE) correction. All calculations were performed using the Gaussian 09 program.²⁷

Conclusions

The catalytic activity of doped subnano-gold clusters deposited on single vacancy graphene toward the partial oxidation of methane, in which N₂O is used as an oxidant, was systematically investigated in this work. The results demonstrate the reactivity trends by means of two-state reaction profiles. Deposition of the Au₄Pd cluster *via* the Pd site on the defective graphene alters the electronic structure of the surface Au₄ moiety to be more positive. Amongst the catalytic systems in this study, Au₄Pd/graphene is found to be the most active catalyst for the oxidation of methane into methanol. While the Au₅/graphene provides an excellent catalytic activity only for N₂O decomposition, the oxidation of methane over the activated Au₅/graphene is kinetically unfavorable. For the partial oxidation over the Au₄Pd/graphene catalyst, the N₂O molecule firstly dissociates on the catalyst with an activation energy of 13.8 kcal mol⁻¹, generating Au₄OPd/graphene as an oxidizing agent for the next cycle of methane oxidation. The C–H bond activation takes

place through heterolytic cleavage. The activation energy for this step is $15.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, which is in the same order of other values reported for various catalysts. The activation of the methane C–H bond leads to the formation of the methyl-hydroxo-intermediate. The methanol product is formed through two steps of catalytic reaction involving the transfer of the methyl moiety into the gold center having a hydroxo ligand and the recombination of two ligands over the same center of gold in the Au_4Pd /graphene. The activation energies for these two steps are calculated to be 18.3 and $24.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, in which the latter step is found to be the overall rate-determining step. These activation energies for the catalysis over the Au_4Pd /graphene are significantly lower than those in the unsupported cluster. The Au_4Pd /graphene would be a good candidate for the partial oxidation of methane with the N_2O oxidant. The catalytic enhancement is mainly due to the electronic effect produced by the dopant and the deposition on single vacancy defective graphene. These findings might be very useful for the development of a graphene-deposited metal nanocluster as a heterogeneous catalyst.

Acknowledgements

This work was supported in part by grants from the National Science and Technology Development Agency – 2009 NSTDA Chair Professor funded by the Crown Property Bureau under the management of the National Science and Technology Development Agency (to J.L.), the Thailand Research Fund (Grant No. RSA5780069) and the Kasetsart University Research and Development Institute (KURDI) and the Faculty of Science, Kasetsart University (to J.S.) as well as the Commission of Higher Education, Ministry of Education under Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemicals, and Advanced Materials. Support from the National Nanotechnology Center (NANOTEC Center for Nanoscale Materials Design for Green Nanotechnology) under the National Science and Technology Development Agency is also acknowledged.

Notes and references

- (a) A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183–191; (b) A. K. Geim, *Science*, 2009, **324**, 1530–1534.
- (a) W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina and Y. S. Kang, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2010, **35**, 52–71; (b) K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab and K. Kim, *Nature*, 2012, **490**, 192–200; (c) R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong and K. S. Novoselov, *Compos. Sci. Technol.*, 2012, **72**, 1459–1476.
- (a) A. Chen and P. Holt-Hindle, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 3767–3804; (b) S. Sun, G. Zhang, N. Gauquelin, N. Chen, J. Zhou, S. Yang, W. Chen, X. Meng, D. Geng, M. N. Banis, R. Li, S. Ye, S. Knights, G. A. Botton, T.-K. Sham and X. Sun, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 1775.
- Y. Z. Li, Y. Yu, J. G. Wang, J. Song, Q. Li, M. D. Dong and C. J. Liu, *Appl. Catal., B*, 2012, **125**, 189–196.
- Z. Xiong, L. L. Zhang, J. Ma and X. S. Zhao, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 6099–6101.
- C. H. Liu, X. Q. Chen, Y. F. Hu, T. K. Sham, Q. J. Sun, J. B. Chang, X. Gao, X. H. Sun and S. D. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 5072–5079.
- C. Venkateswara Rao, C. R. Cabrera and Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 21963–21970.
- R. Wang, Z. Wu, C. Chen, Z. Qin, H. Zhu, G. Wang, H. Wang, C. Wu, W. Dong, W. Fan and J. Wang, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 8250–8252.
- Y. Hu, H. Zhang, P. Wu, H. Zhang, B. Zhou and C. Cai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 4083–4094.
- J. Zhang and A. N. Alexandrova, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 2250–2255.
- (a) A. Pulido, M. Boronat and A. Corma, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 2153–2161; (b) S. Wannakao, T. Nongnual, P. Khongpracha, T. Maihom and J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 16992–16998; (c) E. H. Song, Z. Wen and Q. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 3678–3683.
- (a) B. E. Solsona, T. Garcia, C. Jones, S. H. Taylor, A. F. Carley and G. J. Hutchings, *Appl. Catal., A*, 2006, **312**, 67–76; (b) G. Walther, L. Cervera-Gontard, U. J. Quaaade and S. Horch, *Gold Bull.*, 2009, **42**, 13–19; (c) J. A. Lopez-Sanchez, N. Dimitratos, N. Glanville, L. Kesavan, C. Hammond, J. K. Edwards, A. F. Carley, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, *Appl. Catal., A*, 2011, **391**, 400–406.
- J.-D. Qiu, G.-C. Wang, R.-P. Liang, X.-H. Xia and H.-W. Yu, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 15639–15645.
- H. Huang, H. Zhang, Z. Ma, Y. Liu, H. Ming, H. Li and Z. Kang, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4964–4967.
- H. Wang, K. Li, Y. Cheng, Q. Wang, Y. Yao, U. Schwingenschlogl, X. Zhang and W. Yang, *Nanoscale*, 2012, **4**, 2920–2925.
- D. J. Mowbray, A. Migani, G. Walther, D. M. Cardamone and A. Rubio, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 3006–3012.
- (a) J. Oliver-Meseguer, A. Leyva-Perez, S. I. Al-Resayes and A. Corma, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7782–7784; (b) J. Oliver-Meseguer, J. R. Cabrero-Antonino, I. Domínguez, A. Leyva-Pérez and A. Corma, *Science*, 2012, **338**, 1452–1455.
- K. Koyasu, M. Mitsui, A. Nakajima and K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **358**, 224–230.
- T. Maihom, S. Wannakao, B. Boekfa and J. Limtrakul, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **556**, 217–224.
- (a) P. Pantu, S. Pabchanda and J. Limtrakul, *ChemPhysChem*, 2004, **5**, 1901–1906; (b) B. R. Wood, J. A. Reimer, A. T. Bell, M. T. Janicke and K. C. Ott, *J. Catal.*, 2004, **225**, 300–306; (c) K. Yoshizawa, *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39**, 375–382; (d) S. Impeng, P. Khongpracha, C. Warakulwit, B. Jansang, J. Sirijaraensre, M. Ehara and J. Limtrakul, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 12572–12578.
- X. Wei, X. F. Yang, A. Q. Wang, L. Li, X. Y. Liu, T. Zhang, C. Y. Mou and J. Li, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 6222–6232.
- (a) M. Mantina, R. Valero and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 064706; (b) B. Boekfa, E. Pahl, N. Gaston, H. Sakurai, J. Limtrakul and M. Ehara, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 22188–22196; (c) N. Injan, J. Sirijaraensre and J. Limtrakul, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 23182–23187.

- 23 (a) D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg and H. Stoll, *Chem. Phys.*, 2005, **311**, 227–244; (b) K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg and H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 124101; (c) D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg and H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 164108.
- 24 H. Tachikawa and H. Kawabata, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 7603–7609.
- 25 (a) J. P. Foster and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7211–7218; (b) A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 1736–1740; (c) A. E. Reed, L. A. Curtiss and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 899–926.
- 26 X. Li and M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, **2**, 835–839.
- 27 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

ARTICLE

Modification of catalytic properties of the Au₄ nanocluster for the conversion of methane-to-methanol: Synergic effects of metallic adatoms and defective graphene support

Cite this: DOI: 10.1039/x0xx00000x

Received 00th January 2012,
Accepted 00th January 2012

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

J. Sirijaraensre^{a,b} and J. Limtrakul^{a,b,c,*}

Table S1. ZPE-corrected relative energies of the system along the steps of the catalytic cycle for the partial oxidation of methane by N₂O over the graphene-deposited Au₅ catalyst. The energy of the isolated subsystems in their lowest-energy spin state is taken as zero.

Steps	Relative Energy (kcal·mol ⁻¹)	
	Doublet spin-state	Quartet spin-state
Isolated systems	0.0	18.8
N ₂ O adsorption	-4.5	14.1
N ₂ O decomposition transition state (TS1)	11.6	21.7
N ₂ adsorption on Au ₅ O	-9.2	-2.1
N ₂ desorption	-5.9	1.4
CH ₄ adsorption	-9.4	2.0
C-H bond activation transition state (TS2)	5.9	16.8
Intermediate of C-H bond activation	-32.8	-25.0
Two-centered recombination		
C-O formation transition state (TS3)	7.2	10.6
One-centered recombination		
CH ₃ Shift transition state (TS3 _{B1})	-17.3	-10.1
IV _B intermediate	-20.1	-34.5
C-O formation transition state (TS3 _{B2})	5.9	18.5
CH ₃ OH adsorption	-39.4	-20.6
CH ₃ OH desorption	-28.9	-10.1

Table S2. . ZPE-corrected relative energies of the system along the steps of the catalytic cycle for the partial oxidation of methane by N₂O over the graphene-deposited Au₄Pd catalyst. The energy of the isolated subsystems in their lowest-energy spin state is taken as zero.

Steps	Relative Energy (kcal·mol ⁻¹)	
	Singlet spin-state	Triplet spin-state
Isolated systems	0.0	0.8
N ₂ O adsorption	-4.6	-3.6
N ₂ O decomposition transition state (TS1)	9.2	11.1
N ₂ adsorption on Au ₄ OPd	-8.6	-9.6
N ₂ desorption	-5.2	-6.0
CH ₄ adsorption	-8.8	-10.0
C-H bond activation transition state (TS2)	9.2	5.7
Intermediate of C-H bond activation	-36.7	-33.9
Two-centered recombination		
C-O formation transition state (TS3)	5.7	0.6
One-centered recombination		
CH ₃ Shift transition state (TS3 _{B1})	-17.4	-18.4
IV _B intermediate	-18.8	-19.3
C-O formation transition state (TS3 _{B2})	6.5	5.6
CH ₃ OH adsorption	-41.1	-39.0
CH ₃ OH desorption	-28.9	-28.1

Table S3. ZPE-corrected relative energies of the system along the steps of the catalytic cycle for the partial oxidation of methane by N₂O over the graphene-deposited Au₄Pt catalyst. The energy of the isolated subsystems in their lowest-energy spin state is taken as zero.

Steps	Relative Energy (kcal·mol ⁻¹)	
	Singlet spin-state	Triplet spin-state
Isolated systems	0.0	3.5
N ₂ O adsorption	-4.6	-1.0
N ₂ O decomposition transition state (TS1)	7.2	12.4
N ₂ adsorption on Au ₄ OPt	-11.3	-6.0
N ₂ desorption	-8.1	-2.6
CH ₄ adsorption	-10.5	-4.9
C-H bond activation transition state (TS2)	7.2	7.9
Intermediate of C-H bond activation	-35.2	-30.2
Two-centered recombination		
C-O formation transition state (TS3)	6.5	3.3
One-centered recombination		
CH ₃ Shift transition state (TS3 _{B1})	-19.6	-15.5
IV _B intermediate	-21.6	-16.6
C-O formation transition state (TS3 _{B2})	6.6	7.5
CH ₃ OH adsorption	-41.2	-36.1
CH ₃ OH desorption	-28.9	-25.4

Table S4. Optimized geometries of complexes along the steps of the catalytic cycle for the N₂O decomposition over the Au₅/graphene. The values in parenthesis are for the high-spin state. (Distances are in Angstroms)

Parameters	Steps			
	Isolated systems	N ₂ O adsorption	TS1	N ₂ adsorption on OAu ₅
N-N	1.13	1.14 (1.14)	1.16 (1.16)	1.11 (1.11)
N-O	1.18	1.19 (1.19)	1.74 (1.61)	
Au1-Au4	2.86 (2.86)	2.87 (2.86)	3.05 (2.92)	2.82 (2.85)
Au1-O		3.23 (3.22)	2.02 (2.07)	2.07 (2.15)
Au4-O				2.07 (2.15)

Table S5. Optimized geometries of complexes along the steps of the catalytic cycle for the partial oxidation of methane over the Au₅O/graphene. The values in parenthesis are for the high-spin state. (Distances are in Angstroms)

Parameters	Steps					
	Isolated systems	CH ₄ adsorption	TS2	Intermediate IV	TS3	Methanol adsorption
C-H (methane)	1.09	1.09 (1.09)	1.29 (1.32)			
H-O		2.45 (2.96)	1.39 (1.25)	0.96 (0.97)	0.97 (0.97)	0.96 (0.96)
Au1-Au4	2.82 (2.85)	2.82 (2.88)	3.02 (2.90)	3.06 (2.90)	2.95 (2.94)	2.88 (2.86)
Au1-O	2.07 (2.15)	2.06 (2.15)	1.97 (2.05)	2.06 (2.05)	2.24 (2.17)	2.54 (2.52)
Au4-O	2.07 (2.15)	2.07 (2.14)				
Au4-C			2.40 (2.44)	2.08 (2.07)	2.52 (2.85)	
C-O					2.06 (2.13)	1.43 (1.43)

Table S6. Optimized geometries of complexes along the steps of the catalytic cycle for the formation of methanol through the one-centered recombination transition state over the Au₅O/graphene. The values in parenthesis are for the high-spin state. (Distances are in Angstroms)

Parameters	Steps		
	TS3 _{B1}	IV _B intermediate	TS3 _{B2}
H-O	0.96 (0.97)	0.97 (0.96)	0.97 (0.97)
Au1-Au4	2.66 (2.69)	2.66 (2.84)	2.70 (2.68)
Au1-O	2.11 (2.11)	2.10 (2.24)	2.22 (2.23)
Au1-C	2.11 (2.12)	2.09 (2.05)	2.42 (2.53)
Au4-C	3.14 (3.16)		
C-O			2.00 (2.05)

Table S7. Optimized geometries of complexes along the steps of the catalytic cycle for the N₂O decomposition over the Au₄Pd/graphene. The values in parenthesis are for the high-spin state. (Distances are in Angstroms)

Parameters	Steps			
	Isolated systems	N ₂ O adsorption	TS1	N ₂ adsorption on OAu ₄ Pd
N-N	1.13	1.14 (1.14)	1.16 (1.16)	1.11 (1.11)
N-O	1.18	1.19 (1.19)	1.68 (1.63)	
Au1-Au4	2.85 (2.81)	2.85 (2.81)	3.04 (3.11)	2.91 (2.99)
Au1-O		2.97 (3.22)	2.04 (2.07)	2.05 (2.05)
Au4-O				2.09 (2.12)

Table S8. Optimized geometries of complexes along the steps of the catalytic cycle for the partial oxidation of methane over the Au₄OPd/graphene. The values in parenthesis are for the high-spin state. (Distances are in Angstroms)

Parameters	Steps					
	Isolated systems	CH ₄ adsorption	TS2	Intermediate IV	TS3	Methanol adsorption
C-H (methane)	1.09	1.09 (1.09)	1.30 (1.33)			
H-O		2.50 (2.54)	1.35 (1.25)	0.96 (0.97)	0.97 (0.97)	0.96 (0.97)
Au1-Au4	2.91 (2.99)	2.91 (3.00)	3.00 (2.98)	2.91 (2.95)	2.98 (2.95)	2.86 (2.73)
Au1-O	2.04 (2.04)	2.04 (2.04)	1.99 (2.04)	2.06 (2.04)	2.25 (2.17)	2.46 (2.65)
Au4-O	2.09 (2.13)	2.11 (2.17)				
Au4-C			2.43 (2.43)	2.08 (2.08)	2.52 (2.79)	
C-O					2.04 (2.16)	1.43 (1.42)

Table S9. Optimized geometries of complexes along the steps of the catalytic cycle for the formation of methanol through the one-centered recombination transition state over the Au₄OPd/graphene. The values in parenthesis are for the high-spin state. (Distances are in Angstroms)

Parameters	Steps		
	TS3 _{B1}	IV _B intermediate	TS3 _{B2}
H-O	0.96 (0.97)	0.97 (0.97)	0.97 (0.97)
Au1-Au4	2.67 (2.68)	2.67 (2.66)	2.67 (2.66)
Au1-O	2.11 (2.14)	2.11 (2.09)	2.20 (2.20)
Au1-C	2.12 (2.09)	2.10 (2.10)	2.42 (2.42)
Au4-C	3.17 (3.43)		
C-O			2.02 (2.02)

Table S10. Optimized geometries of complexes along the steps of the catalytic cycle for the N₂O decomposition over the Au₄Pt/graphene. The values in parenthesis are for the high-spin state. (Distances are in Angstroms)

Parameters	Steps			
	Isolated systems	N ₂ O adsorption	TS1	N ₂ adsorption on OAu ₄ Pt
N-N	1.13	1.14 (1.14)	1.16 (1.16)	1.11 1.11
N-O	1.18	1.19 (1.19)	1.71 (1.64)	
Au1-Au4	2.87 (2.83)	2.88 (2.83)	3.03 (2.97)	2.80 (2.98)
Au1-O		2.99 (3.16)	2.03 (2.05)	2.07 (2.04)
Au4-O				2.11 (2.12)

Table S11. Optimized geometries of complexes along the steps of the catalytic cycle for the partial oxidation of methane over the Au₄OPt/graphene. The values in parenthesis are for the high-spin state. (Distances are in Angstroms)

Parameters	Steps					
	Isolated systems	CH ₄ adsorption	TS2	Intermediate IV	TS3	Methanol adsorption
C-H (methane)	1.09	1.09 (1.09)	1.29 (1.32)			
H-O		2.19 (2.26)	1.37 (1.27)	0.97 (0.97)	0.97 (0.97)	0.96 (0.96)
Au1-Au4	2.79 (2.97)	2.80 (2.98)	3.03 (2.99)	3.32 (3.02)	2.96 (2.90)	2.88 (2.82)
Au1-O	2.07 (2.04)	2.07 (2.05)	1.98 (2.03)	2.04 (2.03)	2.27 (2.21)	2.50 (2.58)
Au4-O	2.11 (2.12)	2.11 (2.12)				
Au4-C			2.41 (2.42)	2.08 (2.09)	2.52 (2.66)	
C-O					2.03 (2.06)	1.43 (1.43)

Table S12. Optimized geometries of complexes along the steps of the catalytic cycle for the formation of methanol through the one-centered recombination transition state over the Au₄OPt/graphene. The values in parenthesis are for the high-spin state. (Distances are in Angstroms)

Parameters	Steps		
	TS3 _{B1}	IV _B intermediate	TS3 _{B2}
H-O	0.96 (0.97)	0.97 (0.97)	0.97 (0.97)
Au1-Au4	2.65 (2.67)	2.65 (2.66)	2.66 (2.66)
Au1-O	2.13 (2.14)	2.12 (2.09)	2.22 (2.19)
Au1-C	2.11 (2.12)	2.09 (2.10)	2.44 (2.42)
Au4-C	3.18 (3.28)		
C-O			2.01 (2.03)

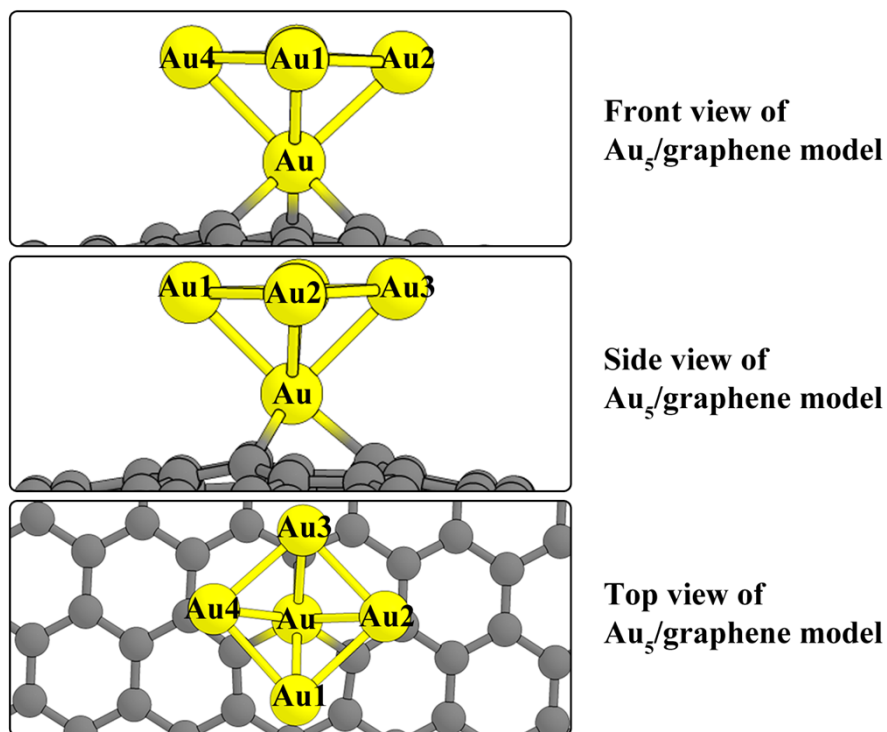


Fig. S1. Different views of the ground-state structure of $\text{Au}_5/\text{graphene}$.

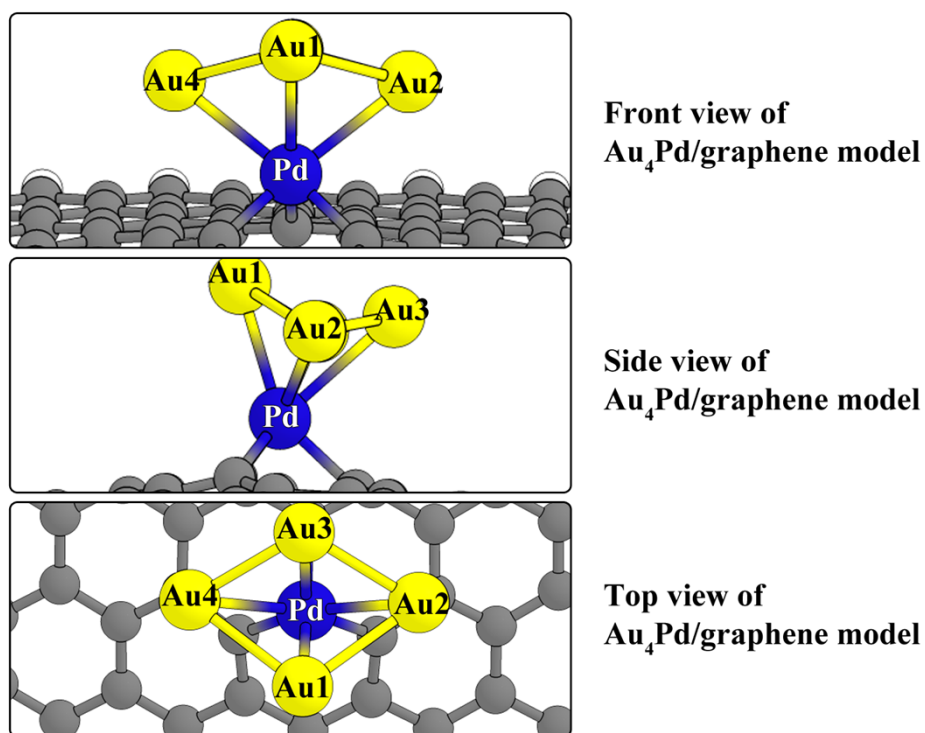


Fig. S2. Different views of the ground-state structure of the $\text{Au}_4\text{Pd}/\text{graphene}$.

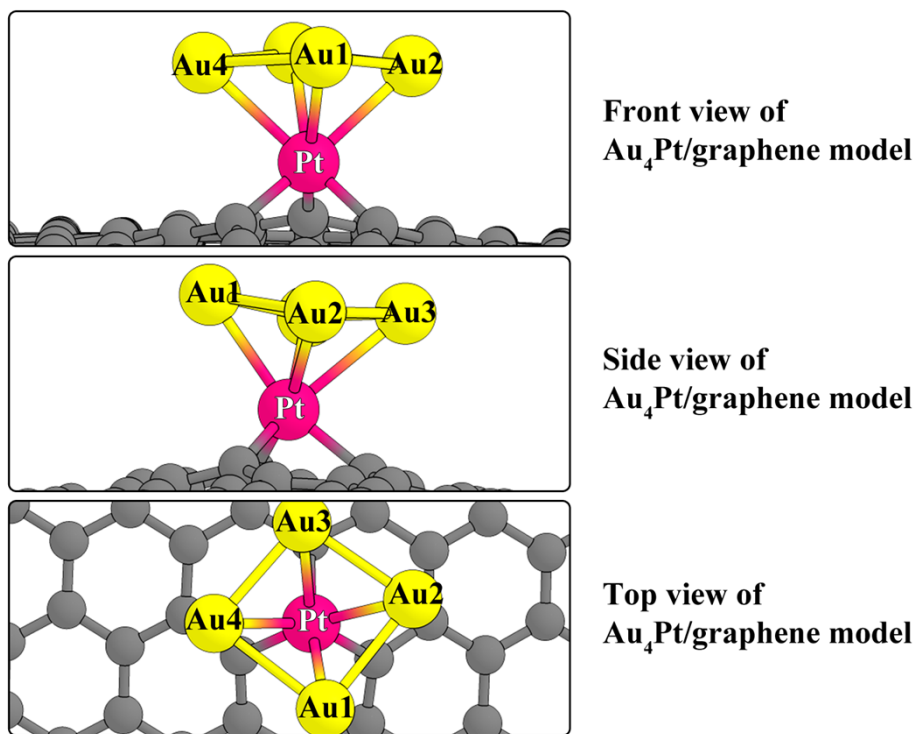


Fig. S3. Different views of the ground-state structure of the Au_4Pt /graphene.

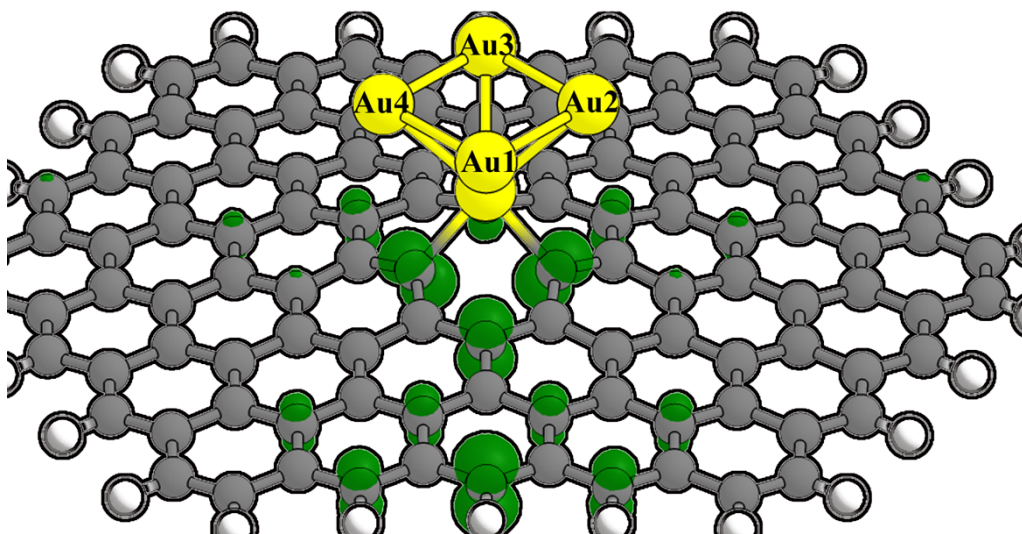


Fig. S4. Au₅ on graphene. Areas where spin polarization is larger than 0.005 e-au⁻³ are shown in green.

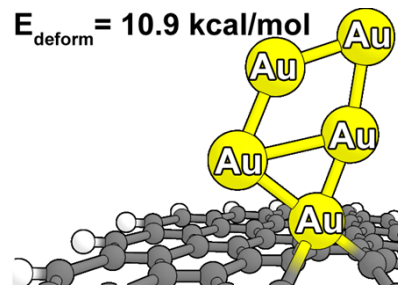
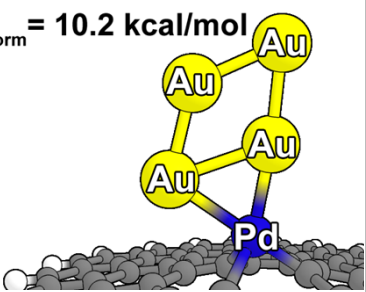
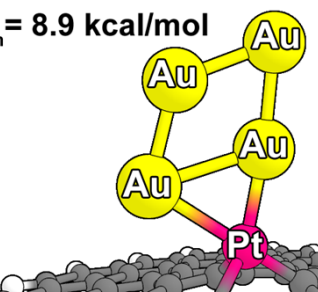
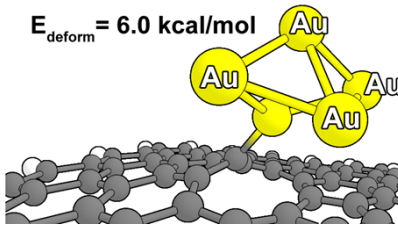
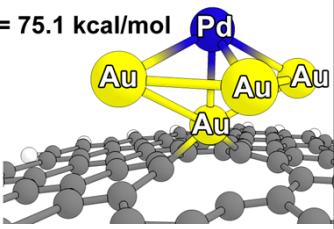
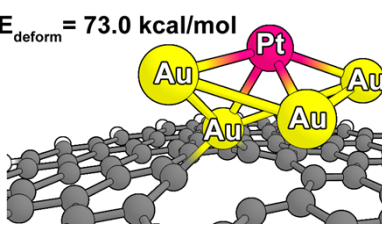
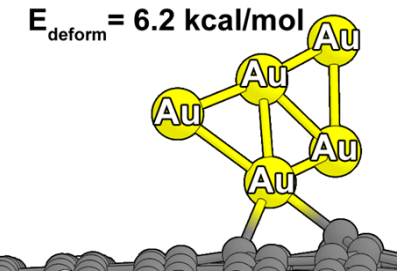
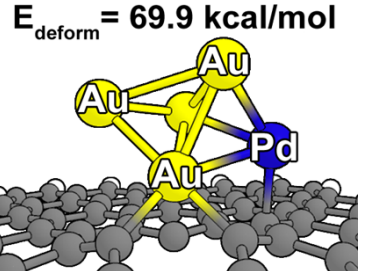
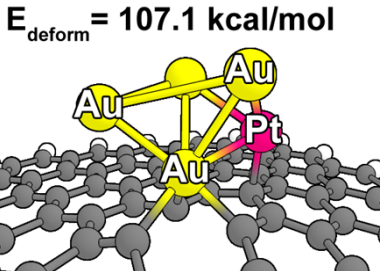
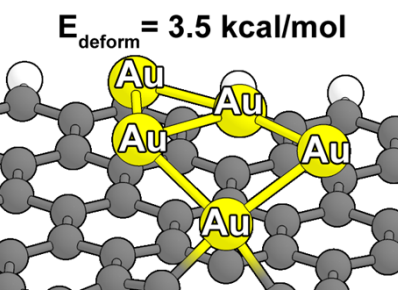
Complexes	Systems		
	Au ₅ /graphene	Au ₄ Pd/graphene	Au ₄ Pt/graphene
A1	$E_{\text{deform}} = 10.9 \text{ kcal/mol}$ 	$E_{\text{deform}} = 10.2 \text{ kcal/mol}$ 	$E_{\text{deform}} = 8.9 \text{ kcal/mol}$ 
A2	$E_{\text{deform}} = 6.0 \text{ kcal/mol}$ 	$E_{\text{deform}} = 75.1 \text{ kcal/mol}$ 	$E_{\text{deform}} = 73.0 \text{ kcal/mol}$ 
A3	$E_{\text{deform}} = 6.2 \text{ kcal/mol}$ 	$E_{\text{deform}} = 69.9 \text{ kcal/mol}$ 	$E_{\text{deform}} = 107.1 \text{ kcal/mol}$ 
A4	$E_{\text{deform}} = 3.5 \text{ kcal/mol}$ 		

Fig. S5. Different configurations of the ground-state structure of the Au₅/graphene, Au₄Pd/graphene, and Au₄Pt/graphene, respectively. The deformation energies (E_{deform}) as differences of their energies and the energy of their relating system in Fig. 1. The positive values indicate the instability of the complex as compared with the structure in Fig. 1.

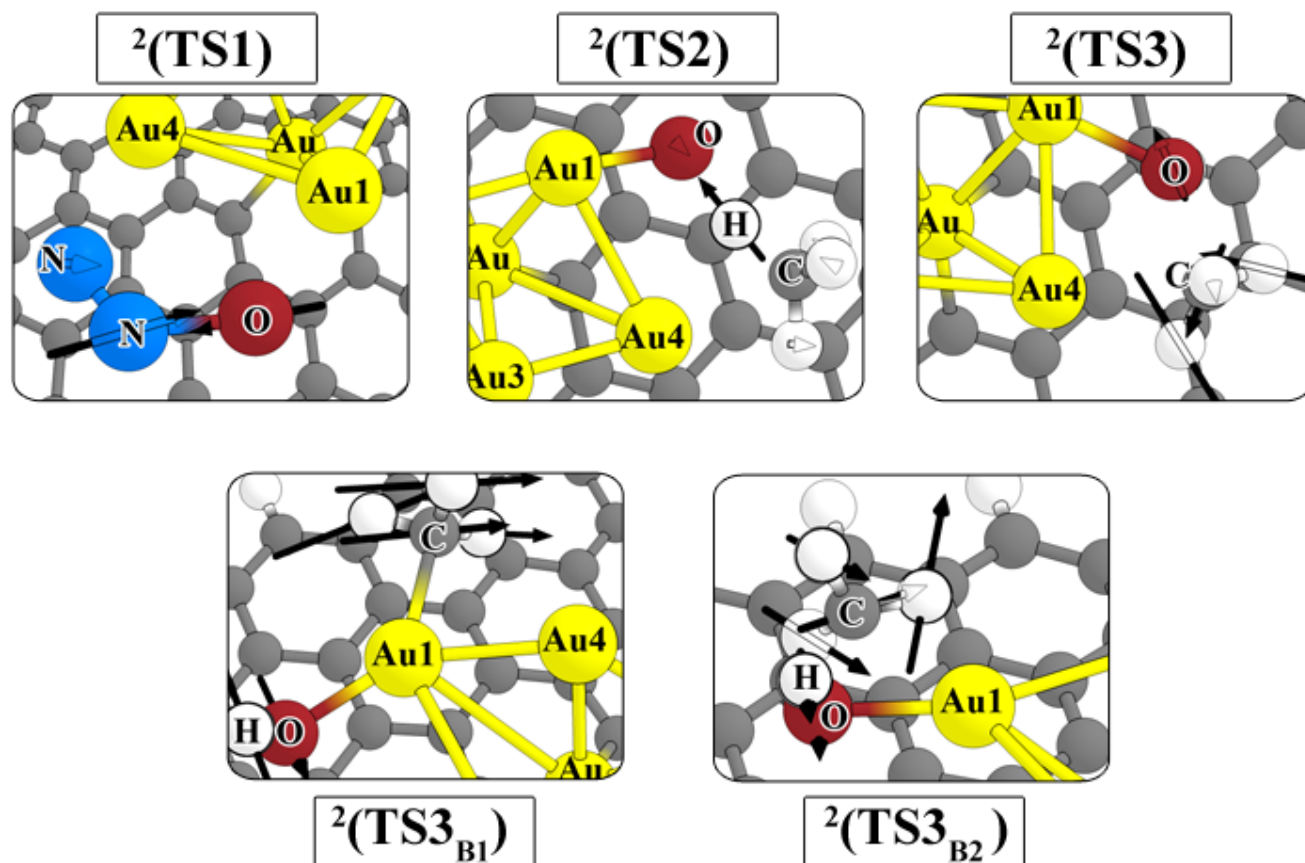


Fig. S6. Vibrational modes corresponding to the imaginary frequency at the transition states for partial oxidation of methane by N_2O as oxidant over the $\text{Au}_5/\text{graphene}$ material. The superscript indicates the ground state of the transition state complexes.

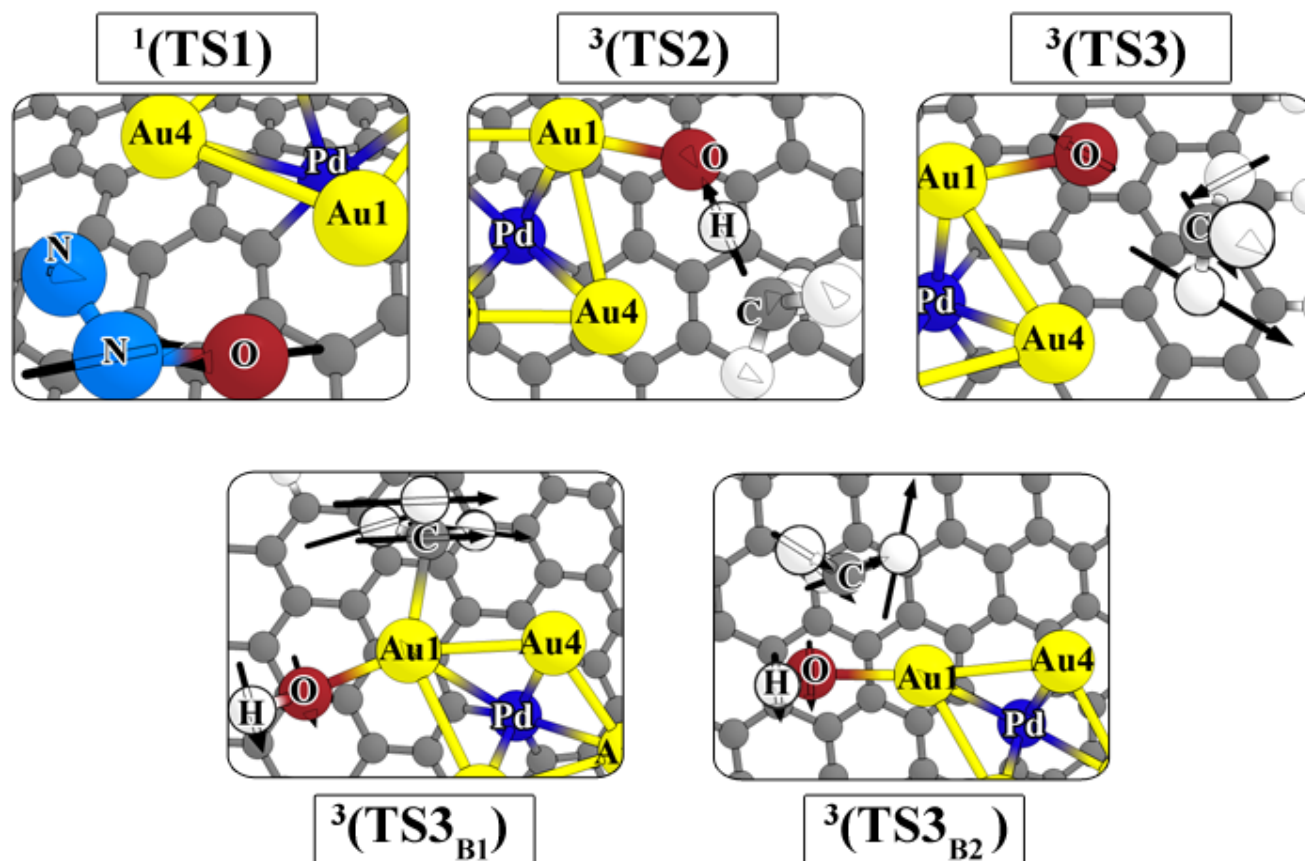


Fig. S7. Vibrational modes corresponding to the imaginary frequency at the transition states for partial oxidation of methane by N₂O as oxidant over the Au₄Pd/graphene material. The superscript indicates the ground state of the transition state complexes.

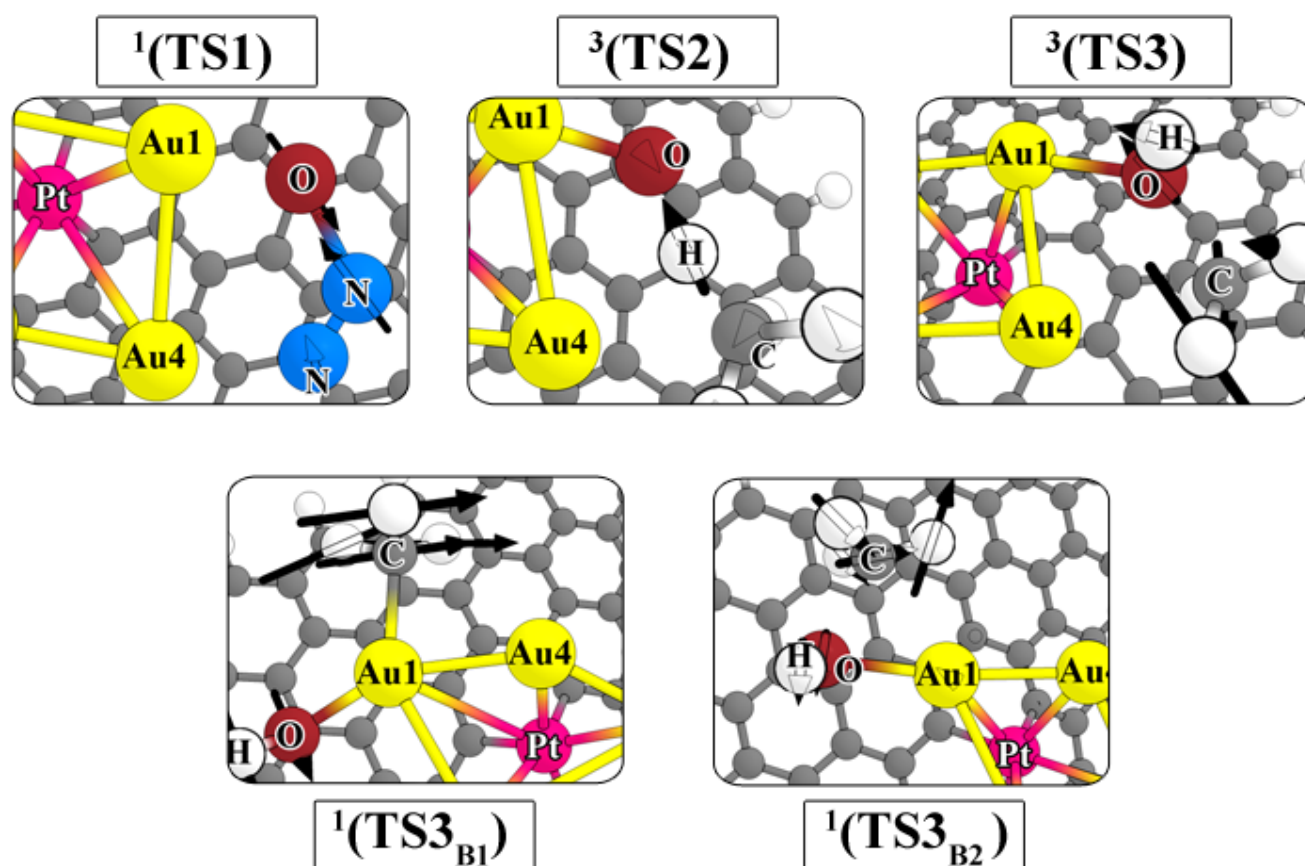


Fig. S8. Vibrational modes corresponding to the imaginary frequency at the transition states for partial oxidation of methane by N_2O as oxidant over the Au_4Pt /graphene material. The superscript indicates the ground state of the transition state complexes.

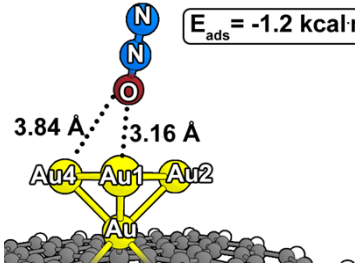
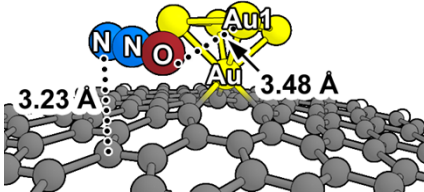
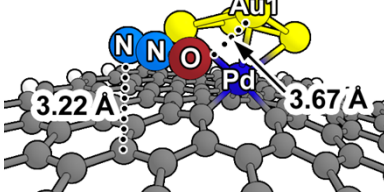
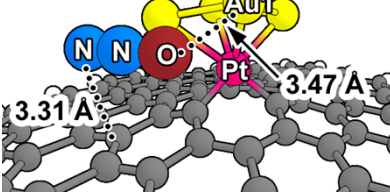
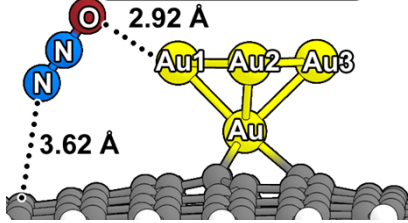
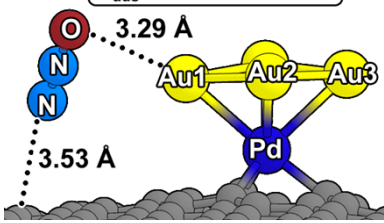
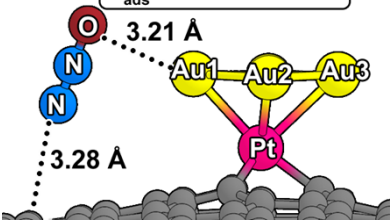
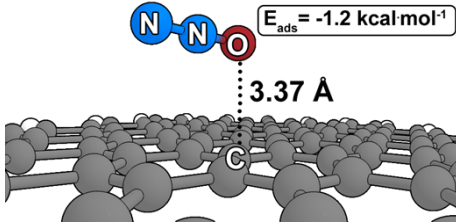
Modes of adsorption	Systems		
	Au ₅ /graphene	Au ₄ Pd/graphene	Au ₄ Pt/graphene
N ₂ O ⊥ Au ₄ plane		-	-
N ₂ O ∥ Au1-Au4 direction			
Between Au1 and graphene			
(a)			
N ₂ O ∥ graphene			
(b)			

Fig. S9. Different configurations of N₂O adsorption: (a) on the Au₅/graphene, Au₄Pd/graphene, and Au₄Pt/graphene, respectively and (b) on the graphene. Energies are the adsorption energy of the complexes.

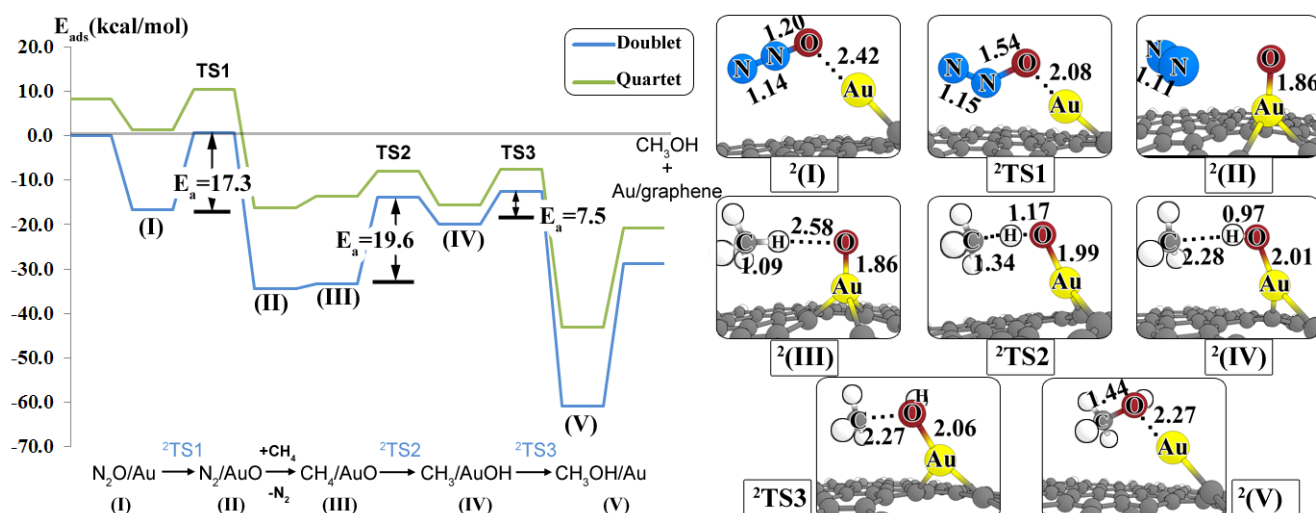


Fig. S10. Complete energetic profiles (kcal·mol⁻¹) along the low-spin state (blue solid line) and the high-spin state (green solid line) of the Au-doped graphene catalyst for the partial oxidation of methane and the corresponding geometries.

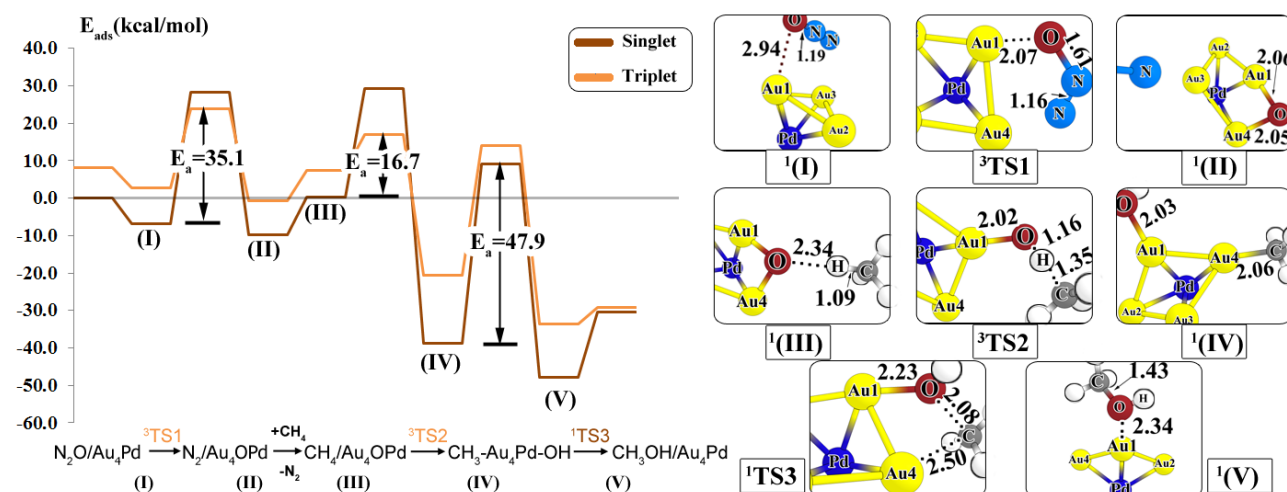


Fig. S11. Complete energetic profiles (kcal·mol⁻¹) along the low-spin state (brown solid line) and the high-spin state (orange solid line) of the unsupported Au₄Pd cluster for the partial oxidation of methane and the corresponding geometries.

Sirijaraensre, J. and Limtrakul, J. (2016). Hydrogenation of CO₂ to formic acid over a Cu-embedded graphene: A DFT study. *Applied Surface Science* 364, 241–248. doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.117 (Impact factor = 3.387).



Hydrogenation of CO₂ to formic acid over a Cu-embedded graphene: A DFT study



J. Sirijaraensre^{a,b,*}, J. Limtrakul^c

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

^b Center for Advanced Studies in Nanotechnology and Its Applications in Chemical, Food and Agricultural Industries and NANOTEC Center for Nanoscale Materials Design for Green Nanotechnology, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

^c Department of Materials Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology, Rayong 21210, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 October 2015

Received in revised form 8 December 2015

Accepted 15 December 2015

Available online 18 December 2015

Keywords:

CO₂ hydrogenation

Graphene

Copper

Catalysis

DFT

ABSTRACT

DFT calculations were used to investigate the properties of the atomic copper embedded in the surface of graphene (Cu/dG) and the catalytic reaction pathway for the CO₂ hydrogenation to formic acid (FA). The Cu/dG was active for the adsorption of the hydrogen molecule (H₂), and provided a reaction site for the heterolytic cleavage of H₂, leading to the formation of Cu-H deposited on a singly hydrogenated vacancy graphene (Cu-H/H-dG). The protonation of CO₂ takes place facilely over the generated metal-hydride species (Cu-H). Under the dilution of H₂, the catalytic process would be hampered by the formation of copper-formate deposited on the H-dG due mainly to the very high energy demand for the transformation of the copper-formate to FA through the protonation from the H-dG. It was further found that the presence of H₂ in the system plays a significant role in producing the FA on the Cu/dG catalyst. The copper-formate species can be converted into formic acid via the heterolytic cleavage of the second hydrogen molecule, yielding the FA and Cu-H species.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The rapid development, industrialization and transportation, all powered directly or indirectly by fossil fuels, have resulted in the unprecedented level of CO₂ emissions. CO₂, as a greenhouse gas, is a principal contributor to global warming. Advanced technologies have been applied to either capture and store CO₂ or convert CO₂ into a value-added product as a means to reduce these emissions. The most important challenge for this process is finding the most suitable catalyst. Thus, attempts have been made for the development of new catalytic routes for the conversion of CO₂ into useful products, which is a mandatory key step, not only to reduce the amount of greenhouse gas but also to minimize the use of fossil resources [1–5].

Among all chemical transformations of CO₂, the conversion through the hydrogenation process into formic acid has received considerable attention because the product can be used in various applications. Formic acid is widely used not only as a principle reagent for chemical applications but also as a feedstock for fuel

cells for making electricity. Nowadays, formic acid is industrially produced through the hydrolysis of methyl formate or formamide [6]. In terms of atomic economy, the formation of formic acid from CO₂ and H₂ is an atom-efficient way but, this reaction is a thermodynamically unfavorable process. Both homogenous and heterogeneous catalysts have been performed to hydrogenate CO₂ [7–10]. In terms of stability, separation and recovery, the heterogeneous catalysts would be preferable for large-scale production.

From experimental studies, many kinds of transition metals have been used for carbon dioxide hydrogenation. The group 11 element was found to be active for the carbon dioxide hydrogenation [11–15]. Although a number of experimental investigations focused on the chemical conversion of CO₂, many aspects of the reaction mechanisms and the support effects remain unclear. Theoretical calculations can help to further the understanding of elementary processes, the structures of reactants and transition state along the catalytic path and also the role of supports. Attempts have been made to investigate the mechanisms of CO₂ hydrogenation catalyzed by copper using DFT calculations [16–18]. From the DFT results, the clean Cu(111) surface is found not to be an appropriate active site for CO₂ hydrogenation. More open and partially oxidized Cu facets such as Cu(110), C(100), Cu(211), etc., would be active surfaces for the conversion of CO₂ into products [16]. The high activity of these surfaces is due mainly to a large number of

* Corresponding author at: Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand. Tel.: +66 2 562 5555x5164.

E-mail addresses: fscijkp@ku.ac.th, jakkapan.si@ku.th (J. Sirijaraensre).

unsaturated metal (M) sites of copper contained in the surfaces. Therefore, coordinately unsaturated coppers in the catalyst would play a direct role in facilitating the CO₂ conversion. Low coordination sites are intrinsically affected by the nature of support. In addition, a single atomic metal anchored to the support would be expected to be a promising way for the maximum usage of metal and provide great potential to achieve high activity [19,20]. Because the surface free energy of the metal atom is too high, the aggregation of metal atoms into a big cluster on the support usually occurs. Appropriate supports, which have a strong interaction with the metal atom, are needed to overcome the aggregation. More recently, graphene, a two-dimensional monolayer material, has been used as a promising catalyst support for atomic metals [21–25]. Both theoretical and experimental investigations have indicated that the various defective sites on the graphene surface play a dominant role in immobilizing atomic metal to accomplish atomically dispersed metal on graphene. Song et al. theoretically studied the stability of the Cu-embedded graphene and catalytic performance for CO oxidation [26]. From the theoretical result, the diffusion energy barrier, which is the energy barrier for diffusion of a copper atom on the single vacancy site of graphene to its neighboring site, was predicted to be about 54 kcal mol⁻¹. The high activation barrier implies that the metal clustering problem causing their mobility on the graphene surface would be absent. Recently metal-embedded graphenes such as the CO oxidation, N₂O decomposition, and hydrocarbon oxidations on Au, Cu, Fe, supported by graphene, have been extensively studied [26–30].

Recently, theoretical investigations reported that the atomic copper, which was deposited into the organic linker of the MOF-5 and called Cu-alkoxide-functionalized MOF-5, can catalyze the CO₂ hydrogenation and the CO₂ hydration to produce formic acid and carbonic acid, respectively [17,31]. By using DFT calculations with the M06-L functional, the rate-determining step has an activation energy of 24.2 and 19.1 kcal mol⁻¹ for the hydrogenation and hydration reactions, respectively. Witton et al. showed that the copper-loaded hierarchical meso-macroporous alumina is able to catalyze the CO₂ hydrogenation into value-added products such as methanol and dimethyl ether (DME) [10]. Motivated by these studies, it is to expect that the Cu-embedded graphene (Cu/dG) can also exhibit a similar catalytic behavior for the CO₂ conversion. The electronic structure and the potential catalytic role of Cu-embedded graphene in CO₂ hydrogenation was investigated by DFT calculations with the M06-L functional. The details of the reaction mechanisms and energies and geometrical structures along the catalytic process will be discussed and compared to related systems.

2. Computational methodology

In this work, the M06-L density functional [32–34], which was specifically designed for investigating chemical reactions catalyzed by transition metals [35–38], was employed to study the CO₂ hydrogenation over the atomic copper deposited on the single vacancy site of the graphene sheet (Cu/dG). For calculations, a combination of the Stuttgart–Dresden effective core potential (SDD) [39] for a copper atom and 6-31G(d,p) basis set for all nonmetal atoms was used. The finite cluster model of graphene consists of 112 carbon atoms. The edges of the finite model were terminated by hydrogen atoms. The defective graphene was made by removing one carbon atom at the center of the model. An atomic copper was located on the defective site of graphene model (*cf.* Fig. 1). The model used is sufficiently large to realistically mimic the properties of the support, as reported in references [29,30,40]. The geometrical structures of Cu/dG and the adsorbing molecules were fully relaxed without any symmetry restriction during the optimization.

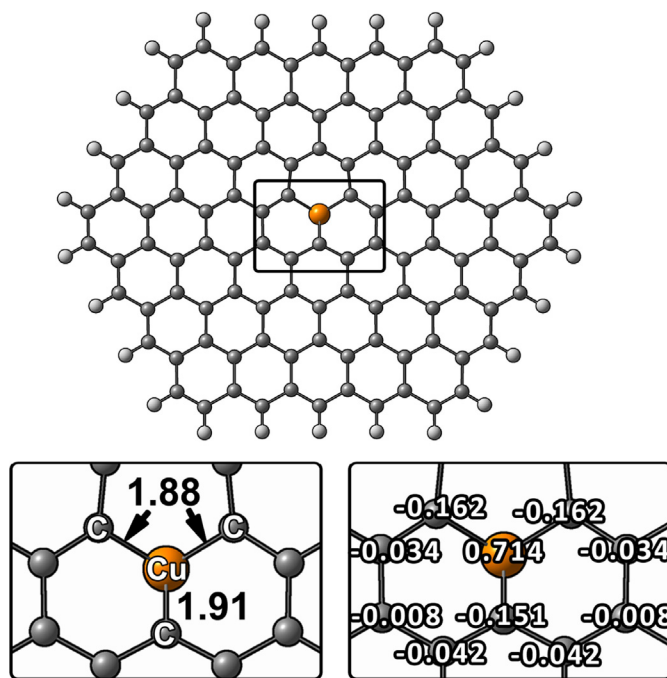


Fig. 1. The optimized structure and atomic NBO charges of the Cu/dG material. All distances are in Å.

All catalytic profiles were investigated both in the low-spin state (doublet) and in the high spin-state (quartet) in order to account for the intervention from spin-crossover during the catalytic processes. Partial charges of atoms were analyzed by the natural bond orbitals (NBO) analysis.

The Berny algorithm was used to optimize all transition structures in this work. The frequency calculation (keyword = freq) from the optimized structure is used to confirm that the stationary points on the potential surface of the systems are either local minima (only real frequencies) or transition states (one imaginary frequency corresponding to the reaction coordinate). All calculations were performed using the Gaussian 09 program [41]. The Gausssum program was used to determine the density of states of the optimized structures [42].

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the optimized structure and NBO charges of Cu/dG. The Cu atom is located on top of the single vacancy site of graphene to form covalent bonds with three carbon atoms. The bond length between the Cu and neighboring C atoms obtained from the cluster model of graphene is about 1.88 Å, which is comparable to that of the periodic model from literatures (PWC/DNP [26] = 1.83 Å, PBE/PAW [43] = 1.88 Å). The electronic ground state of the Cu-embedded graphene is the doublet spin state, which is slightly more stable than the quartet spin state by just 1.5 kcal mol⁻¹. According to the NBO charge population analysis, the electronic structure of the Cu atom is changed to 4s^{0.44}3d^{9.50}4p^{0.35}4d^{0.01} from the 4s¹3d¹⁰ configuration in its isolated state. There is a charge transfer from the Cu atom to the graphene moiety. As a result, the Cu atom has a positive partial charge of 0.714e and the net charge accumulation on the defective graphene is negative. Fig. S1 shows the spin density difference of the Cu/dG. The unpaired electrons on the metal were transferred to two neighboring C atoms. The spin densities were 0.357, 0.357, and 0.287 for two neighboring C atoms and the Cu atom, respectively. The more positively charged Cu atom in the Cu/dG is expected to have a stronger interaction with the adsorption gases (H₂ and CO₂) than the neutral copper atom. In

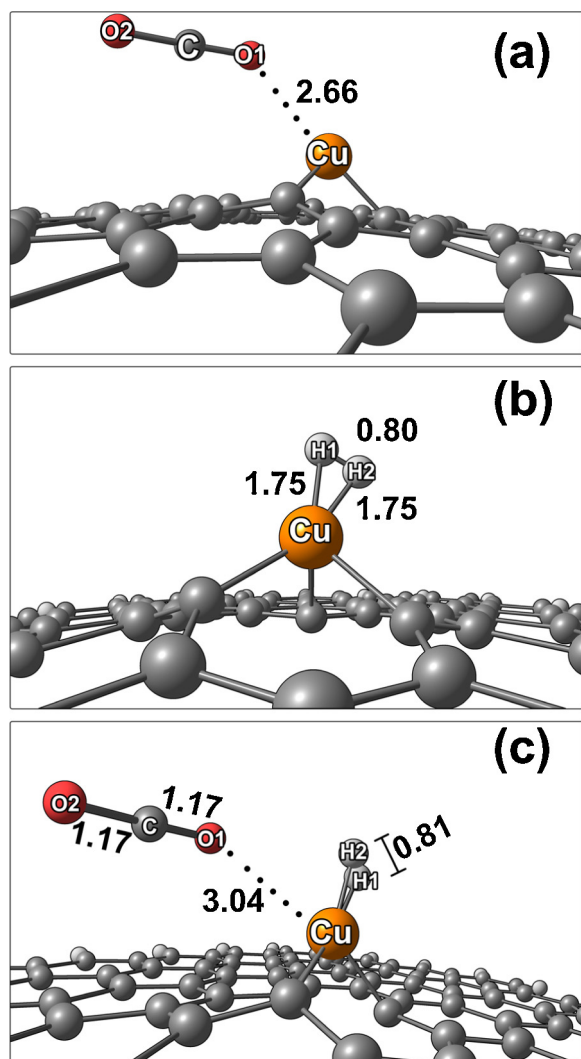


Fig. 2. Optimized geometries of the adsorption complexes on the Cu/dG model: (a) CO_2 adsorption, (b) H_2 adsorption, and (c) CO_2/H_2 co-adsorption complexes.

the next section, the adsorption behaviors of CO_2 and H_2 on the Cu/dG and the catalytic processes for the CO_2 conversion will be discussed.

3.1. Adsorption of gas molecules on Cu/dG

The adsorption structures of CO_2 and H_2 on the Cu/dG are shown in Fig. 2. By adding on the Cu/dG, the CO_2 adsorbs on the Cu atom in the $\text{O}=\text{C}=\text{O} \cdots \text{Cu}/\text{dG}$ direction with the adsorption energy of $-5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, which is stronger than the adsorption on the perfect surface of graphene and the neutral copper atom by 2.1 and $2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. The Cu–O1 intermolecular-bond distance is $2.66 \text{ \AA}$ and the C=O1 bond distance is insignificantly changed. From the NPA results (cf. Table S4), a small electron is transferred from the CO_2 molecule to the Cu/dG. Consequently, the net charge of CO_2 at the adsorption complex is slightly positive by $0.030e$. For the H_2 adsorption on the Cu/dG, the H_2 molecule adsorbed on the Cu atom with an adsorption energy of $-6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, which is comparable with the value of $-5.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ obtained by Wang et al. from the DFT calculation (PBE/DNP) with periodic boundary conditions to simulate an infinite Cu-embedded graphene sheet [44]. By comparison with the CO_2 adsorption, the H_2 molecule binds more strongly with the copper atom than the CO_2 molecule. The adsorption energy

of H_2 on the Cu center is stronger than the adsorption on the perfect surface of graphene ($-1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) and the neutral copper atom ($-1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). A significant elongation of the H–H bond is observed at the adsorption complex. The bond distance of the H_2 molecule is increased from 0.74 to $0.80 \text{ \AA}$ (about an 8% elongation). The bond distances between the Cu atom and the two hydrogen atoms are equal. An electron transfer from the adsorbed molecule to the Cu/dG is observed, resulting in the net charge of the adsorbed molecule of $+0.123e$. Correspondingly, the atomic charge of the copper atom is decreased to $+0.436e$. The spin density localized at the Cu atom is also decreased as compared with the isolated Cu/dG (cf. Fig. S2).

An attempt has been made to investigate the co-adsorption of two molecules. Based on the optimized structure of the CO_2 adsorption complex, the H_2 molecule was initially located at a distance of $2.60 \text{ \AA}$ from the Cu atom. After optimization, the H_2 molecule was moved to form chemical bonds with the Cu atom with bond distances similar to the H_2 adsorption on the Cu/dG and the CO_2 molecule was moved slightly out from the Cu atom as shown in Fig. 2. The co-adsorption complex between CO_2 and H_2 over the Cu active site has an adsorption energy of $-11.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, which is slightly weaker than the energy of the co-adsorbed CO_2/H_2 on the Cu-alkoxide-functionalized MOF [17]. The calculated results reveal that the Cu/dG is selective for adsorption of the H_2 rather than the CO_2 . This result shows that the Cu/dG is one of the suitable materials for H_2 adsorption. Therefore, the catalysis process for CO_2/H_2 conversion over the Cu/dG would initiate with the adsorption of H_2 on the Cu/dG.

The density-of-states (DOS) plot provides complementary information to identify changes in the electronic and geometrical structures of the system. To gain deeper insight for the interaction between adsorbing molecules and the Cu/dG, the projected density of states (PDOS) for the s -, p -, d - orbitals of the Cu atom and sp - orbitals of the adsorbing molecules were projected as shown in Fig. 3. For the CO_2 adsorption, PDOS plots of the non-interacting system and the CO_2 adsorption complex are nearly identical. The peak at the energy of -9.4 eV is slightly broader than the corresponding peak in the non-interacting system. However, no real orbital interaction or chemical bond between the CO_2 molecule and the catalyst is observed. For the H_2 adsorption complex, the PDOS plot clearly shows the real orbital interaction between the H_2 and the Cu/dG. The newly generated peak at the energy of -13.3 eV , which is the hybridization between the bonding (σ) orbital of the H_2 molecule and the Cu p -orbitals to form a bonding (p - σ) orbital, is observed. Concurrently, the peak of the energy at -10.8 eV , which is the σ -bonding of the H_2 molecule, disappears, and the Cu d -orbitals become delocalized, and slightly modified.

3.2. Hydrogenation of CO_2 over the Cu/dG

As reported in the literatures, spin-crossing effects can dramatically affect reaction mechanisms on transition metals [45,46]. This phenomenon is generally called ‘two-state reactivity’ (TSR) and involves participation of spin inversion in the rate-determining step. Therefore, the catalytic process of CO_2 conversion over the Cu/dG on doublet and quartet spin states were considered as two low-lying electronic states. The reaction mechanism of CO_2 hydrogenation to formic acid as a product is proposed for this process, and is systematically investigated through two possible reaction pathways. As shown in Table S1 in the Supporting Information, catalysis by Cu/dG always takes place in the doublet spin state without the intervention of spin inversion from the doublet to the quartet. As a result, only in-depth details of the mechanisms over the Cu/dG based on the doublet potential surface as the ground state of the complexes will be discussed.

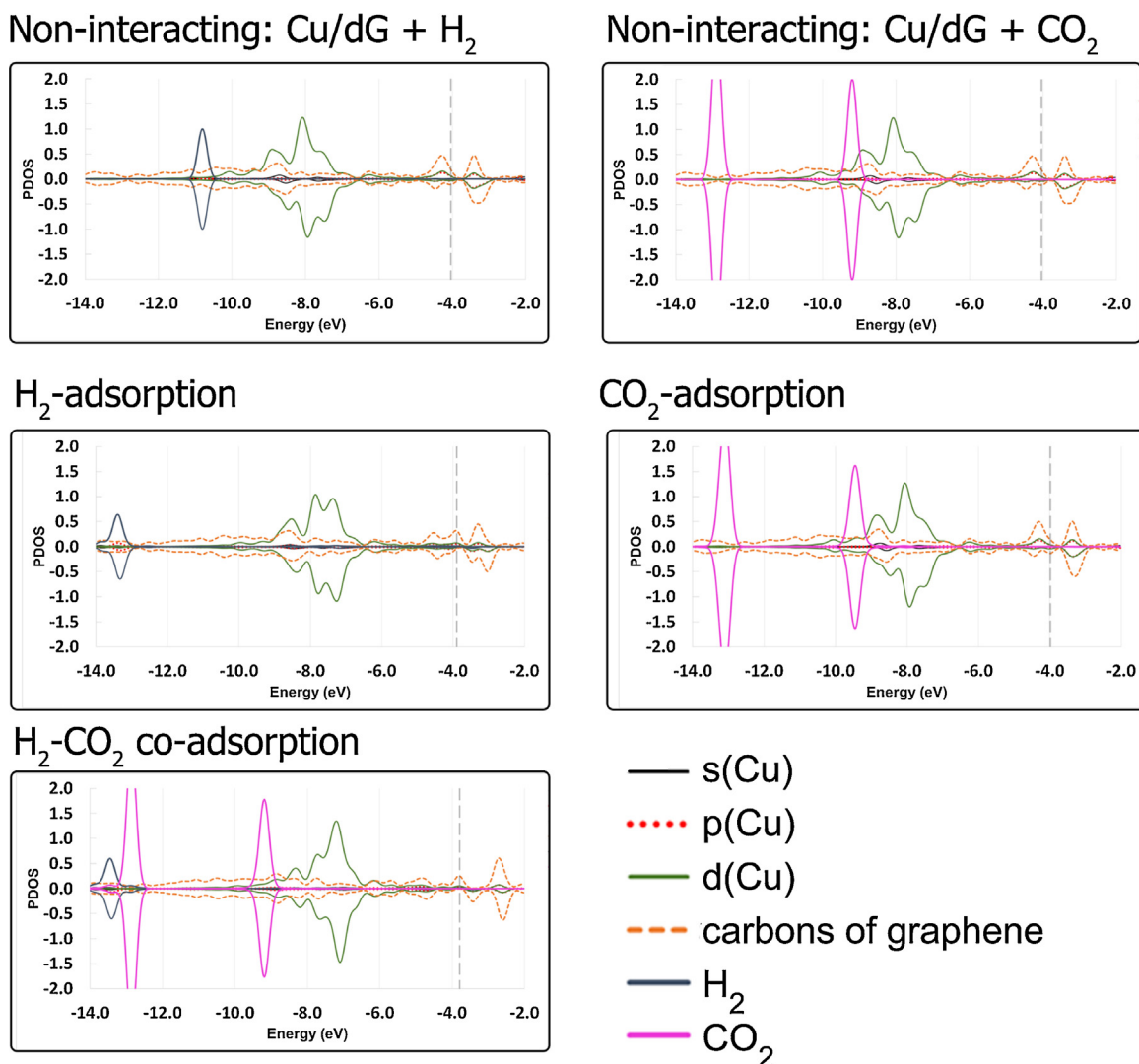
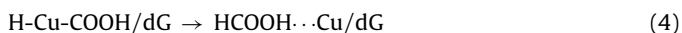
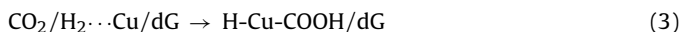
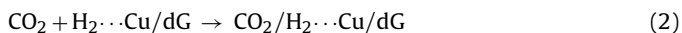


Fig. 3. Plots of density of states projected on *s*, *p*, and *d* orbitals of Cu, orbitals of three neighboring carbon atoms of graphene, which have a covalent bond with the Cu atom, and orbitals of H₂ and CO₂ molecules in the H₂-adsorption, CO₂-adsorption and H₂-CO₂ co-adsorption on the Cu/dG, and the non-interacting systems (the adsorbing molecule (either H₂ or CO₂) and the Cu/dG are positioned in a separation distance of 20.0 Å) are compared. Dashed line denotes the position of the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the isolated Cu/dG (non-interacting systems) and complexes (the H₂ adsorption, CO₂ adsorption and H₂-CO₂ co-adsorption, respectively).

3.2.1. CO₂ hydrogenation through Route A

As previously mentioned, the hydrogenation of CO₂ starts with the co-adsorption of the H₂ and CO₂ molecules over the Cu/dG (step (2)). In the first pathway, the CO₂ hydrogenation is proposed through the bimolecular adsorption and can be envisioned to proceed through the following sequence of steps (1)–(4).



The catalytic profile and optimized structures along the conversion of CO₂ to formic acid through Route A are shown in Fig. 4. At the transition (**TS1a**) of this pathway, the CO₂ is first hydrogenated at an oxygen atom to form a –COOH ligand (step (3)). At the **TS1a**, the distance between the CO₂ carbon atom (C) and copper becomes shorter and the H–H bond is cleaved. The dissociated hydrogen (H1) is located at the mid-point between the CO₂ oxygen atom (O1) and the other hydrogen atom (H2) with the length of 1.24 and 1.01 Å, respectively. Furthermore, the CO₂ molecule starts

to bend to form a carboxyl functional group, which binds on the Cu atom. The activation energy for this step is computed to be 34.6 kcal mol^{−1}. The frequency analysis indicates that **TS1a** has a single imaginary frequency of 1532i cm^{−1} for the CO₂ hydrogenation. This corresponds to the dissociation of the H1 and H2 atoms of the adsorbed H₂ molecule. From the spin density distribution (cf. Fig. S1), the H–H bond breaking takes place via the heterolytic manner. The NBO charges of the H1 atom and H2 atom at the transition state are +0.344e and −0.156e, respectively. These confirm the polarization of the hydrogen molecule (H1^{δ+}–H2^{δ−}) at the **TS1a** transition state. After this step, the H–Cu–COOH deposited on top of the single vacancy site of graphene (**INT1a**) is formed. The **INT1a** is less stable than the molecular co-adsorption complex by about 19 kcal mol^{−1}.

A subsequent step is the H-transfer from the Cu atom to the carbon of the –COOH moiety through the **TS2a** transition state. This step requires an activation energy of only 4.0 kcal mol^{−1}. At the **TS2a** transition state, the C–H2 bond distance is decreased to 1.56 Å and the Cu–H2 bond distance is concurrently lengthened by 0.04 Å. The derived transition state is confirmed by the frequency analysis with one imaginary frequency of 338i cm^{−1}. This frequency is related to the breaking of the Cu–H2 bond and the transfer of the

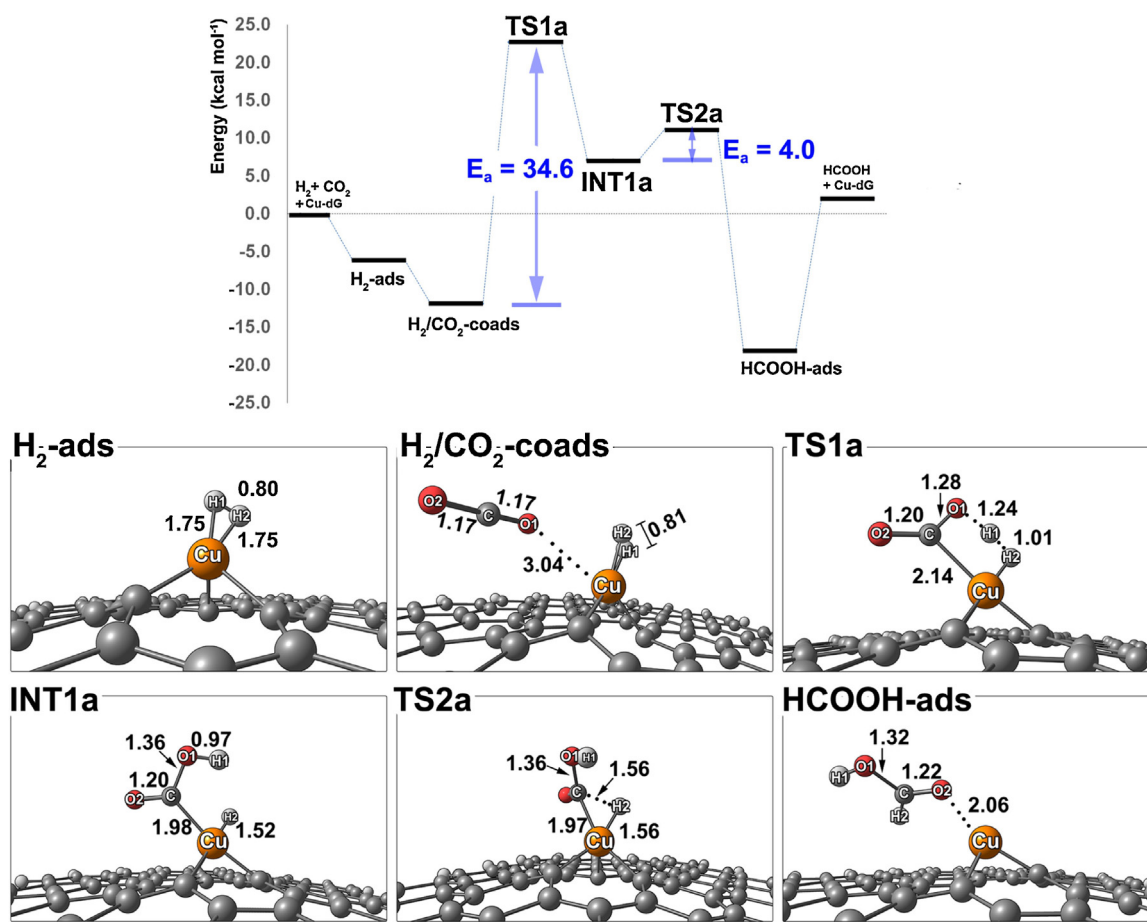
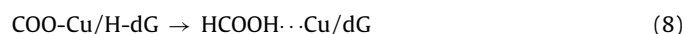
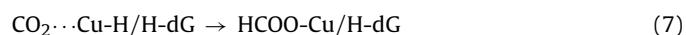
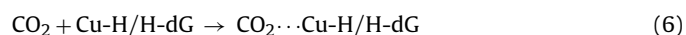


Fig. 4. Energetic profile (kcal mol^{-1}) along the low-spin state of the Cu/dG for the CO_2 hydrogenation to formic acid through Route A mechanism. Distances are in Å.

H_2 atom to the carbon atom of $-\text{COOH}$ moiety. After the reaction is completed, the formic acid molecule is produced by adsorbing on the Cu atom of Cu/dG through the lone-pair-electron interaction. Finally, an energy of $20.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ is required for releasing a formic acid molecule from the Cu/dG catalyst.

3.2.2. CO_2 hydrogenation through Route B

An alternative pathway for this reaction was investigated by considering the activation of the H_2 molecule to produce the metal-hydride species as an active center for the CO_2 activation. The optimized structures and energetic profile for this mechanism are illustrated in Figs. 5–6. The spin density of complexes along this mechanism is shown in Fig. S2. The following elementary reaction steps are proposed to be involved in the catalytic conversion of CO_2 over the Cu/dG through the H_2 -activated intermediate:



The proposed mechanism starts with the H_2 adsorption complex in a similar way as the initial step of Route A mechanism. In a similar way as any catalytic hydrogenation, molecular hydrogen needs to be activated by catalysts [47–49]. Therefore, the adsorbed H_2 molecule is activated by the Cu/dG, leading to the formation of a metal-hydride intermediate deposited on the singly protonated vacancy graphene complex (INT1b). Subsequently, CO_2 is adsorbed on the generated complex. The hydrogenation of CO_2 to formic acid

is proposed to proceed in a two-step process, consisting of the formation of a formate intermediate (HCOO^-) and the conversion of the formate to formic acid. This proposed mechanism is similar to the CO_2 hydrogenation on the Cu-alkoxide-functionalized MOF [17], and alkali metal zeolites [50].

Even though the H–H bond in the hydrogen molecule is a strong covalent bond ($\text{BDE} = 105 \text{ kcal mol}^{-1}$), the dissociation of H_2 into atomic H turns out to be favorable and moderately activated on the Cu/dG via the TS1b transition state. At the TS1b transition state, the dissociated hydrogen atom (H_2) is located at the mid-point between the copper and a carbon atom of graphene with the distances of 1.51 and 1.71 Å, respectively and the H–H bond distance is elongated to 2.34 Å. With respect to the H_2 adsorption complex, this step is exothermic ($\Delta E = -10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) and has a barrier of $E_a = 19.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. This step is concerted (concurrent formation of the Cu–H bond and C–H bond while breaking the H–H bond of the H_2 molecule) and the transition state has a single imaginary frequency with the value of $801 i \text{ cm}^{-1}$. From the spin density plot as shown in Fig. S2 and the NBO charge of hydrogen atoms ($q = -0.091e$ and $+0.099e$ for the H1 and H2 atoms, respectively), the H–H bond is broken via the heterolytic dissociation, in which a carbon atom of graphene plays the role of a proton acceptor. This step leads to the formation of Cu–H deposited on the singly hydrogenated vacancy graphene (INT1b). Since the breaking of the H–H bond of the hydrogen molecule is exothermic and involves a moderate activation barrier, one would expect this process to be kinetically and thermodynamically favorable as compared to the conversion of H_2 and CO_2 through the previous pathway, which involves a high activation barrier step ($E_a = 34.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) and an unstable intermediate (INT1a). As a result, the INT1b generated

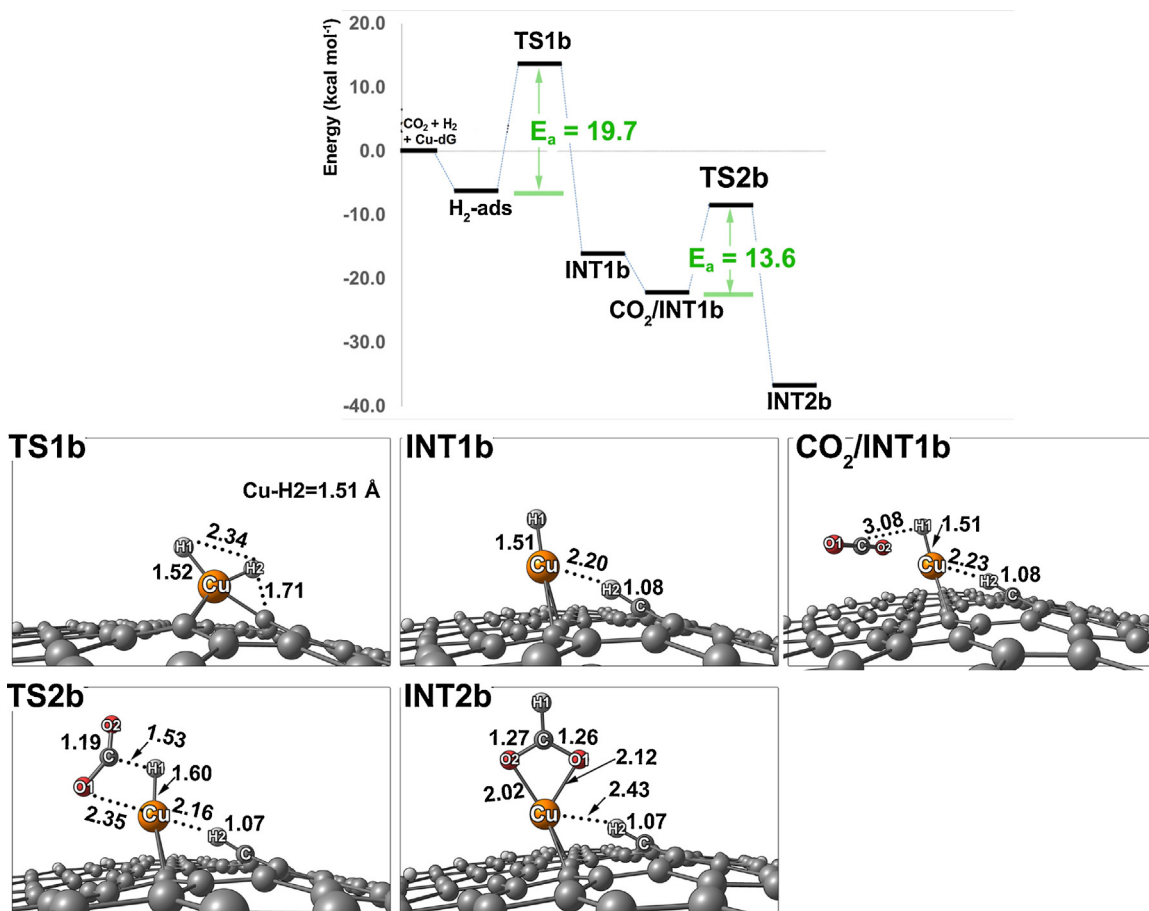


Fig. 5. Energetic profile (kcal mol⁻¹) along the low-spin state of the Cu/dG for the CO₂ hydrogenation to formic acid through Route B mechanism. Distances are in Å.

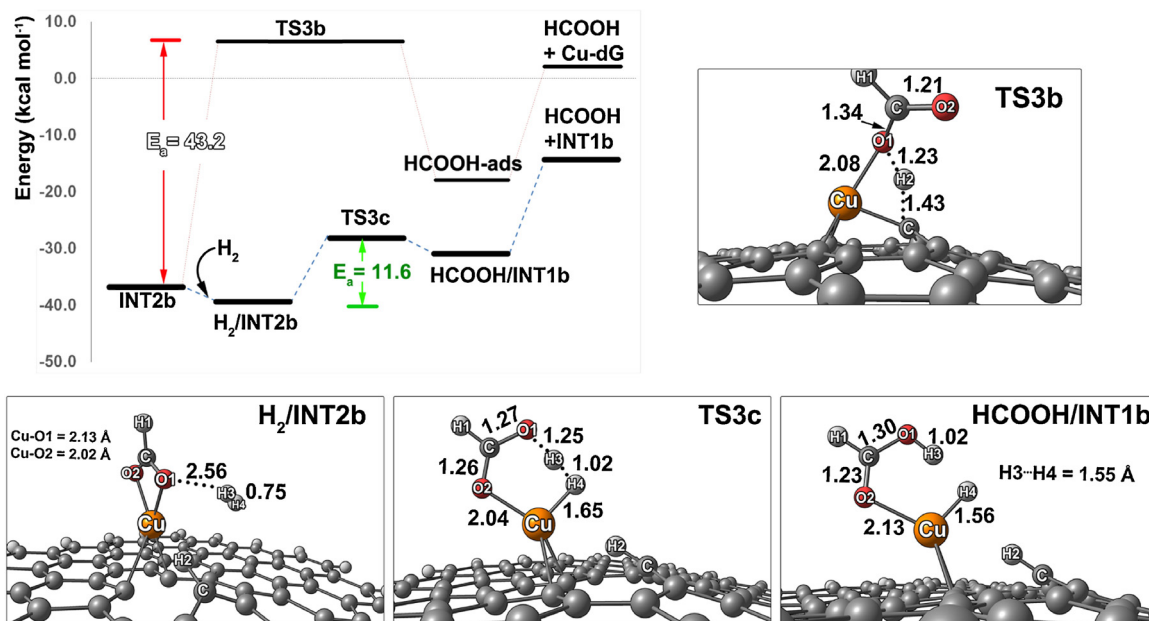


Fig. 6. Energetic profile (kcal mol⁻¹) along the low-spin state of the Cu/dG for formation of formic acid through the direct protonation from the hydrogenated site of graphene (TS3b) and the second dissociation of hydrogen molecule on the copper-formate complex (TS3c). Distances are in Å.

from the H₂ dissociation over the Cu/dG would be the initial step for the catalytic conversion of CO₂/H₂ to formic acid.

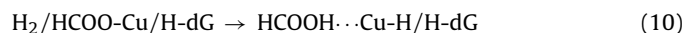
After the H₂ dissociation step, either a CO₂ or a H₂ molecule is able to adsorb on the INT1b. The adsorption of the second H₂

molecule on the INT1b (cf. Fig. S3) has an adsorption energy of −2.3 kcal mol⁻¹, which is about 2.5-times smaller than the energy of CO₂ on the INT1b (−5.9 kcal mol⁻¹), indicating that the CO₂ is preferable to adsorb on the INT1b rather than the adsorption of the

second H₂ molecule. For the CO₂ hydrogenation, the formation of a formate intermediate (HCOO[−]) takes place via the **TS2b** transition state. At the **TS2b**, it involves the concerted bond breaking of the Cu–H1 bond and the formation of the C–H1 bond. The Cu–H1 bond is ruptured and the H1 is transferred to form a covalent bond with the carbon atom of CO₂, leading to the lengthening of the C–O bonds from 1.17 to 1.22 and 1.19 Å for the C–O1 and C–O2 bonds, respectively. The *sp*²-hybridization of carbon in the CO₂ molecule is changed to *sp*² hybridization. Activation energy for this transformation via the **TS2b** was calculated to be 13.6 kcal mol^{−1}, which is significantly lower than that for the corresponding process on the Cu-alkoxide-functionalized MOF by about 10.6 kcal mol^{−1} [17]. The low activation barrier in this step indicates that this step occurs facily. After the transition state is reached, the formate intermediate (**INT2b**) is formed. Experimentally, the formate intermediate is found to be one of the key intermediates in CO₂ conversion over catalysts. On the Cu(111), the existence of a bidentate species was experimentally observed [15,51,52]. The bidentate complex of formate over the Cu atom was found to be more stable than the monodentate HCOO[−] complex by 10.6 kcal mol^{−1}. The calculated Cu–O distances of the bidentate complex are 2.02 and 2.12 Å. The **INT2b** intermediate is about 16 kcal mol^{−1} more stable than the molecular adsorption complex of CO₂ over the **INT1b** intermediate. Since the protonation of CO₂ is exothermic and involves a relatively small activation barrier, one would expect this process to be kinetically and thermodynamically favorable as compared to the CO₂ protonation via molecular co-adsorption of CO₂ + H₂ in Route A. Therefore, the proposed mechanism via Route A can be safely excluded.

The following step is the formic acid formation from the **INT2b** intermediate. Two possible pathways are proposed for this process as illustrated in Figs. 5–6. First, the protonation from the hydrogenated site of graphene to an oxygen atom of HCOO[−] moiety affords formic acid and the Cu/dG through the **TS3b** transition state. Similar to the proposed mechanism for the methanol conversion over the metal-embedded graphene [28], the C–H bond of the hydrogenated site is elongated from 1.07 to 1.43 Å, concurrently with the contraction of the forming O–H bond to 1.23 Å. The transition state has one imaginary frequency of 1271i cm^{−1}, which is related to the breaking of the C–H bond and the transfer of the H₂ to the oxygen atom of the HCOO[−] moiety. The energy barrier for this step is 43.2 kcal mol^{−1}, which is the rate-determining step of the reaction, and the reaction energy is +18.6 kcal mol^{−1} (endothermic step). After the **TS3b** transition state, the formic acid is formed through a lone-pair-electron interaction between the carbonyl moiety and the copper metal center as similar in appearance as at the final step of Route A.

An alternative pathway for the conversion of **INT2b** intermediate was investigated by considering the involvement of the second hydrogen molecule in the formic acid formation via the following sequence of reaction steps (cf. Fig. 6):



The starting point for this route is the adsorption of the second H₂ molecule on the **INT2b** intermediate. The second hydrogen molecule weakly interacts with an oxygen atom of the HCOO[−] moiety as shown in Fig. 6 (H₂/**INT2b** complex). The calculated adsorption energy was −2.8 kcal mol^{−1}. The structures of the absorbing molecule and the intermediate are not significantly disturbed. Then, the H–H bond activation takes place through the transition state **TS3c**, in which one of the H atoms remains at the Cu center of the catalyst and the other H atom migrates to form a covalent bond with an oxygen atom of the formate moiety. At the transition state, the H3–H4 bond is lengthened by 0.27 Å while

the intermolecular of O1–H3 and Cu–H4 distances are shortened to 1.25 and 1.65 Å, respectively. The obtained transition state has a single imaginary frequency with the value of 1069i cm^{−1}. The activation energy is calculated to be 11.6 kcal mol^{−1}. The required low energy barrier for this step demonstrates that hydrogen can be easily activated. This barrier is much lower than the calculated barrier for formic acid production via the **TS3b** transition state and in the range of the barrier for the direct hydrogenation of formate over the Cu(111) surface (*E_a* = 21.0 kcal mol^{−1}) [14] and over the Cu-MOF-5 (*E_a* = 18.3 kcal mol^{−1}) [17]. Therefore, the formic acid production would principally be produced from the hydrogen dissociation on the HCOO–Cu species rather than the direct hydrogenation from the neighboring hydrogen atom on the defective site of graphene. The HCOOH molecule is then generated and stays adsorbed on the Cu site of the Cu–H intermediate. It binds to the Cu site through a lone-pair-electron interaction with an adsorption energy of 17.0 kcal mol^{−1}, which is slightly weaker than the energy of adsorbed HCOOH on the Cu/dG by 3.1 kcal mol^{−1}. After release of the HCOOH from the catalyst, the Cu–H deposited on the singly hydrogenated vacancy graphene (**INT1b**) is promptly used as a catalytic site for the next cycle of CO₂ hydrogenation.

The competitive step is the HCOO[−] hydrogenation through the H₂ dissociation, in which one of the dissociated hydrogen atoms forms a covalent bond with an oxygen atom of the HCOO[−] moiety while the other atom migrates to form a covalent bond with the carbon atom of the moiety, leading to the formation of the hydroxymethoxy intermediate on the Cu center (cf. **TS3d** in Fig. S4). Even though the reaction HCOO–Cu + H₂ → CH₃O₂–Cu is slightly endothermic as compared with the energy of the adsorption of the second hydrogen molecule on the **INT2b** intermediate, the activation energy for H₂ dissociation is prohibitively expensive (*E_a* = 67.6 kcal mol^{−1}). Therefore, the details for the conversion of CH₃O₂ species into formaldehyde and water molecules will not be considered further.

From a previous study [17], the activation energy for uncatalyzed CO₂/H₂ conversion to formic acid is 73.0 kcal mol^{−1}, which is much higher than the activation energies for catalytic processes over the Cu/dG. Without the graphene support, the results of catalytic CO₂/H₂ conversion by a Cu atom via both Routes: A and B, are shown in Figs. S5–S6, respectively. The activation energies were predicted to be 22.0 and 29.7 kcal mol^{−1} for the two steps of reaction through Route A and 30.3, 6.2, and 28.1 kcal mol^{−1} for the three steps of reaction through Route B. Over the Cu/dG, the most favored pathway for the CO₂ hydrogenation would commence with the H₂ dissociation on the Cu/dG. The activation barrier for heterolytic dissociation of the H₂ on the atomic Cu and the Cu/dG is significantly different. The increased chemical reactivity in the Cu/dG is due mainly to low coordination at the vacancy sites of graphene. As previously reported, the H₂ molecule can dissociate facily when it is located at the vacancy defects of graphene [53]. The synergistic effect of Cu and a carbon atom at the single vacancy defect of graphene can facilitate heterolytic cleavage of H₂, resulting in the Cu–C bond rupture and the formation of a copper-hydride intermediate (**INT1b**). The Cu is capable of shuttling the hydride to CO₂ to form a stable HCOO–Cu complex. Our calculated results reveal that the rate of formic acid formation is directly controlled by the amount of H₂. With the presence of a H₂ molecule, the HCOO–Cu complex is rapidly transformed to formic acid through the H₂ insertion into the HCOO–Cu complex via the **TS3c** transition state. This step requires an activation energy of 11.6 kcal mol^{−1}. The initial H₂ activation is the rate-determining step of the reaction, for which an activation energy of 19.7 kcal mol^{−1} is predicted. From the calculated results, these reveal that the Cu/dG would be a candidate material to catalyze the CO₂ hydrogenation.

4. Conclusions

The Cu-embedded graphene (Cu/dG) shows promising catalytic activity for the direct transformation of formic acid from carbon dioxide and hydrogen molecules. The CO₂ hydrogenation without activating the H₂ takes place via a very high barrier for the first hydrogenation of CO₂ ($E_a = 34.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) and produces the unstable H-Cu-COOH intermediate. Conversely, the splitting of the hydrogen molecule into hydride and proton, in which the former and the latter are coordinated on the Cu atom and a carbon atom at the defective site of graphene, respectively, is found to be the critical step for the CO₂ conversion. The energy barrier for the H₂ dissociation is $19.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. The H₂-activated Cu/dG can facilitate the hydrogenation of CO₂ to form the formate species. Following the formation of formic acid, the CO₂ insertion into the Cu-H species is found to be a kinetically and thermodynamically favorable process. The activation energy for the insertion process is predicted to be $13.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ and exothermic by $14.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, leading to the formation of the HCOO-Cu/H-dG. In the final step, the dissociation of the second hydrogen molecule on the bidentate HCOO-Cu species is a kinetically favorable process for producing formic acid rather than the direct protonation from the hydrogenated site of graphene to the formate moiety. The activation energy for the formic acid production through the dissociation of hydrogen molecule is calculated to be $11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively.

Acknowledgments

This research was supported in part by grants from the Thailand Research Fund (Grant No. RSA5780069) and the Kasetsart University Research and Development Institute (KURDI) and the Faculty of Science, Kasetsart University (to JS.) as well as the National Science and Technology Development Agency (NANOTEC Center for Nanoscale Materials Design for Green Nanotechnology funded by the National Nanotechnology Center), the PTT group (PTT Public Company Limited, PTT Exploration & Production, PTT Global Chemical, IRPC Thailoil), the Commission on Higher Education, Ministry of Education (the “National Research University Project of Thailand (NRU)”).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.117.

References

- [1] D. Cheng, F.R. Negreiros, E. Apra, A. Fortunelli, *ChemSusChem* 6 (2013) 944–965.
- [2] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3703–3727.
- [3] M. He, Y. Sun, B. Han (Eds.), *Angew. Chem. Int.* 52 (2013) 9620–9633.
- [4] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2365–2387.
- [5] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* 148 (2009) 191–205.
- [6] W. Reutemann, H. Kieczka, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
- [7] S. Moret, P.J. Dyson, G. Laurenczy, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4017.
- [8] S. Wesselbaum, U. Hintermair, W. Leitner (Eds.), *Angew. Chem. Int.* 51 (2012) 8585–8588.
- [9] A. Urakawa, F. Jutz, G. Laurenczy, A. Baiker, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 3886–3899.
- [10] T. Witoon, S. Bumrungsalee, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, *Energ. Convers. Manage.* 103 (2015) 886–894.
- [11] D. Preti, C. Resta, S. Squarcialupi, G. Fachinetti (Eds.), *Angew. Chem. Int.* 50 (2011) 12551–12554.
- [12] P.B. Rasmussen, P.M. Holmblad, T. Askgaard, C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Catal. Lett.* 26 (1994) 373–381.
- [13] I. Chorkendorff, P.A. Taylor, P.B. Rasmussen, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 2277–2281.
- [14] J. Stoczyński, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. Olszewski, J. Stoch, J. Skrzypek, M. Lachowska, *Appl. Catal. A* 278 (2004) 11–23.
- [15] T. Fujitani, Y. Choi, M. Sano, Y. Kushida, J. Nakamura, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1235–1240.
- [16] L.C. Grabow, M. Mavrikakis, *ACS Catal.* 1 (2011) 365–384.
- [17] T. Maihom, S. Wannakao, B. Boekfa, J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 17650–17658.
- [18] P. Hirunsit, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 8262–8268.
- [19] X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, T. Zhang, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1740–1748.
- [20] X. Guo, G. Fang, G. Li, H. Ma, H. Fan, L. Yu, C. Ma, X. Wu, D. Deng, M. Wei, D. Tan, R. Si, S. Zhang, J. Li, L. Sun, Z. Tang, X. Pan, X. Bao, *Science* 344 (2014) 616–619.
- [21] R. Zan, U. Bangert, Q. Ramasse, K.S. Novoselov, *Nano Lett.* 11 (2011) 1087–1092.
- [22] R. Zan, U. Bangert, Q. Ramasse, K.S. Novoselov, *Small* 7 (2011) 2868–2872.
- [23] Y. Gan, L. Sun, F. Banhart, *Small* 4 (2008) 587–591.
- [24] H. Wang, Q. Wang, Y. Cheng, K. Li, Y. Yao, Q. Zhang, C. Dong, P. Wang, U. Schwingenschlögl, W. Yang, X.X. Zhang, *Nano Lett.* 12 (2012) 141–144.
- [25] S. Sun, G. Zhang, N. Gauquelin, N. Chen, J. Zhou, S. Yang, W. Chen, X. Meng, D. Geng, M.N. Banis, R. Li, S. Ye, S. Knights, G.A. Botton, T.-K. Sham, X. Sun, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1775.
- [26] E.H. Song, Z. Wen, Q. Jiang, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 3678–3683.
- [27] S. Impeng, P. Khongpracha, C. Warakulwit, B. Jansang, J. Sirirajarensre, M. Ehara, *J. Limtrakul, RSC Adv.* 4 (2014) 12572–12578.
- [28] A. Thivasasith, J. Sirirajarensre, P. Khongpracha, C. Warakulwit, B. Jansang, J. Limtrakul, *Chemphyschem* 16 (2015) 986–992.
- [29] S. Wannakao, T. Nongnual, P. Khongpracha, T. Maihom, J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 16992–16998.
- [30] J. Sirirajarensre, J. Limtrakul, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 9706–9715.
- [31] C. Raksakoon, T. Maihom, M. Probst, J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 3564–3571.
- [32] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2007) 215–241.
- [33] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 157–167.
- [34] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* 502 (2011) 1–13.
- [35] S. Luo, Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 2975–2979.
- [36] W. Panjan, J. Sirirajarensre, C. Warakulwit, P. Pantu, J. Limtrakul, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 16588–16594.
- [37] D.G. Gusev, *Organometallics* 32 (2013) 4239–4243.
- [38] N. Injan, J. Sirirajarensre, J. Limtrakul, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 23182–23187.
- [39] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 866–872.
- [40] H. Tachikawa, H. Kawabata, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7603–7609.
- [41] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.
- [42] N.M. O'Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 839–845.
- [43] A.V. Krashennnikov, P.O. Lehtinen, A.S. Foster, P. Pyykkö, R.M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 126807.
- [44] L. Wang, Q. Luo, W. Zhang, J. Yang, *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 20190–20196.
- [45] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 139–145.
- [46] S.L. Abram, I. Monte-Perez, F.F. Pfaff, E.R. Farquhar, K. Ray, *Chem. Commun. (Camb.)* 50 (2014) 9852–9854.
- [47] M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 1466–1478.
- [48] K. Abdur-Rashid, S.E. Clapham, A. Hadzovic, J.N. Harvey, A.J. Lough, R.H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 15104–15118.
- [49] C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Chem. Commun.* 37 (2009) 5518–5520.
- [50] B. Chan, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9790–9799.
- [51] B.E. Hayden, K. Prince, D.P. Woodruff, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 133 (1983) 589–604.
- [52] A. Sotiropoulos, P.K. Milligan, B.C.C. Cowie, M. Kadodwala, *Surf. Sci.* 444 (2000) 52–60.
- [53] H.H. Gürel, V.O. Özçelik, S. Ciraci, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 27574–27582.

Supporting Information

Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid over a Cu-Embedded Graphene: A DFT Study

J. Sirijaraensre^{a,b,*}, J. Limtrakul^c

Table S1. Relative energies of the system along the steps of the catalytic cycle for the CO₂ hydrogenation over the Cu/dG through the Route A mechanism. The energies of the isolated subsystem in their lowest-energy spin state is taken as zero.

Steps	Relative Energy (kcal mol ⁻¹)	
	Doublet spin state	Quartet spin state
Isolated system	0.0	1.5
H ₂ adsorption	-6.1	-3.6
H ₂ -CO ₂ co-adsorption	-11.9	-8.6
TS1a (O-H formation)	22.7	33.6
INT1a	7.2	21.4
TS2a	11.2	21.6
HCOOH adsorption	-18.0	-14.3
HCOOC + Cu-dG	2.1	3.6

Table S2. Relative energies of the system along the steps of the catalytic cycle for the CO₂ hydrogenation over the Cu/dG through the Route B mechanism. The energies of the isolated subsystem in their lowest-energy spin state is taken as zero.

Steps	Relative Energy (kcal mol ⁻¹)	
	Doublet spin state	Quartet spin state
Isolated system	0.0	1.5
H ₂ adsorption	-6.1	-3.6
TS1b	13.6	25.9
INT1b	-16.2	9.7
CO ₂ /INT1b	-22.1	-0.9
TS2b	-8.5	-5.9
INT2b	-36.6	-16.3
TS3b	6.6	13.1
HCOOH adsorption	-18.0	-14.3
HCOOC + Cu-dG	2.1	3.6

Table S3. Relative energies of the system along the steps of the catalytic cycle for the formic formation through the second hydrogen dissociation. The energies of the isolated subsystem in their lowest-energy spin state is taken as zero.

Steps	Relative Energy (kcal mol ⁻¹)	
	Doublet spin state	Quartet spin state
INT2b	-36.6	-16.3
H ₂ /INT2b	-39.4	-19.1
TS3c	-27.8	-7.5
HCOOH/INT1b	-31.1	-9.8
HCOOH + INT1b	-14.1	11.7

Table S4. Natural atomic charge of considered atoms and molecules for the adsorption complexes over the Cu/dG catalyst.

Atom/molecule	Charge (e)			
	Isolated state	H ₂ adsorption	CO ₂ adsorption	H ₂ -CO ₂ co-adsorption
Cu	+0.714	+0.436	0.753	+0.452
^a Graphene	-0.714	-0.559	-0.783	-0.590
^b H ₂	0.000	+0.123		+0.120
^b CO ₂	0.000		+0.030	+0.017

^a Sum of atomic charges of graphene. ^bSum of atomic charges of atoms in molecule.

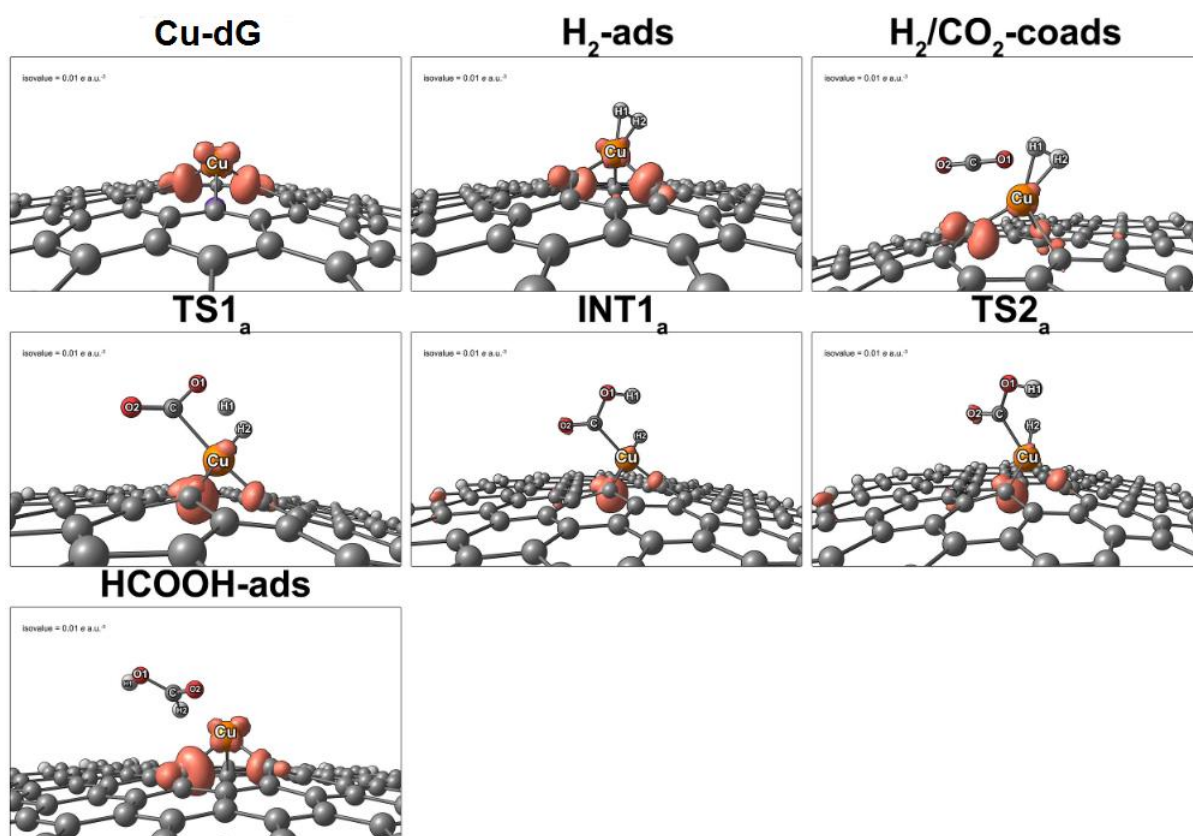


Fig. S1. Spin density distribution of complexes along the CO₂ hydrogenation over the Cu/dG via Route A mechanism. Areas where spin polarization is larger than 0.01 e.u.⁻³ are shown in orange.

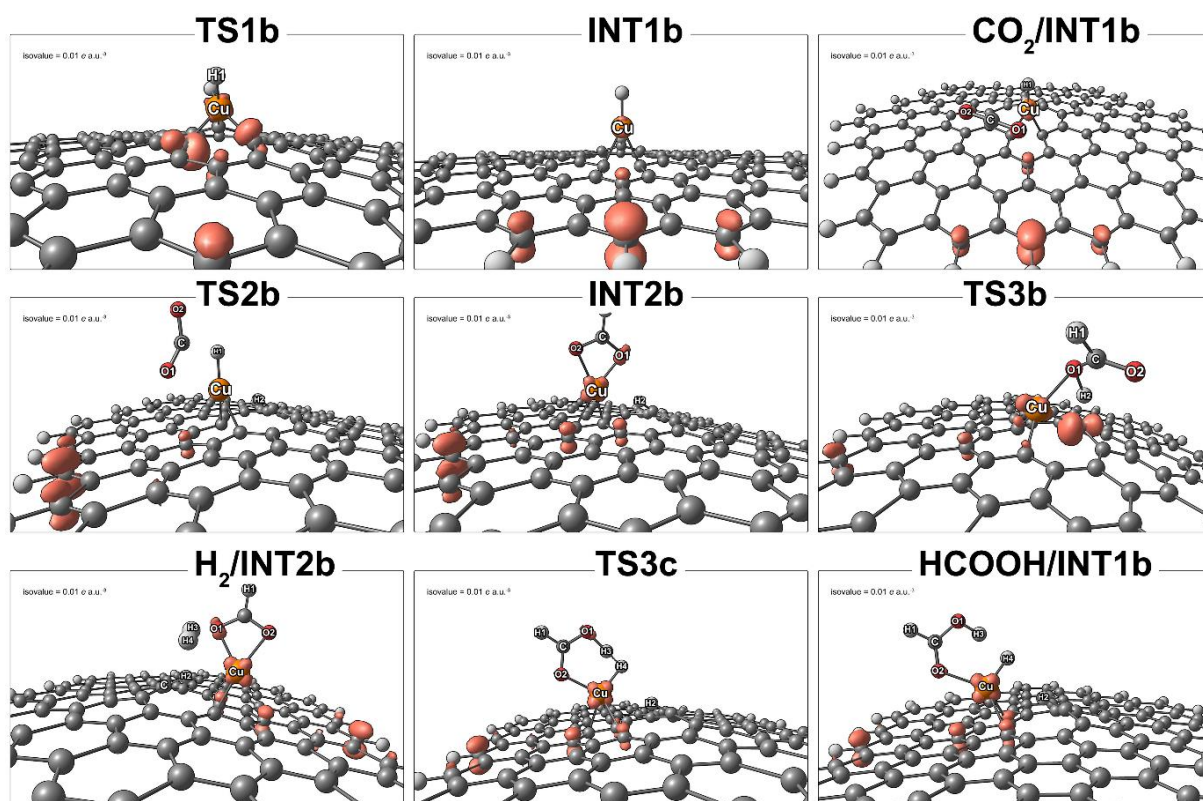


Fig. S2. Spin density distribution of complexes along the CO₂ hydrogenation over the Cu/dG via Route B mechanism. Areas where spin polarization is larger than 0.01e a.u.⁻³ are shown in orange.

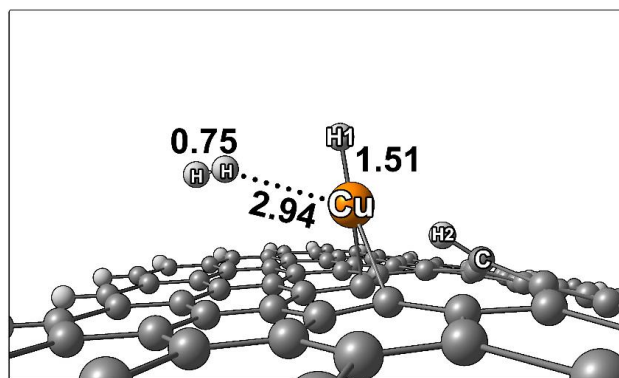


Fig. S3. Optimized geometry of the H₂ adsorption complex on the Cu-H/H-dG complex (INT1b). Distances are in Å.

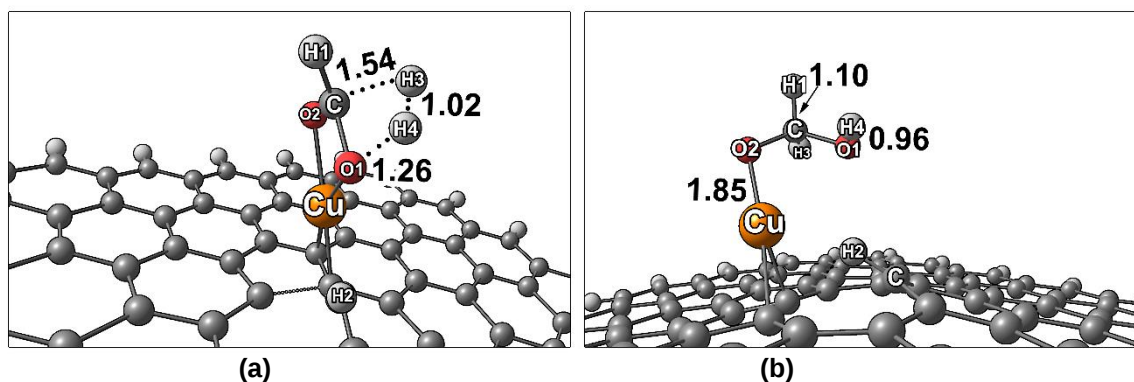


Fig. S4. Optimized geometries of the second H₂ dissociation on the bidentate copper-formate (INT2b) to the formation of hydroxymethoxy intermediate: (a) TS3d transition state structure, (b) copper-hydroxymethoxy complex (CH₃O₂-Cu). Distances are in Å.

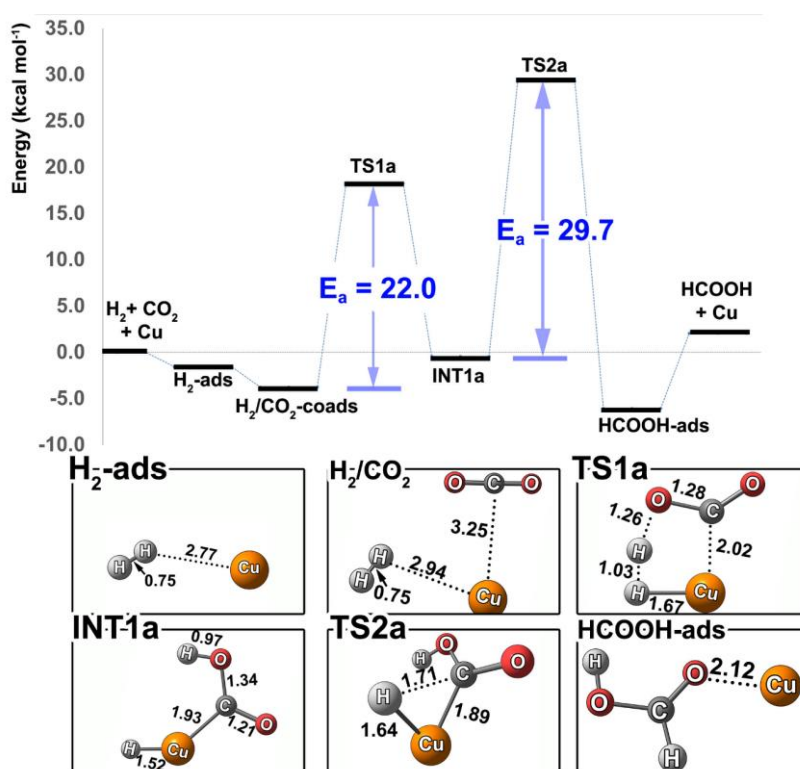


Fig. S5. Energetic profile (kcal mol⁻¹) along the low-spin state of the neutral Cu atom (doublet spin state) for the CO₂ hydrogenation to formic acid through Route A mechanism. Distances are in Å.

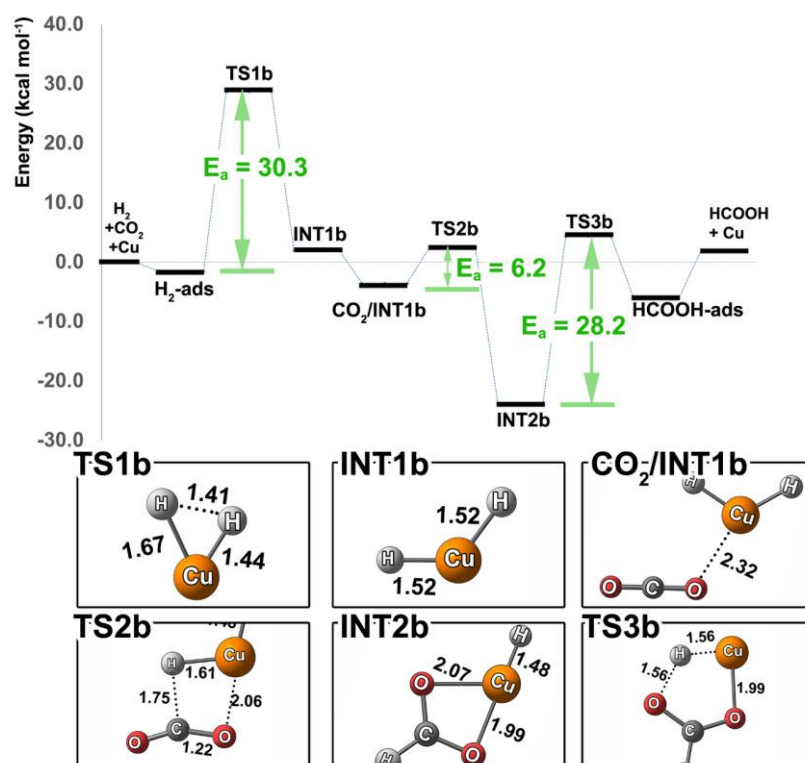


Fig. S6. Energetic profile (kcal mol⁻¹) along the low-spin state of the neutral Cu atom (doublet spin state) for the CO₂ hydrogenation to formic acid through Route B mechanism. Distances are in Å.

Sirijaraensre, J. and Limtrakul, J. (2017) Theoretical Investigation on Reaction Pathways for Ethylene Epoxidation on Ti-decorated Graphene. Structural Chemistry, **revision** (Impact factor = 1.582).

Theoretical Investigation on Reaction Pathways for Ethylene Epoxidation on Ti-decorated Graphene

J. Sirijaraensre^{a,b,*} and J. Limtrakul^c

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand.

^bCenter for Advanced Studies in Nanotechnology for Chemical, Food and Agricultural Industries, KU Institute for Advanced Studies, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

^cDepartment of Materials Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology, Rayong 21210 Thailand.

Abstract

The activities of atomic Ti-decorated graphene (Ti/dG) for ethylene epoxidation and competitive paths for acetaldehyde (AA) formation are investigated by means of density functional theory together with the D3 dispersion correction (UM06-L-D3). Two reaction mechanism for ethylene epoxidation; namely concerted and stepwise mechanisms, were considered. The computational results reveal that the electron transfer from graphene can effectively enhance the catalytic activity of Ti atom. Without graphene support, atomic Ti becomes an inert metal for this reaction. Strong adsorption and significant activation of the reactant O₂ molecule were observed on the Ti-decorated graphene material. Over the O₂-adsorbed Ti/dG, the direct attack of the olefin on an peroxo oxygen center is preferred. The activation for this step is calculated to be 10.9 kcal mol⁻¹. After the reaction, an ethylene oxide is formed with one atomic oxygen on top of Ti. Consequently, a gaseous ethylene reacts with the remaining O atom of TiO moiety for the formation of the second ethylene oxide molecule. The formation of ethylene oxide over the TiO/dG involves a two-step process which is the formations of oxametallacycle intermediate and EO, respectively. The calculated barriers for these two steps are 9.9 and 18.9 kcal mol⁻¹, respectively. Furthermore, the Ti/dG showed a lower activation barrier toward EO formation than that of AA. Therefore, our theoretical study suggests that atomic Ti-decorated graphene could possess catalytic activity for ethylene epoxidation comparable to that of potential catalysts.

1. Introduction

The development of an effective catalyst to produce ethylene oxide (EO) is still a challenging topic. EO is an important chemical commodity for various applications as a raw material for the manufacture of ethylene glycol and several dozen significant fine petroleum and chemical intermediates. Traditionally, EO was obtained from the direct oxidation of ethylene with Ag/ α -Al₂O₃ as a catalyst. From experiments, the selectivity to EO is only 40%-50%. With alkali metal additives and Cl as promoters, the selectivity to EO significantly improves to be higher than 80%. Less expensive catalysts than silver and less-toxic promoters than chlorinated hydrocarbons are of interest to the industry from economical and environmentally friendly viewpoints. The greatest challenging task for this process is finding an efficient catalyst that can catalyze this reaction in mild conditions. Many materials such as zeolites [1-4], metal [5-9], metal oxides [10-12], and other metal complexes [13,14] have been proposed as active catalysts for this reaction. The other problem that scientists have been working on for many years is the utilization of oxidizing agents that are more economical and environmentally friendly. Direct catalytic oxidation of ethylene into EO by using molecular oxygen as the oxidant is highly desired because purified molecular oxygen extracted from the air is a cheap oxidant as compared to the other commonly used oxidants such as hydrogen peroxide, which is typically expensive and potentially hazardous. For economic and environmental reasons, attempts have been made to synthesize an efficient catalyst that can promote the epoxidation of olefins with molecular oxygen as the oxidant [15].

The oxidation of ethylene is proposed to yield either ethylene oxide (EO) or acetaldehyde (AA) molecule. From theoretical and experimental viewpoints, both the EO formation and the AA formation are proposed to take place via the oxometallacycle species. The selectivity to EO depends on the exposed facets of used transition metal, the size of nanoparticles, etc. Lee and Chen investigated the reaction mechanisms of ethylene epoxidation on a copper nanoparticle (Cu₃₈) by first-principles calculations (PW91/PAW) [8]. Both EO and AA are formed via the Langmuir-Hinshelwood mechanism. From calculations, the EO formation is more favorable than the AA formation on the Cu₃₈ nanoparticle because of copper's strong bonding to oxygen and relatively weak bonding to carbon of ethylene. For heterogeneous catalysis by deposited transition metals, size reduction of transition metals and keeping them finely distributed is highly needed to improve their catalytic performance.

The ultimate-size limit for metal particles is the single atom catalyst which contains isolated metal atoms singly dispersed on substrates. Single-atom catalysts would offer great potential for achieving high activity and selectivity. Additionally, these catalysts maximize the utilization of deposited metal atoms [16]. The size reduction generates an increase of unsaturated coordinated environment of the metal species. Thus, metals become more

and more active for chemical reactions. However, very small size of metal as atom, or sub-nanocluster having high surface free energy, trends to aggregation. Therefore, an appropriate support is required for preventing the aggregation. Many experimental and theoretical studies demonstrate that defects of the supports could serve as anchoring sites for transition metal atoms. Besides traditional metal oxides and metals as support materials, two-dimensional (2D) materials have received considerable attention in the field of single-atom catalysts. Among these materials, graphene, a two-dimensional monolayer material, has been proposed as a promising catalyst support for atomic metals. DFT calculations reveal that defects in graphene (such as mono- and divacancies) notably increase the adsorption energy of metal atoms and small metal clusters. [17-25]. Experimentally, single atoms of transition metals such as Fe, Co, Au, Pt, and so on, have been decorated onto the graphene surface [26-31]. Some of these synthesized materials exhibit remarkable catalytic performances compared with the conventional catalysts [30]. Atomic metal-decorated graphene materials have been theoretically predicted as highly efficient catalysts for reactions such as CO oxidation, N₂O decomposition, hydrocarbon oxidations, CO₂ hydrogenation, etc. [17-24]. Recently, Liu and colleagues reported the excellent performance of the Au-decorated graphene as a catalyst for ethylene epoxidation by periodic DFT calculations (PBE functional with DSPP pseudopotentials) [23]. From calculated results, the Au-decorated graphene can activate the O₂ molecule to oxidize ethylene via the metallacycle-mediated pathway. The activation barriers are predicted to be 6.9 and 19.4 kcal mol⁻¹ for the formation and dissociation of the intermediate to produce an ethylene oxide molecule and an adsorbed O atom. Then, gaseous ethylene reacts with the remaining O on top of the Au atom for the formation of another ethylene oxide molecule. The second ethylene has two different ways to proceed. The oxidation of ethylene by the remaining O atom can take place either with the formation of oxametallacycle intermediate or the direct formation of ethylene oxide. The formation of ethylene oxide via the latter process has an activation barrier of 4.2 kcal mol⁻¹. However, the formation of oxametallacycle intermediate is also a kinetically and thermodynamically favorable process. The barrier for the transition from the adsorbed ethylene to oxametallacycle intermediate is only 12.4 kcal mol⁻¹ and the reaction is highly exothermic by 30.7 kcal mol⁻¹. Due to the strong electrostatic interaction, this makes this intermediate much more stable than the adsorption complex, leading to a very high activation energy of 33.4 kcal mol⁻¹ for the formation of the second ethylene oxide by scission of Au-C bond in the subsequent step. Therefore, the Au-decorated graphene would be deactivated by the strong chemisorption of oxametallacycle species on the active site. This motivates us to investigate the properties of graphene modified with other transition metal to catalyze ethylene epoxidation.

Besides gold, a Ti atom or Ti nanoclusters decorated carbon-based nanomaterials as carbon nanotubes, fullerene, graphene) have been proposed as effective catalysts for various applications [32-36]. Atomic Ti-decorated C₆₀ can catalyze dissociation of water to generate hydrogen [32]. Furthermore, the Ti-doped (5,5) SWCNT can effectively convert nitrous gas (N₂O) into nitrogen gas (N₂) [33]. The Ti-decorated graphene is predicted to be a potential catalyst for low-temperature CO oxidation by N₂O molecule [36]. Thus, the material confined single atom of titanium is expected to have high performance for catalytic reactions. Recently, the formation of titanium on graphene as a function of defect density was investigated by Mashoff and co-workers [37]. By creation of defects on graphene surfaces, the mobility of the deposited titanium atoms is reduced and the average diameter of the titanium island decreases to 5 nm with monoatomic height. It was found that the hydrogen uptake is significantly enhanced when the size of the metal is decreased. Therefore, the controlled introduction of defects on graphene would be a promising way to achieve individual titanium atoms on the graphene surface. Furthermore, Zhou and coworkers performed the DFT calculations to study the adsorption of O₂, CO, NO₂, and NH₃ molecules on various transition metal decorated graphene materials. Among atomic transition-metal-decorated graphene materials, the Ti-decorated graphene is highly selective for O₂ adsorption as similar as found in the case of Au-decorated graphene [38]. As mentioned earlier, accessible Ti active sites would be obtained by deposition of Ti atoms on the defect site of graphene. Therefore, the Ti-decorated graphene is expected to be an efficient catalyst for the ethylene epoxidation by molecular oxygen as the oxidant. To gain a better catalytic knowledge of Ti-decorated graphene, the epoxidation of ethylene over the Ti-decorated graphene were comprehensively investigated by means of density functional theory (DFT). The details of reaction mechanisms, energies, and geometrical structures along the catalytic processes will be discussed and compared to related systems. The results of this study could be helpful for developing catalysts based on graphene.

2. Methodology and Models

Reaction mechanisms of epoxidation of ethylene catalyzed by atomic titanium deposited on the single vacancy site of the graphene sheet (Ti/dG) were investigated by means of DFT calculations. The unrestricted M06-L density functional [39,40] with a combination of the Stuttgart-Dresden effective core potential (SDD) for a titanium atom and 6-31G(d,p) basis set for all non-metal atoms was used to investigate structures and energies of states along the catalytic processes. For the model of graphene, graphene was represented by the finite cluster model of graphene consisting of 112 carbon atoms (*cf.* Fig. 1). The details of the finite cluster model of graphene and the creation of site for metal deposition used in this article following our previous works [21-22]. The geometrical structures of Ti/dG and the adsorbing molecules were fully relaxed without any symmetry constraint

during the optimizations. To include dispersion interactions, single point calculations with Grimme's method [41] (UM06-L-D3) were performed. All catalytic profiles were investigated both in the low-spin state (singlet) and in the high-spin state (triplet) to account for the intervention from spin-crossing during the catalytic processes. In this study, the adsorption energies of molecules on the Ti-decorated graphene were defined as follows:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{complex}} - E_{\text{Ti/dG}} - E_{\text{adsorbate}} \quad (1)$$

where E_{complex} , $E_{\text{Ti/dG}}$, and $E_{\text{adsorbate}}$ represent the electronic energies of adsorbed species on the Ti-decorated graphene, the bare Ti-decorated graphene, and the gas-phase adsorbate, respectively. In addition, the co-adsorption energies of C_2H_4 with O_2 species and transition states and intermediates along the epoxidation process were computed as

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{complex}} - E_{\text{Ti/dG}} - xE_{\text{C}_2\text{H}_4} - E_{\text{O}_2} + yE_{\text{EO}} \quad (2)$$

where $x=1$, $y=0$ is for the ethylene epoxidation on the O_2 -adsorbed Ti-decorated graphene (cycle I epoxidation) and $x=2$, $y=1$ is for the ethylene epoxidation on the TiO-decorated graphene (cycle II epoxidation), respectively. Partial charges of atoms were analyzed by the natural bond orbitals analysis (NBO). All calculations were performed using the Gaussian 09 program [42]. The GaussSum program was used to determine the density of states of the optimized structures [43].

3. Results and discussion

The geometrical structure of the Ti/dG is illustrated in Fig. 1. A Ti atom is located on top of the single vacancy site of graphene. It was found that the Ti atom preferably adsorbs at the vacancy site rather than on hollow sites positioning adjacent to the vacancy site [34,35]. The bond length between the Ti atom and neighboring C atoms of the graphene cluster model is about 1.93 Å, which agrees well with that of the periodic model (1.93 Å). The electronic ground state of the Ti/dG is the singlet spin state, which is more stable than the triplet spin state by 15.6 kcal mol⁻¹. Corresponding binding energy (E_b) between the Ti atom and the single vacancy defect graphene was calculated, resulting in a large negative value of -183.0 kcal mol⁻¹ with respect to bulk metallic Ti *hcp* structure (exp. = -113.2 kcal mol⁻¹; DFT calculation = -121.5 kcal mol⁻¹) [44]. The more negative value of the binding energy indicates that the Ti atom can be stabilized on defective graphene. This obtained E_b from the cluster model in this work is consistent with that from the periodic boundary calculation ($E_b(\text{PBE-D2}) = -179.9$ kcal mol⁻¹) [35]. From the natural population analysis (NPA), the electronic structure of the Ti atom is changed to $4s^{0.33}d^{2.50}4p^{0.14}4d^{0.01}$ from $4s^23d^2$ configuration in its isolated state. As a result, the Ti atom has a positive charge of +1.097e and the net charge accumulation on the graphene is negative.

The adsorption of reaction species both on the Ti/dG and on the perfect surface of graphene was investigated. For ethylene epoxidation over the Ti/dG, the key species are oxygen molecule (O_2), ethylene ($C_{2=}$), ethylene oxide (EO) and acetaldehyde (AA). The adsorption of O_2 , $C_{2=}$, EO, and AA on the Ti/dG were explored. Because graphene is chemically inert, O_2 , $C_{2=}$, EO, and AA weakly adsorbed on the surface of the graphene with adsorption energies of -3.4 , -5.3 , -6.9 , and -6.9 kcal mol $^{-1}$, respectively. It can be seen clearly that O_2 strongly adsorbs on the Ti atom in a configuration of bidentate complex with molecular distances of 1.86 and 1.87 Å for the Ti-O1 and Ti-O2 bonds, respectively. The calculated adsorption energy (E_{ads}) for O_2 is -59.2 kcal mol $^{-1}$, which is significantly stronger than the adsorption of $C_{2=}$ ($E_{ads} = -21.4$ kcal mol $^{-1}$), EO ($E_{ads} = -31.2$ kcal mol $^{-1}$), and AA ($E_{ads} = -34.2$ kcal mol $^{-1}$). The adsorption energies of $C_{2=}$, EO, and AA is slightly higher than the reported value for H_2O adsorption over the atomic Ti-decorated graphene [34]. However, it was found that the electronic ground state of the O_2 adsorption is not the triplet spin state as found in the isolated system. Interestingly, the Ti/dG can facilitate the spin inversion of triplet oxygen molecule. The total electronic configuration of the isolated system (the isolated Ti/dG + O_2 (triplet) molecule) is changed from triplet spin state to singlet spin state after the adsorption of the oxygen molecule on the Ti/dG material, resulting in a favorable active species for the oxo-functionalization of a singlet ethylene molecule. At the O_2 adsorption complex (O_2 -ads), the singlet spin state is slightly more stable than the triplet spin state by 4.5 kcal mol $^{-1}$. The adsorbed O_2 molecule gain large number of electrons for the substrate. Thus, the adsorbed O_2 moiety becomes more negative ($-0.686e$). And the net charge accumulation on defective graphene becomes significantly less negative from $-1.097e$ to $-0.299e$ whereas the atomic charge of Ti atom is slightly changed. This is responsible for the elongation of the O-O bond of the adsorbed O_2 . The bond length of the adsorbed O_2 is significantly larger than that of the free one (1.23 Å). These results by using the finite model of graphene is in accordance with the periodic boundary condition (PBC) calculations [38]. This result shows that the Ti/dG is one of the suitable materials for O_2 adsorption. Therefore, the catalytic process for epoxidation of ethylene over the Ti/dG would commence with the O_2 -ads complex. The epoxidation of ethylene starts with the co-adsorption of the O_2 and $C_{2=}$ over the Ti/dG. The adsorption structures of O_2 and $C_{2=}$ on the Ti/dG are shown in Fig.S1. By adding on the O_2 -ads complex, the ethylene molecule adsorbs on the Ti atom through the metal- π interactions. The Ti-C(ethylene) intermolecular bond distances are 2.80 and 2.97 Å, respectively. The co-adsorption complex between two reactants over the Ti active site has an adsorption energy of -71.9 kcal mol $^{-1}$.

To gain deeper insight into the interaction between adsorbing molecules and the Ti/dG, the projected density of states (PDOS) for d -orbitals of the Ti atom and sp -orbitals of O_2 and $C_{2=}$ were projected as illustrated

in Fig. S2. The substrate (O_2 and $C_{2=}$) coordinates the Ti center of Ti/dG through its pi electrons. From projected density of states (PDOS), an evidently $p-d$ interaction is found between the adsorbed O_2 and the Ti/dG. The O_2 - 2π orbitals is shifted from -7.18 eV to -9.01 eV in the O_2 -adsorption due to the $p-d$ hybridization between O and Ti. The strong hybridization between Ti $3d$ orbitals and the $2\pi^*$ orbitals of O_2 is found at the energies of -6.00 and -4.65 eV, respectively. The unoccupied $2\pi^*$ orbital O_2 becomes lower than the HOMO orbital of the system, indicating that electron transfer from the Ti/dG to the $2\pi^*$ orbital occurs. Because the π^* -like orbitals in O_2 are fully occupied by electrons, pi-characteristic of the oxygen molecule is fully destroyed. This results in an adsorbed peroxo species. For the ethylene adsorption, the interaction between the ethylene and the Ti center is characterized as $\pi-d$ orbital hybridization. The depletion of the π -orbital peak of ethylene (HOMO), which lies at -6.6 eV in the noninteracting system, can be observed at -9.03 eV along with a broadening of the π^* -orbital peak (LUMO) into a wide energy range, in accordance with the common donation and back-donation picture. The peak at -6.5 eV is a hybridized bonding orbital of the filled π orbital of ethylene with empty d - orbitals of Ti atom. Simultaneously, the peak at -4.6 eV is a hybridized bonding orbital between the LUMO of ethylene and the filled Ti d orbitals. The donation from the HOMO and back-donation to the LUMO makes the π bond connecting two carbon atoms weak and it leads the C-C bond elongation. For the co-adsorption complex, the electronic structure of the O_2 -ads complex is slightly affected by the $C_{2=}$ adsorption. $C_{2=}$ binds to the Ti atom by means of the donation from the filled π orbital to the empty d - orbitals of Ti. A significant decrease in hybridization between sp - orbitals of $C_{2=}$ and d -orbitals of Ti atom is observed as compared with the result in the C_2H_4 -ads complex, indicating that donation from ethylene to the Ti atom becomes weak under the influence of the adsorbed O_2 . A distorted π -orbital of $C_{2=}$ is found in the co-adsorption complex. As a result, the atomic charge of two carbon atoms is changed from $-0.438e$ in its isolated state to $-0.471e$ and $-0.394e$ for C1 and C2 atoms in the C_2H_4/O_2 co-adsorption complex.

3.1 Cycle I epoxidation

For the ethylene epoxidation with metal-peroxo complex, two plausible mechanisms are usually considered. The first mechanism is called the stepwise mechanism (or Mimoun-type mechanism) [45] which includes the formation of a π complex between the catalyst and the olefin followed by the generation of a five-membered metallacyclic intermediate. Subsequently, the generated intermediate decomposes to give the epoxide product. The second route is called the concerted mechanism (or Sharpless mechanism) [46]. For the latter mechanism, the free standing C_2H_4 reacts with a surface activated molecular O_2 or atomic O generated from the epoxidation of ethylene by O_2 to produce an ethylene oxide and oxygen adatom in a single-step. Because the O_2 binding is much stronger than the ethylene binding on the metal center, the metal center will be preferentially

covered by O₂. The complete ethylene epoxidation on the Ti-decorated graphene have been considered including a two-step process as follows: (1) the epoxidation on the O₂-adsorbed complex to produce an ethylene oxide and one atomic O adsorbed on top of Ti metal, (2) the epoxidation on remaining O after the desorption of the first ethylene oxide to produce the second ethylene oxide and recovery of the active center. Further detailed information on ethylene epoxidation via the two pathways (stepwise and concerted mechanisms) will be discussed and the competitive pathway for the formation of aldehyde is also considered and compared.

For the stepwise mechanism (*cf.* Fig.2), the catalytic process starts with the co-adsorption O₂ and C₂H₄ molecules as similar as the proposed mechanisms for the ethylene epoxidation over the materials [23,47,48]. Three elementary steps are involved in this mechanism: (step I) the formation of peroxametallacycle intermediate, (step II-III) the dissociation of peroxametallacycle intermediate and the formation of ethylene oxide, respectively. As shown in Tables S1-S2 in the Supporting Information section, catalysis by the Ti/dG material mostly takes place in the singlet spin state with the intervention of spin conversion from the singlet to the triplet spin state as remarked in energetic profiles with “sc”. The reaction structures along the minimum-energy path and the energetic profile for the C₂=/O₂ reaction over the Ti/dG catalyst were shown in Figs. 3-8 with corresponding Wiberg bond orders listed in Table S3. At the transition state for the formation of the metallacycle intermediate (TS1), the O1-O2 bond is stretched to 1.46 Å while the C1-C2 bond distance is also elongated from 1.34 Å in the adsorption state to 1.41 Å in TS1. This step is an exothermic process and the barrier for the formation of **IM1** intermediate is 14.0 kcal mol⁻¹, which is slightly higher than the energy barrier for this step over the Au-decorated graphene (7.0 kcal mol⁻¹). The higher activation energy in this step is due mainly to the stronger adsorption of the oxygen molecule on the Ti active center. The transition state has an imaginary frequency with the value of 352i cm⁻¹ which is related to the transfer of the O2 atom of peroxo moiety to the carbon atom (C2) of ethylene and the breaking of the C1-C2 bond. The generated intermediate is rather η³-like complex. The Ti-O bond distances are 1.90 Å and 2.11 Å for the Ti-O1 and Ti-O2 bonds, respectively. The formation of this intermediate is highly exothermic by -62.9 kcal mol⁻¹ with respect to the energy of isolated system. Because of the exothermic process associated with the low activation barrier, it can be concluded that the formation of **IM1** intermediate over the Ti/dG is kinetically and thermodynamically favorable.

Unlike the formation of peroxametallacycle intermediate on the Au-decorated graphene being in the form of η²-intermediate [23], the Ti-O interaction is stronger than the Au-O interaction and provides the driving force for the observed non-concerted process for the formation of ethylene oxide. Therefore, the formation of either EO or AA would take place via the alkoxide intermediate ([O-Ti-OC₂H₄/dG] or **IM2**), which is generated by the

dissociation of the O1-O2 bond of **IM1** via the TS2 transition state. The optimized structures and selected geometrical parameters of the TS2 and **IM2** are shown in Figs. 4(e)-(f). The coordinated peroxametallacycle intermediate then undergoes a heterolytic dissociation over the Ti center. At the TS2 structure, the O1-O2 bond distance is significantly increased to 1.90 Å and the C2-O2 bond becomes shorter by 0.06 Å with respect to the corresponding bond distances of the **IM1** intermediate. The reaction in this step is more energetically favorable with respect to the energy of the **IM1** intermediate and proceeds with a low barrier of 8.4 kcal mol⁻¹. The transition state has an imaginary frequency with the value of 313i cm⁻¹ which is related to the breaking of the O1-O2 bond. Spin crossing from singlet to triplet spin state occurs after the rupture of the O-O bond. After this step, the CH₂CH₂O deposited on the TiO/dG (**IM2**) is formed. The energy of the triplet state of the intermediate is slightly lower than that of the singlet state by only 1.0 kcal mol⁻¹. As shown on Fig. S3, the unpaired electrons are mainly localized on the oxygen atom and carbon atom of CH₂CH₂O moiety and slightly localized on carbon atoms of graphene.

Finally, the step of cyclization to produce EO is examined. The optimized structures and their geometrical parameters are shown in Fig. 6. At the TS3 state, the tendency to strengthen the C1-O2 interaction and weaken the Ti-O2 interaction is already apparent. On the singlet spin state, the C1-O2 is shortened from 2.36 Å to 1.96 Å while the Ti-O2 distance has reached 1.96 Å. The C1-C2 bond length slightly contracts to 1.46 Å. Considering the possibility of spin crossing, the ring closure would take place on the singlet spin surface. The barrier for the formation of adsorbed EO from **IM2** intermediate is 13.9 kcal mol⁻¹. The process is slightly exothermic by 3.0 kcal mol⁻¹ with respect to the energy of the **IM2** intermediate. After this step, the adsorption of EO over the Ti center of TiO/dG occurs. The interaction between the EO molecule and TiO/dG (**IM3**) takes place through the lone-paired-electron interaction with intermolecular distance of 2.17 Å from the oxygen atom of EO. Desorption energy is calculated to be 27.4 kcal mol⁻¹ for releasing the ethylene oxide.

Additionally, the **IM2** intermediate can undergo several competing isomerization steps. The 1,2-H shift from C2 to C1 atom of the CH₂CH₂O moiety leads to the formation of acetaldehyde. Spin crossing from a triplet to a singlet spin state occurs at the 1,2-H shift transition state (TS3'). At TS3' as shown in Fig. 5, the tendencies to weaken the C2-H interaction and strengthen the C1-H interaction are apparent. The C1-H and C2-H bond distances are 1.18 Å and 1.67 Å, respectively. These occur simultaneously with the shortening of the C1-C2 bond distance. The transition state has a single imaginary frequency with the value of 910i cm⁻¹. The formation of acetaldehyde from the **IM2** intermediate is an exothermic process with an activation barrier of 21.0 kcal mol⁻¹. The value of this step is much higher than the one for the transformation of CH₂CH₂O- to EO from the **IM2**

intermediate via TS3 transition state. The significant difference in activation barrier implies that the Ti/dG could result in the selective formation of EO rather than the formation of aldehyde for the first cycle of reaction.

The catalytic reactions over the peroxo-containing materials follow a concerted oxygen-transfer mechanism to produce corresponding oxidation products [49,50]. Because of the appearance of a peroxo-like bond in the O₂-ads complex, the epoxidation of C₂= can take place in a single concerted step by reaction of ethylene with the molecular oxygen-activated Ti/dG. For the concerted mechanism, the $\pi_{C=C}$ bond of the ethylene transfers electrons into the σ_{O-O}^* peroxo antibonding orbital of the O₂-ads complex. This electron donation dramatically elongates the O-O bond and eventually leads to its cleavage. At the TS_{concerted} transition state (cf. Fig. 3), the Ti-O2 distance is elongated from 1.87 Å to 1.90 Å. The O1-O2 distance is also lengthened to be 1.88 Å which is significantly longer than the corresponding bond of the O₂-ads complex. The transition state clearly shows that the O-O bond is being broken. The transition state has an imaginary frequency with the value of 313i cm⁻¹ which is related to the transfer of an oxygen atom of the η^2 -O₂ moiety to the ethylene molecule to yield the EO-coordinated TiO/dG complex. The barrier for the ethylene oxide formation via the concerted mechanism is only 10.9 kcal mol⁻¹ which is slightly lower than that of the formation of peroxametallacycle in the stepwise mechanism (E_a = 14.0 kcal mol⁻¹). After reaction, the ethylene oxide (EO) is formed with one atomic oxygen (O1) adsorbed on top of the Ti metal as similar as obtained from the stepwise mechanism. From the comparison of the two energetic pathways of the ethylene epoxidation by molecular O₂, we found that all two pathways are exothermic and possible. Therefore, the formation of the first EO is both kinetically and thermodynamically favorable on the Ti decorated graphene monolayer.

3.2 Cycle II epoxidation

The following reaction takes place between a gaseous C₂= molecule and the adsorbed O atom on top of the Ti atom for the formation of the second EO molecule and regeneration of the Ti active center (cf. Figs 7-8). After the desorption of generated EO, either a C₂= or O₂ molecule can adsorb on the TiO/dG (**IM3**). The adsorption of the second C₂= on **IM3** (cf. Fig. 8(a)) has an adsorption energy of -19.9 kcal mol⁻¹, which is in comparable with the adsorption energy of gaseous O₂ on the **IM3** (E_{ads} = -21.3 kcal mol⁻¹). The replacement of EO with an ethylene molecule is slightly endothermic at about 7 kcal mol⁻¹, which is in comparable with the reported value for catalysis by Au-decorated graphene (5.3 kcal mol⁻¹) [14].

From Wiberg bond order, the Ti-O bond presents a double-bond character with the value of 1.96. Therefore, the direct formation of EO by reaction of the deposited O atom and gaseous C₂= through the concerted

mechanism is unfavorable. The epoxidation on the adsorbed O atom over the supported Ti atom would take place via the stepwise mechanism. For stepwise mechanism, a $C_{2=}$ interacts with the Ti center via metal- π interactions. The natural population analysis (NPA) shows that the electron transfer from π electrons of the $C_{2=}$ to the TiO/dG occurs in the adsorption step. Thus, the adsorbed $C_{2=}$ molecule gains a partially positive net charge by +0.151e. The intermolecular distances between the Ti atom and two carbon atoms of ethylene are equal (= 2.67 Å). The structure of the adsorbing molecule and the TiO/dG are not significantly disturbed at the $C_{2=}$ adsorption. The formation of oxometallacycle intermediate ($-CH_2CH_2O-$, **IM4**) takes place via the [2+2] cycloaddition between ethylene and the Ti-O active site. The transition state TS4 is characterized by the activation of the ethylene molecule and the formation of Ti-C and C-O bonds. The TS4 structure has nearly flat ring with the Ti-C3-C4-O1 dihedral angle at -0.2° . The C3-C4 bond length presents a predominant single bond character with the length of 1.42 Å (Wiberg bond order = 1.32). The Ti-C3 and C4-O1 bonds are formed concurrently with bond lengths of 2.18 and 1.85 Å, respectively. The bond order of Ti-O1 is reduced from a double bond character to that of a predominant single bond (Wiberg bond order = 1.47). The transition state has a single imaginary frequency with the value of $383.8i\text{ cm}^{-1}$. The intermediate formed by [2+2] cycloaddition of ethylene is a four-membered oxametallacycle (**IM4**). The formation of the **IM4** intermediate has a computed activation energy of 9.9 kcal mol^{-1} and is slightly endothermic with an energy of 4.8 kcal mol^{-1} . The obtained energy barrier for this step is comparable to the reported value for the corresponding step over the Au-decorated graphene ($E_a = 12.4\text{ kcal mol}^{-1}$) [14].

The following step is the formation of EO from the **IM4** intermediate through TS5 transition state involving scission of Ti-C and Ti-O bonds and formation of a C-O bond. The transition state (TS5) clearly shows that the Ti-C3 bond is being broken, as it is elongated from 2.08 Å to 2.66 Å. Concurrently, the C3-C4 and C3-O1 bond distances are shortened by 0.06 Å and 0.07 Å, respectively, indicating the formation of a three-membered ring product. The transition state has a single imaginary frequency with the value of $471i\text{ cm}^{-1}$. This step is slightly endothermic with respect to the energy of the **IM4** intermediate and requires an activation energy of $18.9\text{ kcal mol}^{-1}$, which is slightly higher than the formation of EO from the first cycle of reaction ($E_a(\text{TS3}) = 14.4\text{ kcal mol}^{-1}$). The energy barrier for this step is significantly lower than that of the corresponding step over the Au/dG by $14.5\text{ kcal mol}^{-1}$ [14]. The higher activation energy over the Au/dG is due mainly to the high thermodynamic stability of the four-membered oxametallacycle intermediate with respect to the energy of molecular adsorption of $C_{2=}$ over the metal-oxo center. After the TS5 transition state, the ethylene oxide (EO) is formed through a lone-pair-electron interaction between the EO oxygen and the titanium metal center. An energy of $31.2\text{ kcal mol}^{-1}$,

which is slightly higher than the value for releasing the one from the supported TiO center in the first cycle of reaction, is needed for releasing the EO from the supported Ti atom. The slight difference in desorption energy is attributed to the positively ionic nature of the metal center (+1.097e vs +1.033e for the Ti atom in the Ti/dG and the TiO/dG, respectively.) The conversion of the **IM4** intermediate to the adsorbed EO over the Ti/dG catalyst is found to be the rate-determining step for the $2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ reaction. The highest energy barrier for the ethylene epoxidation by the Ti/dG catalyst is in line with the activation energy of the rate-controlling step for various catalysts: titanium silicalite-1 (TS-1) zeolite (15.5 kcal mol⁻¹) [3], Cu₃₈ nanoparticle (12.2 kcal mol⁻¹) [8], silver surfaces (11.5-21.0 kcal mol⁻¹) , and [Cp***M**O₂Cl] systems in which **M** = W and Mo; Cp = cyclopentadienyl (32.3 and 28.3 kcal mol⁻¹, respectively) [51]. The overall catalytic process is an exothermic process with the reaction energy of -58.4 kcal mol⁻¹. The coordinated EO can facilely be substituted by molecular oxygen for the next cycle of the catalytic process, leading to a decrease in energy by -28.0 kcal mol⁻¹. Because of the exothermic process associated with the low activation energy, the conversion of the four-membered oxametallacycle intermediate (**IM4**) to ethylene oxide is a kinetically and thermodynamically favorable process. The competitive step of this process is the H-transfer within -CH₂CH₂- moiety via the TS5' transition state, leading to the formation of acetaldehyde. The geometrical structures of the TS5' and the adsorbed AA over the Ti/dG catalyst are shown in Fig. 8(f). The C-H activation takes place via a heterolytic cleavage as shown in the energetic profile (Fig. 7). The calculated barrier for this process is predicted to be 25.9 kcal mol⁻¹, which is significantly higher than that of the formation of EO from the **IM4** intermediate by 18.9 kcal mol⁻¹. Because of the high-energy demand for the 1,2-H shift transition state (TS5'), the formation of AA from the four-membered oxametallacycle intermediate (**IM4**) would be hampered.

A comparison of the results of the supported and unsupported Ti atom reveals that graphene plays a vital role in enhancing the catalytic activity of the Ti atom for this reaction. Once adsorbed, the ethylene molecule may interact with the O₂-adsorbed Ti atom and form the oxametallacycle intermediate. This reaction proceeds through a high activation barrier ($E_a = 47.6$ kcal mol⁻¹). As remarked from literature [52], the activity of the catalyst mostly depends on the binding energy of the oxametallacycle intermediate. The oxametallacycle intermediate formation process over the unsupported Ti atom is highly exothermic because of the low coordination number of the Ti atom. The process for conversion of oxametallacycle intermediate either to ethylene oxide or to acetaldehyde molecule needs to overcome a high-energy barrier (~70 kcal mol⁻¹) and thus is kinetically unfavorable. From population analysis (*cf.* Fig S5), it was found that the atomic charge of the Ti atom is changed significantly from neutral to +1.466e after the adsorption of molecular O₂. And the positive charge of the Ti atom is significantly

lower during the catalytic process to neutral again at the final step. While the atomic charge of the unsupported Ti atom changes significantly during the catalytic process, the atomic charge of supported Ti atom is almost constant. There is an electron transfer from the graphene to the absorbing species on the Ti atom, yielding a decreasing in the negatively ionic charge of the graphene below the atomic Ti metal until the formation of four-membered oxametallacycle (**IM4**). It can be concluded that the enhanced catalytic activity of Ti atom was attributed to the electron transfer from graphene to adsorbing species via the Ti atom. The Ti-decorated graphene shows a high catalytic activity and selectivity in the epoxidation of ethylene using molecular oxygen as an oxidant. Therefore, the titanium adatom decorated graphene would be a candidate catalyst for ethylene epoxidation. The current study may provide useful clues to develop graphene-based catalysts for reactions.

4. Conclusions

The catalytic performance of Ti-decorated graphene (Ti/dG) for ethylene epoxidation were revealed by means of dispersion-corrected unrestricted density functional theory (UM06-L-D3). The appearance of Ti atoms on the graphene surface is highly selective to bind with molecular oxygen (O_2) rather than other molecules such as ethylene ($C_2=$), ethylene oxide (EO) and acetaldehyde (AA). The Ti/dG can effectively facilitate the spin inversion of the adsorbed triplet O_2 , leading to the formation of peroxide species as oxidizing centers for the ethylene epoxidation. Defect graphene acts as electron acceptor from the adsorbed Ti atom. The excess of the positive charge on the supported Ti atom can considerably promote its catalytic properties and enhance activation of the adsorbed O_2 . Without the support, atomic Ti becomes an inert metal atom for these reactions.

A comparison of the activation energies indicates that the concerted route, in which the ethylene molecule directly attacks the peroxo ligand of the O_2 -adsorbed Ti/dG catalyst, is the most favorable process for the activation of O_2 and C_2H_4 . The activation barrier of the concerted mechanism is 10.9 kcal/mol which is slightly lower than the barrier of the stepwise for the formation of the five-membered cyclic intermediate (14.0 kcal/mol). After the reaction, the ethylene oxide and TiO/dG (**IM3**) are formed. The generated **IM3** acts as the initiation of next reaction cycle. The epoxidation of the second ethylene molecule by the remaining O atom follows the stepwise mechanism which consists of the formation of oxometallacycle intermediate and the regeneration of Ti sites. The epoxidation over the TiO/dG is found to be a kinetically favorable process with activation energies of 9.9 and 18.9 kcal mol⁻¹, respectively. The calculated barriers for the formation of ethylene oxide both on the Ti(η^2 - O_2)/dG and on the TiO/dG systems are significantly lower than those for aldehyde formation. The rate-determining step of reaction is the formation of ethylene oxide molecule from metallacycle intermediates.

Acknowledgements

This research was supported in part by grants from the Thailand Research Fund (Grant No. RSA5780069) and the Kasetsart University Research and Development Institute (KURDI) and the Faculty of Science, Kasetsart University (to JS.) as well as the National Science and Technology Development Agency (NANOTEC Center for Nanoscale Materials Design for Green Nanotechnology funded by the National Nanotechnology Center), the PTT group (PTT Public Company Limited, PTT Exploration & Production, PTT Global Chemical, IRPC Thailoil), the Commission on Higher Education, Ministry of Education (the “National Research University Project of Thailand (NRU)’’).

References

1. Lu X, Zhou W-J, Wu H, Liebens A, Wu P. (2016) Selective synthesis of ethylene oxide through liquid-phase epoxidation of ethylene with titanasilicate/H₂O₂ catalytic systems. *Appl Catal A* 515: 51-59. doi: 10.1016/j.apcata.2016.02.001
2. Limtrakul J, Inntam C, Truong TN (2004) Density functional theory study of the ethylene epoxidation over Ti-substituted silicalite (TS-1). *J Mol Catal A* 207(2):139-148. doi: 10.1016/S1381-1169(03)00473-4
3. Panyaburapa W, Nanok T, Limtrakul J (2007) Epoxidation reaction of unsaturated hydrocarbons with H₂O₂ over defect TS-1 investigated by ONIOM method: Formation of active sites and reaction mechanisms. *J Phys Chem C* 111(8):3433-3441. doi:10.1021/jp065544n
4. Wells DH, Delgass WN, Thomson KT (2004) Evidence of defect-promoted reactivity for epoxidation of propylene in titanasilicate (TS-1) catalysts: A DFT Study. *J Am Chem Soc* 126(9):2956-2962. doi:10.1021/ja037741v
5. Bocquet M-L, Michaelides A, Loffreda D, Sautet P, Alavi A, King DA (2003) New insights into ethene epoxidation on two Oxidized Ag(111) surfaces. *J Am Chem Soc* 125(19):5620-5621. doi:10.1021/ja0297741
6. Makino T, Okada M, Kokalj A (2014) Adsorption of C₂H₄ on stepped Cu(410) surface: A combined TPD, FTIR, and DFT study. *J Phys Chem C* 118(47):27436-27448. doi:10.1021/jp509228v
7. Joergensen KA (1989) Transition-metal-catalyzed epoxidations. *Chem Rev* 89(3):431-458. doi:10.1021/cr00093a001

8. Lee CC, Chen HT (2016) Ethylene epoxidation catalyzed by a Cu₃₈ nanoparticle: A computational study. *J Phys Chem C* 120(14):7646-7652. doi:10.1021/acs.jpcc.6b01181
9. Ozbek MO, Onal I, van Santen RA (2011) Why silver is the unique catalyst for ethylene epoxidation. *J Catal* 284(2):230-235. doi:10.1016/j.jcat.2011.08.004
10. Özbek MO, Önal I, van Santen RA (2011) Ethylene epoxidation catalyzed by silver oxide. *ChemCatChem* 3(1):150-153. doi:10.1002/cctc.201000249
11. Tebandeke E, Coman C, Guillois K, Canning G, Ataman E, Knudsen J, Wallenberg LR, Ssekaalo H, Schnadt J, Wendt OF (2014) Epoxidation of olefins with molecular oxygen as the oxidant using gold catalysts supported on polyoxometalates. *Green Chem* 16(3):1586-1593. doi:10.1039/c3gc42198h
12. Thornburg NE, Thompson AB, Notestein JM (2015) Periodic trends in highly dispersed groups IV and V supported metal oxide catalysts for alkene epoxidation with H₂O₂. *ACS Catal* 5(9):5077-5088. doi:10.1021/acscatal.5b01105
13. Yang B, Manz TA (2016) Computationally designed zirconium organometallic catalyst for direct epoxidation of alkenes without allylic H atoms: aromatic linkage eliminates formation of inert octahedral complexes. *Theor Chem Acc* 135 (1):1-19. doi:10.1007/s00214-015-1789-1
14. Kondo S, Saruhashi K, Seki K, Matsubara K, Miyaji K, Kubo T, Matsumoto K, Katsuki T (2008) A μ -oxo- μ - η^2 : η^2 -peroxo titanium complex as a reservoir of active species in asymmetric epoxidation using hydrogen peroxide. *Angew Chem Int Ed* 47(52):10195-10198. doi:10.1002/anie.200804685
15. Punniyamurthy T, Velusamy S, Iqbal J (2005) Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen. *Chem Rev* 105(6):2329-2363. doi:10.1021/cr050523v
16. Yang XF, Wang A, Qiao B, Li J, Liu J, Zhang T (2013) Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis. *Acc Chem Res* 46 (8):1740-1748. doi:10.1021/ar300361m
17. Song EH, Wen Z, Jiang Q (2011) CO Catalytic Oxidation on Copper-Embedded Graphene. *J Phys Chem C* 115 (9):3678-3683. doi: 10.1021/Jp108978c
18. Wannakao S, Nongnual T, Khongpracha P, Maihom T, Limtrakul J (2012) Reaction Mechanisms for CO Catalytic Oxidation by N₂O on Fe-Embedded Graphene. *J Phys Chem C* 116 (32):16992-16998. doi: 10.1021/jp3035192

19. Impeng S, Khongpracha P, Warakulwit C, Jansang B, Sirijaraensre J, Ehara M, Limtrakul J (2014) Direct oxidation of methane to methanol on Fe-O modified graphene. *RSC Adv* 4(24):12572-12578. doi:10.1039/c3ra47826b
20. Impeng S, Khongpracha P, Sirijaraensre J, Jansang B, Ehara M, Limtrakul J (2015) Methane activation on Fe- and FeO-embedded graphene and boron nitride sheet: role of atomic defects in catalytic activities. *RSC Adv* 5(119):97918-97927. doi:10.1039/c5ra17984j
21. Sirijaraensre J, Limtrakul J (2015) Modification of the catalytic properties of the Au₄ nanocluster for the conversion of methane-to-methanol: synergistic effects of metallic adatoms and a defective graphene support. *Phys Chem Chem Phys* 17 (15):9706-9715. doi:10.1039/c4cp05131a
22. Sirijaraensre J, Limtrakul J (2016) Hydrogenation of CO₂ to formic acid over a Cu-embedded graphene: A DFT study. *Appl Surf Sci* 364:241-248. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.12.117
23. Thivasasith A, Sirijaraensre J, Khongpracha P, Warakulwit C, Jansang B, Limtrakul J (2015) Reaction mechanism of methanol to formaldehyde over Fe- and FeO-modified graphene. *ChemPhysChem* 16(5):986-992. doi:10.1002/cphc.201402702
24. Liu X, Yang Y, Chu MM, Duan T, Meng CG, Han Y (2016) Defect stabilized gold atoms on graphene as potential catalysts for ethylene epoxidation: a first-principles investigation. *Catal Sci Tech* 6(6):1632-1641. doi:10.1039/c5cy01619c
25. Markevich AV, Baldoni M, Warner JH, Kirkland AI, Besley E (2016) Dynamic Behavior of Single Fe Atoms Embedded in Graphene. *J Phys Chem C* 120(38):21998-22003. doi:10.1021/acs.jpcc.6b06554
26. Gan Y, Sun L, Banhart F (2008) One- and two-dimensional diffusion of metal atoms in graphene. *Small* 4 (5):587-591. doi:10.1002/sml.200700929
27. Zan R, Bangert U, Ramasse Q, Novoselov KS (2011) Metal-graphene interaction studied via atomic resolution scanning transmission electron microscopy. *Nano Lett* 11(3):1087-1092. doi:10.1021/nl103980h
28. Wang H, Wang Q, Cheng Y, Li K, Yao Y, Zhang Q, Dong C, Wang P, Schwingenschlogl U, Yang W, Zhang XX (2012) Doping monolayer graphene with single atom substitutions. *Nano Lett* 12(1):141-144. doi:10.1021/nl2031629

29. Robertson AW, Montanari B, He K, Kim J, Allen CS, Wu YA, Olivier J, Neethling J, Harrison N, Kirkland AI, Warner JH (2013) Dynamics of single Fe atoms in graphene vacancies. *Nano Lett* 13(4):1468-1475. doi:10.1021/nl304495v
30. Yan H, Cheng H, Yi H, Lin Y, Yao T, Wang C, Li J, Wei S, Lu J (2015) Single-Atom Pd(1)/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene. *J Am Chem Soc* 137(33):10484-10487. doi:10.1021/jacs.5b06485
31. Sun SH, Zhang GX, Gauquelin N, Chen N, Zhou JG, Yang SL, Chen WF, Meng XB, Geng DS, Banis MN, Li RY, Ye SY, Knights S, Botton GA, Sham TK, Sun XL (2013) Single-atom Catalysis Using Pt/Graphene Achieved through Atomic Layer Deposition. *Sci Rep* 3: 1775. doi:10.1038/srep01775
32. Liu Y, Huang L, Gubbins KE, Nardelli MB (2010) Dissociation of water over Ti-decorated C₆₀. *J Chem Phys* 133(8):084510. doi: 10.1063/1.3469813
33. Pannopard P, Khongpracha P, Warakulwit C, Namuangruk S, Probst M, Limtrakul J (2012) Structures, Energetics and Reaction Mechanisms of Nitrous Oxide on Transition-Metal-Doped and -Undoped Single-Wall Carbon Nanotubes. *ChemPhysChem* 13(2):583-587. doi: 10.1002/cphc.201100662
34. Miao M, Shi H, Wang Q, Liu Y (2014) The Ti₄ cluster activates water dissociation on defective graphene. *Phys Chem Chem Phys* 16(12):5634-5639. doi:10.1039/c3cp55503h
35. Ramos-Castillo CM, Reveles JU, Cifuentes-Quintal ME, Zope RR, de Coss R (2016) Ti₄- and Ni₄-Doped Defective Graphene Nanoplatelets as Efficient Materials for Hydrogen Storage. *J Phys Chem C* 120(9):5001-5009. doi:10.1021/acs.jpcc.5b12711
36. Esrafil MD, Mohammadian-Sabet F, Nematollahi P (2016) Oxidation of CO by N₂O over Al- and Ti-doped graphene: a comparative study. *RSC Adv* 6(69):64832-64840. doi:10.1039/C6RA04326G
37. Mashoff T, Convertino D, Miseikis V, Coletti C, Piazza V, Tozzini V, Beltram F, Heun S (2015) Increasing the active surface of titanium islands on graphene by nitrogen sputtering. *Appl Phys Lett* 106(8):083901. doi:10.1063/1.4913562
38. Zhou M, Lu YH, Cai YQ, Zhang C, Feng YP (2011) Adsorption of gas molecules on transition metal embedded graphene: a search for high-performance graphene-based catalysts and gas sensors. *Nanotechnology* 22 (38):385502. doi: 10.1088/0957-4484/22/38/385502

39. Zhao Y, Truhlar DG (2007) The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Acc* 120(1-3):215-241. doi:10.1007/s00214-007-0310-x
40. Zhao Y, Truhlar DG (2008) Density functionals with broad applicability in chemistry. *Acc Chem Res* 41(2):157-167. doi:10.1021/ar700111a
41. Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H (2010) A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J Chem Phys* 132(15):154104. doi:10.1063/1.3382344
42. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr. JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark MJ, Heyd J, Brothers EN, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell AP, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam NJ, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas Ö, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ (2009) Gaussian 09. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA
43. O'Boyle NM, Tenderholt AL, Langner KM (2008) cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. *J Comput Chem*. 29 (5):839-845. doi:10.1002/jcc.20823
44. Hu J (2013) Graphene-Oxide-Stabilized Atomic Ti for H₂O₂ Activation and Propylene Epoxidation: A First-Principle Study. *J Phys Chem C* 117(31):16005-16011. doi:10.1021/jp402206c
45. Mimoun H, Sere de Roch I, Sajus L (1970) Epoxydation des Olefines Par les Complexes Peroxydiques Covalents du Molybdene-VI. *Tetrahedron* 26(1):37. doi:10.1016/0040-4020(70)85005-0
46. Sharpless KB, Townsend JM, Williams DR (1972) Mechanism of epoxidation of olefins by covalent peroxides of molybdenum(VI). *J Am Chem Soc* 94(1): 295. doi: 10.1021/ja00756a062
47. Ozbek MO, Onal I, Van Santen RA (2011) Ethylene epoxidation catalyzed by chlorine-promoted silver oxide. *J Phys Condens Matter* 23(40):404202. doi:10.1088/0953-8984/23/40/404202

48. Özbek MO, van Santen RA (2013) The Mechanism of Ethylene Epoxidation Catalysis. *Catal Lett* 143 (2):131-141. doi:10.1007/s10562-012-0957-3
49. Ma DW, Wang Q, Yan X, Zhang X, He C, Zhou D, Tang Y, Lu Z, Yang Z (2016) 3d transition metal embedded C₂N monolayers as promising single-atom catalysts: A first-principles study. *Carbon* 105:463-473. doi:10.1016/j.carbon.2016.04.059
50. Deubel DV (2001) Ethylene epoxidation with tungsten diperoxo complexes: Is relativity the origin of reactivity? *J Phys Chem A* 105 (19):4765-4772. doi:10.1021/jp0100497
51. Dinoi C, Ciclosi M, Manoury E, Maron L, Perrin L, Poli R (2010) Olefin epoxidation by H₂O₂/MeCN catalysed by cyclopentadienyloxidotungsten(VI) and molybdenum(VI) complexes: experiments and computations. *Chemistry* 16(31):9572-9584. doi:10.1002/chem.201000298
52. Nguyen NL, Gironcoli Sd, Piccinin S (2013) Ag-Cu catalysts for ethylene epoxidation: Selectivity and activity descriptors. *J Chem Phys* 138(18):184707. doi:10.1063/1.4803157

Figure captions

Fig. 1. The optimized structure and atomic NBO charge of selected atoms of the Ti-decorated graphene (Ti/dG). All distances are in Å

Fig. 2. Catalytic cycles of C₂H₄ epoxidation by O₂ as the oxidant of reaction over the Ti-decorated graphene.

Fig. 3. The minimum energetic profiles for the formation of ethylene oxide via the concerted mechanism and the formation of peroxametallacycle (**IM1**) and the CH₂CH₂O intermediate (**IM2**) via the stepwise mechanism over the Ti/dG catalyst. Energies are in kcal mol⁻¹. Activation energies are in parenthesis. Superscripts indicate the spin state of the system (1 = singlet and 3 = triplet). SC indicates the intervention of spin inversion.

Fig. 4. Optimized structures of reaction complexes for the peroxametallacycle (**IM1**) formation and the CH₂CH₂O intermediate (**IM2**) formation: (a) O₂ adsorption (O₂-ads), (b) C₂H₄/O₂ co-adsorption (C₂H₄/O₂-ads), (c) TS1 transition state, (d) **IM1** intermediate, (e) TS2 transition state, and (f) **IM2** intermediate, respectively. Distances are in Å.

Fig. 5. The minimum energetic profiles for the ethylene oxide (EO) and acetaldehyde (AA) formations from the CH₂CH₂O intermediate (**IM2**). Energies are in kcal mol⁻¹. Activation energies are in parenthesis. Superscripts indicate the spin state of the system (1 = singlet and 3 = triplet). SC indicates the intervention of spin inversion.

Fig. 6. Optimized structures of reaction complexes for ethylene oxide (EO) and acetaldehyde (AA) formations from the CH₂CH₂O intermediate (**IM2**): (a) TS3 transition state, (b) C₂H₄O/TiO/dG adsorption (EO/**IM3**), (c) TS3' transition state, (d) CH₃CHO/TiO/dG adsorption (AA/**IM3**) respectively. Distances are in Å.

Fig. 7. The minimum energetic profiles along the pathway of ethylene oxide (EO) formation and acetaldehyde (AA) formation over the TiO/dG catalyst (**IM3**). Energies are in kcal mol⁻¹. Activation energies are in parenthesis. Superscripts indicate the spin state of the system (1 = singlet and 3 = triplet). SC indicates the intervention of spin inversion.

Fig. 8. Optimized structures of reaction complexes for ethylene oxide (EO) and acetaldehyde (AA) formations over the TiO/dG catalyst (**IM3**): (a) C₂H₄/TiO-dG adsorption (C₂H₄/**IM3**), (b) TS4 transition state, (c) **IM4** intermediate, (d) TS5 transition state, (e) C₂H₄O/Ti/dG adsorption (EO/Ti/dG), (f) TS5' transition state, and (g) CH₃CHO/Ti/dG adsorption (AA/Ti/dG) respectively. Distances are in Å.

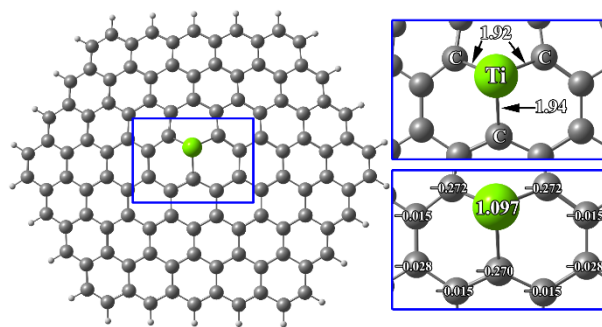


Fig. 1

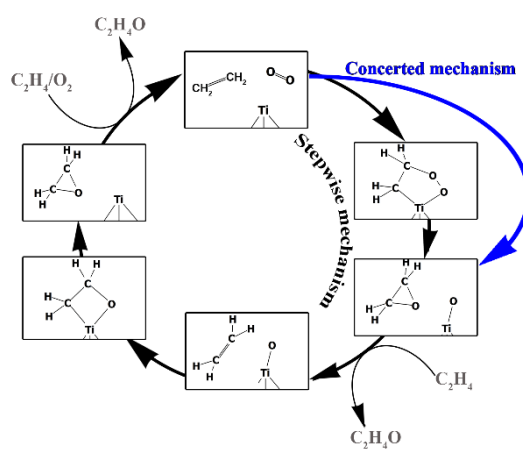


Fig. 2

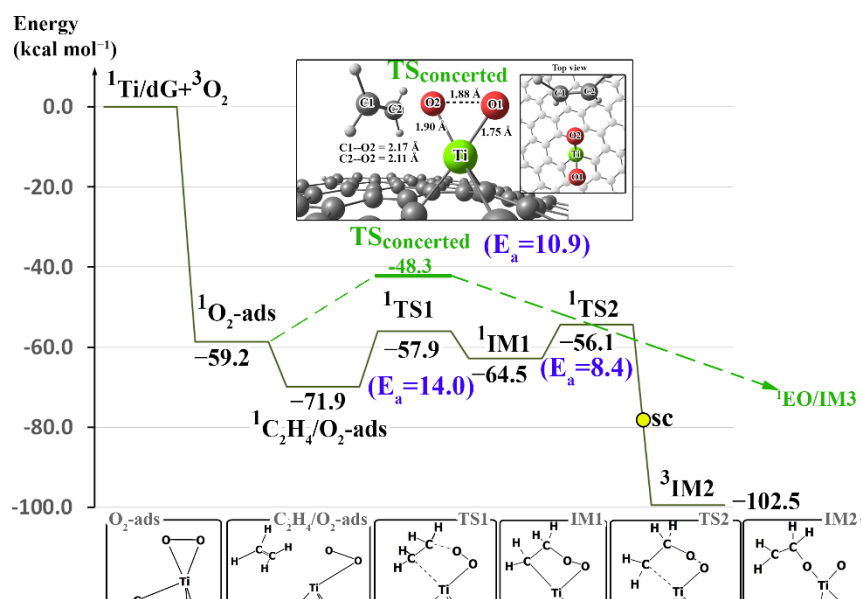


Fig. 3

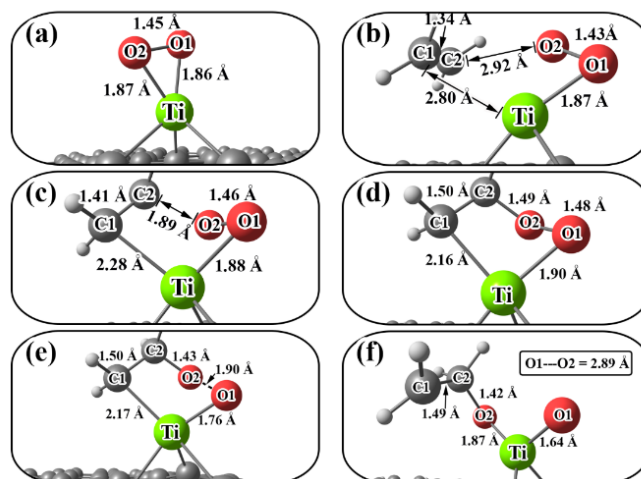


Fig. 4

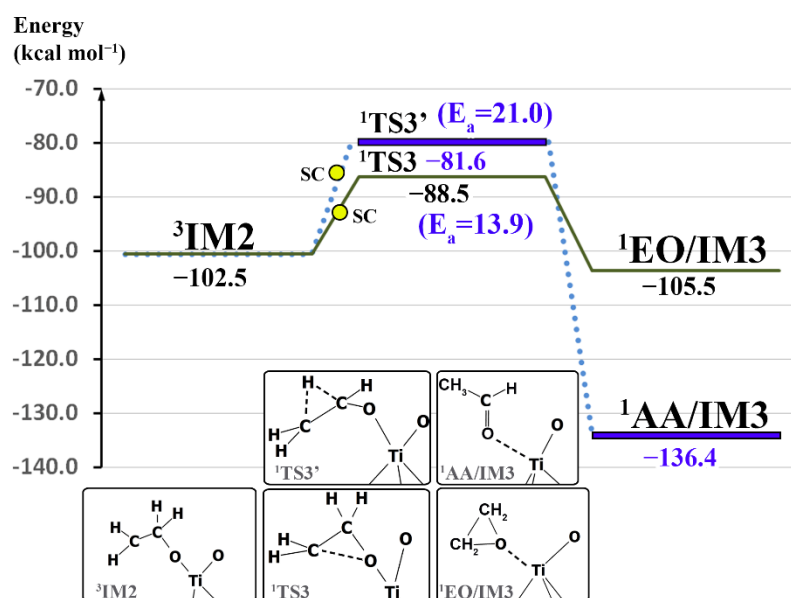


Fig. 5

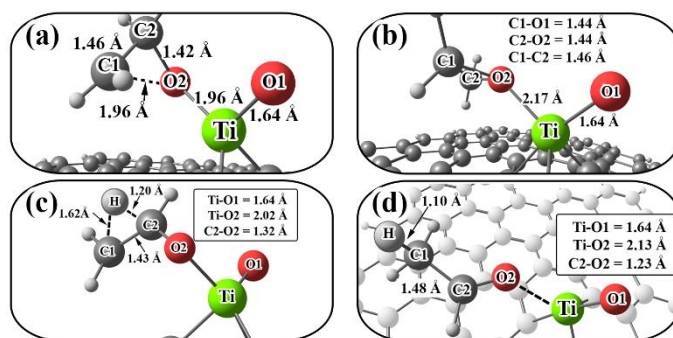


Fig. 6

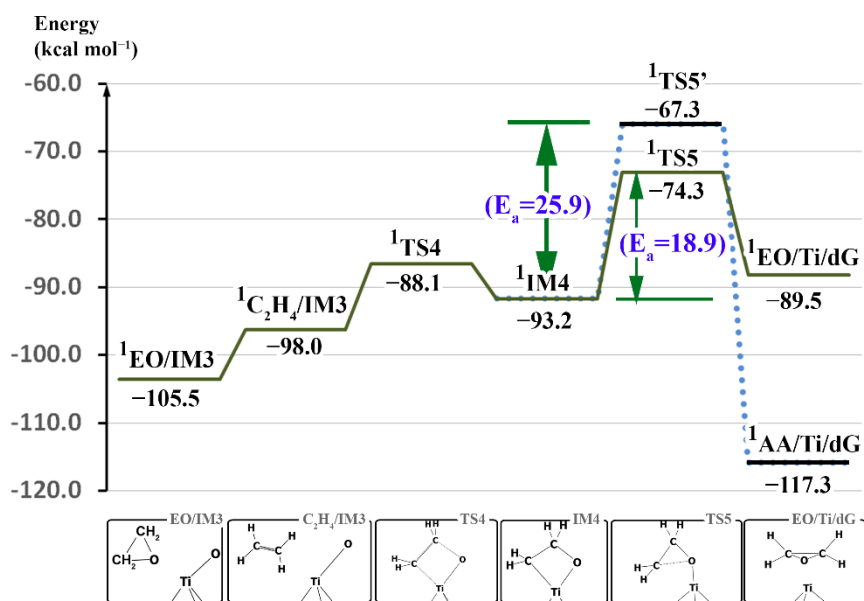


Fig. 7

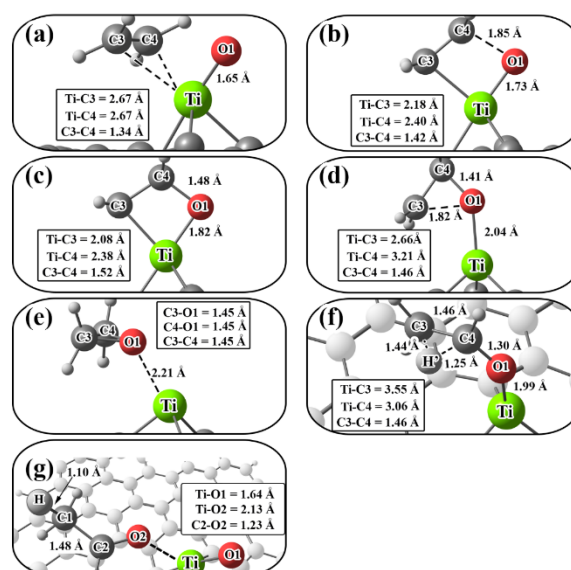


Fig. 8

Theoretical Investigation on Reaction Pathways for Ethylene Epoxidation on Ti-decorated Graphene

J. Sirijaraensre and J. Limtrakul

Supporting Information

Table S1. Relative energies of the system along the steps of the catalytic cycle for the ethylene epoxidation by molecular oxygen over the Ti-decorated graphene catalyst. The energies of the isolated subsystem in their lowest-energy spin state are taken to be zero.

Steps	Relative Energy (kcal mol ⁻¹)	
	Singlet spin-state	Triplet spin-state
<u>Cycle I</u>		
<i>Mimoun-type mechanism (Stepwise pathway)</i>		
Isolated system	0.0 ^a	15.6 ^b
O ₂ -adsorption	-59.2	-54.7
C ₂ H ₄ /O ₂ co-adsorption	-71.9	-66.7
TS1	-57.7	-53.2
IM1	-64.5	-60.2
TS2	-56.1	-50.5
IM2	-101.5	-102.5
<i>Ethylene oxide (EO) formation</i>		
TS3	-88.6	-78.6
EO/Ti(O)/dG(IM3)	-105.5	-100.0
EO + IM3 ^c	-78.1	-72.1
<i>Acetaldehyde (AA) formation</i>		
TS3'	-81.5	-75.6
AA/ IM3	-136.4	-128.9
AA + IM3	-102.9	-97.0
<i>Sharpless-type mechanism (concerted pathway)</i>		
TS_{concerted}	-48.3	-42.0

^athe complex energy is the summation of the Ti/dG on the singlet spin state and the energy of molecular oxygen on the triplet spin state.

^bthe complex energy is the summation of the Ti/dG on the triplet spin state and the energy of molecular oxygen on the triplet spin state.

^c **IM3** is the TiO deposited on the single vacancy site of graphene

Table S2. Relative energies of the system along the steps of the catalytic cycle II for the ethylene epoxidation by the generated TiO/dG catalyst.

Steps	Relative Energy (kcal mol ⁻¹)	
	Singlet spin-state	Triplet spin-state
<u>Cycle II</u>		
EO + Ti(O)/dG(IM3)	-78.1	-72.1
C ₂ H ₄ / IM3 + EO	-98.0	-91.6
TS4	-88.1	-84.7
IM4	-93.2	-91.8
<i>Ethylene oxide (EO) formation</i>		
TS5	-74.3	-61.5
EO/Ti/dG	-89.5	-74.2
EO + Ti/dG	-58.4	-42.7
<i>Acetaldehyde (AA) formation</i>		
TS5'	-67.3	-59.1
AA/Ti/dG	-117.3	-105.7
AA + Ti/dG	-83.2	-67.6

Table S3. Wiberg bond order of the important bonds along the ethylene epoxidation catalyzed by the Ti-decorated graphene + O₂(g).

Steps	Bonds					
	O1-O2	Ti-O1	Ti-O2	C1-C2	C1-O2	C2-O2
Isolated system	1.514	0.000	0.000	2.045	0.000	0.000
O ₂ -adsorption	1.001	0.992	0.969	2.045	0.000	0.000
C ₂ H ₄ /O ₂ co-adsorption	1.017	0.974	0.930	1.923	0.005	0.011
TS1	0.986	0.898	0.615	1.391	0.089	0.427
IM1	0.948	0.880	0.381	1.073	0.038	0.807
TS2	0.485	1.299	0.450	1.056	0.077	0.910
IM2	0.034	2.051	0.878	1.059	0.042	0.913
<i>Ethylene oxide (EO) formation</i>						
TS3	0.018	2.093	0.645	1.053	0.387	0.885
EO/ IM3	0.010	2.042	0.325	1.025	0.855	0.854
EO + IM3	0.000	2.086	0.000	1.022	0.928	0.928
<i>Acetaldehyde (AA) formation</i>						
TS3'	0.020	2.050	0.582	1.218	0.162	1.104
AA/ IM3	0.005	2.056	0.392	1.075	0.041	1.636
AA + IM3	0.000	2.086	0.000	1.035	0.058	1.868

Table S4. Wiberg bond order of the important bonds along the ethylene epoxidation catalyzed by the TiO-decorated graphene.

Steps	Bonds					
	Ti-O1	Ti-C3	Ti-C4	C3-C4	C3-O1	C4-O1
C ₂ H ₄ / IM3	2.001	0.155	0.152	1.895	0.007	0.007
TS4	1.467	0.603	0.144	1.329	0.057	0.500
IM4	1.050	0.835	0.099	1.030	0.039	0.847
<i>Ethylene oxide (EO) formation</i>						
TS5	0.497	0.158	0.017	1.039	0.512	0.887
EO/Ti/dG	0.279	0.017	0.018	1.027	0.850	0.853
<i>Acetaldehyde (AA) formation</i>						
TS5'	0.460	0.210	0.062	1.102	0.147	1.257
AA/Ti/dG	0.400	0.010	0.035	1.084	0.048	1.583

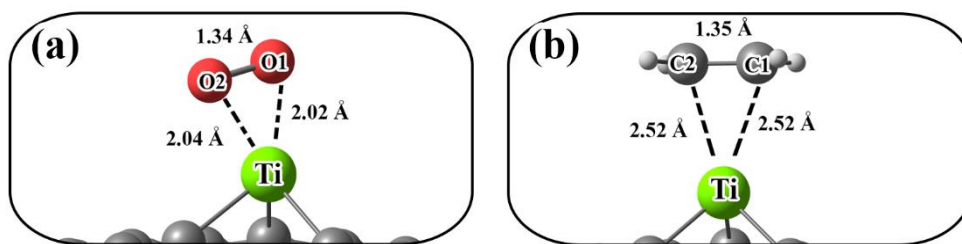


Fig. S1. Optimized structures on the Ti/dG catalyst: (a) O_2 adsorption complex (triplet) and (b) C_2H_4 adsorption complex (singlet).

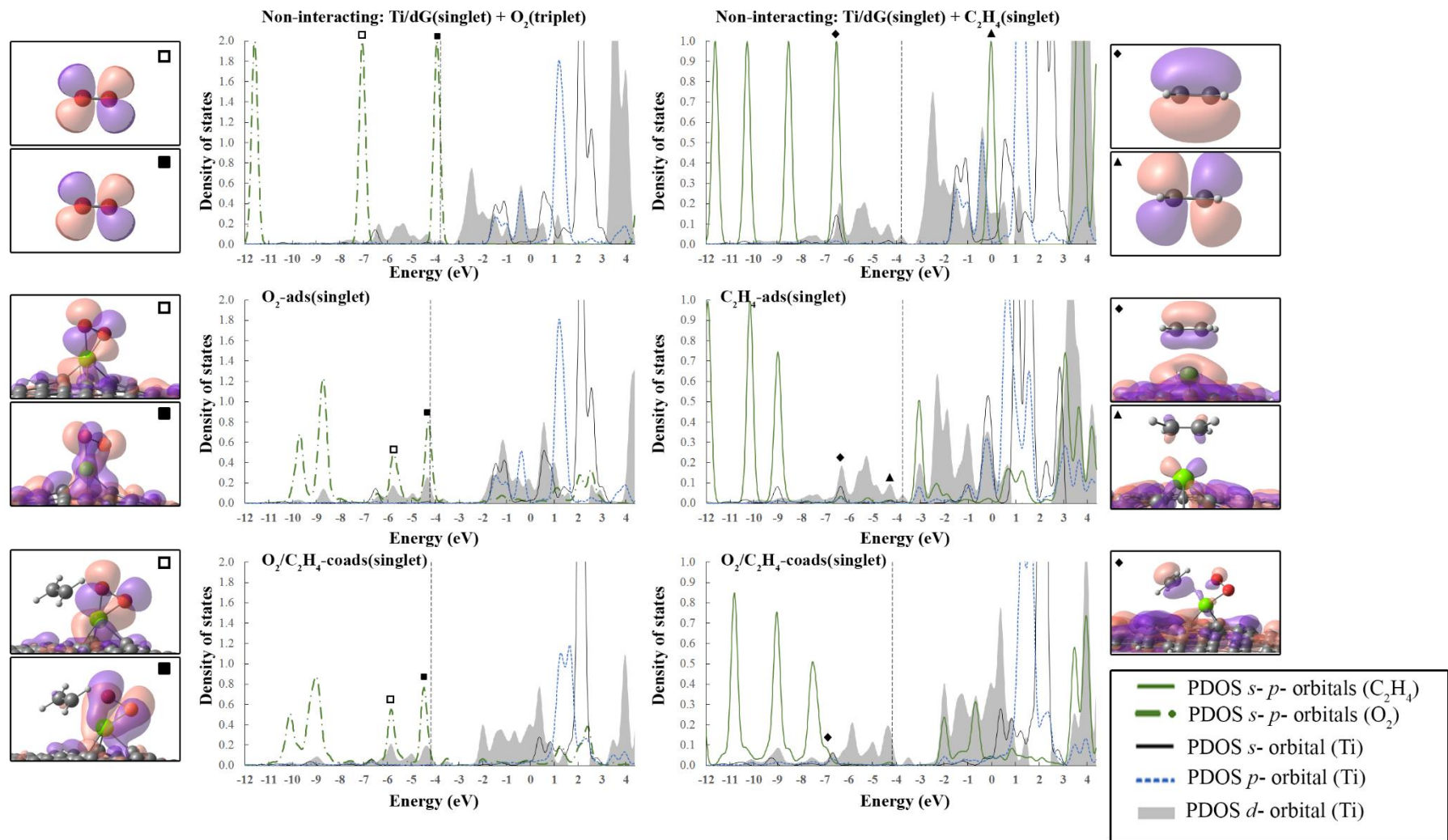
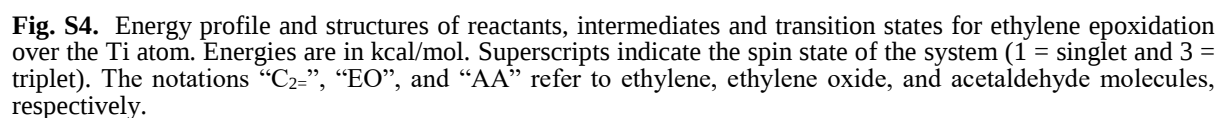
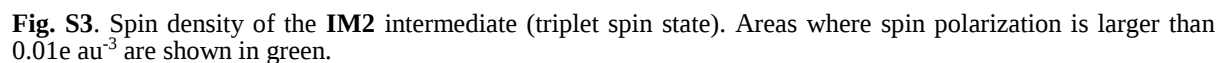


Fig. S2. Plots of the density of states projected on *sp*-orbitals of O₂ molecule, *sp*-orbitals of C₂H₄ molecule and *s*-, *p*-, *d*- orbitals of Ti atom in the non-interacting systems, monomolecular adsorption complexes, and bimolecular adsorption complex. Dashed line denotes the position of the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the isolated Ti/dG (non-interacting systems) and complexes (O₂ adsorption, C₂H₄ adsorption, and O₂/C₂H₄ co-adsorption, respectively)



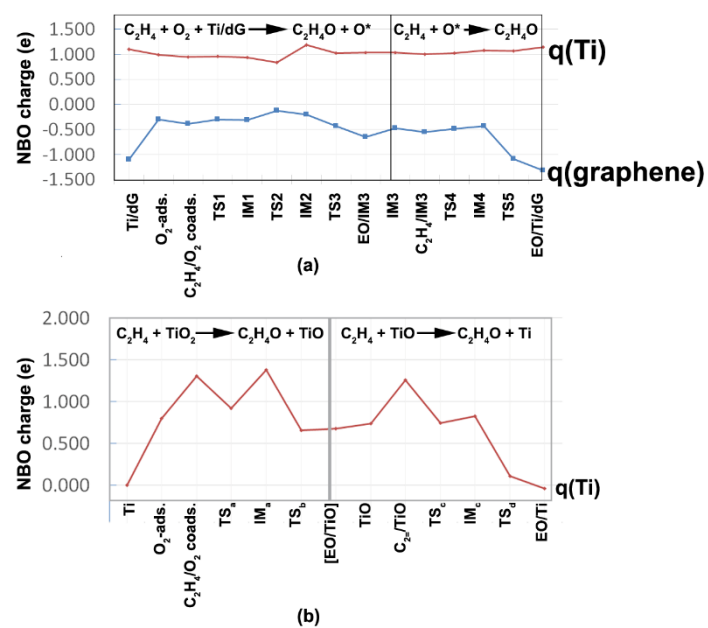


Fig. S5. (a) The evolution of Ti atomic charge (red line) and net charge of graphene moiety during the ethylene epoxidation over the Ti-decorated graphene catalyst. (b) The evolution of atomic charge of Ti atom during the ethylene epoxidation over the naked Ti atom.