

分子氧在 Co_n 小团簇吸附的密度泛函研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.06.008

颀雨佳¹ 袁 佩²

刘 叶¹ 朱裔荣¹

1. 湖南工业大学

材料与先进制造学院

湖南 株洲 412007

2. 湘潭大学

化工学院

湖南 湘潭 411105

摘 要: 采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 Dmol³ 程序广义梯度近似 PBE 泛函, 系统研究了 Co_n ($n=1\sim5$) 团簇及其对分子氧 (O_2) (垂直和平行) 吸附后的 Co_nO_2 团簇几何结构、稳定性和电子性质。结果表明: Co_n 团簇的结合能随团簇数目的增加而增大, 变化趋势趋于平缓, 稳定性增强; 分子氧在 Co_n 团簇顶位、桥位、空位的吸附稳定性、Co—O 键长、O—O 键长、分子氧的电荷转移都随团簇数目增大呈现规律性变化, 说明分子氧被活化; Co_n 团簇和分子氧之间的电荷转移越多, 相互作用越强, 吸附能和结合能也越大; 分子氧垂直吸附型 Co_2O_2 B 团簇的吸附能和结合能最强, 分别是 -6.744 eV 和 4.611 eV, 分子氧所得电荷最强为 -1.130 e。

关键词: Co_n 团簇; Co_nO_2 团簇; 密度泛函理论; 吸附; 电子性质

中图分类号: O647.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2021)06-0056-06

引文格式: 颀雨佳, 袁 佩, 刘 叶, 等. 分子氧在 Co_n 小团簇吸附的密度泛函研究 [J]. 包装学报, 2021, 13(6): 56-61.

1 研究背景

环己烷中 C—H 键的键能较强 ($376.81\sim418.68$ kJ/mol), 在化学反应中难氧化, 且产物 KA 油 (环己醇和环己酮) 选择性差, 在有氧体系中易于过度氧化生成酸或酯。目前, 工业上常采用钴盐或锰盐体系对环己烷进行催化反应, 但此类反应转化率较低且存在后续催化剂较难分离回收等环保问题^[1]。

在解决环己烷催化反应难题时, 分子氧和金属钴之间的活性及稳定性是表面氧化、表面腐蚀及多相催化过程中至关重要的影响因素^[2]。目前, 国内外研究主要集中于 Co 体系对环己烷催化的机理研究。Zhang P. 等^[3] 选用钴基尖晶石纳米晶作为催化剂 (LP@ZIF-67), 在 O_2 压力为 2.0 MPa 时, 得到催化环己烷的转化率为 17.2% , KA 油的选择性为

95.3% 。Shen H. M. 等^[1] 采用卟啉铜协同卟啉钴催化环己烷, KA 油的选择性从 88.6% 提高到 97.2% , 转化率从 3.88% 提高到 4.41% 。Hao F. 等^[4] 采用 N 掺杂石墨烯负载的钴催化剂 (Co-N-rGO) 催化环己烷, 得到环己烷转化率为 8.85% , KA 油选择性为 85.73% 。N. Shahzad 等^[5] 采用 VASP 软件进行模拟计算, 发现 Co 团簇的吸附对团簇尺寸和表面结构非常敏感, 且团簇在原始石墨烯表面的成核比缺陷石墨烯表面的成核更有利。K. García-Díez 等^[6] 采用 Dacapo 软件进行理论计算, 结果表明 H_2 在 Co_6 和 Co_{13} 团簇的吸附和解离表现出相似的特征, 但 Co_6 团簇理想储氢量达到 8.4% 。Li T. T. 等^[7] 采用 VASP 软件进行模拟计算, 结果表明 O_2 和 CO 分子在最高对称性的 Cu_{12}Ni 团簇上的吸附比在 Cu_{13} 和 Ni_{13} 团簇上更适合 CO 氧化。

收稿日期: 2021-09-22

基金项目: 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (17C0459, 18B298)

作者简介: 颀雨佳 (1984-), 男, 甘肃武山人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事材料催化和模拟研究,

E-mail: waixieyujia@163.com

依据绿色化学反应原理, 直接利用 O_2 将分子氧或原子氧插入烷烃中的 $\text{C}-\text{H}$ 键或 $\text{C}-\text{C}$ 键中, 活化的分子氧进一步高效活化环己烷, 氧化生成中间体(环己基过氧化氢), 进一步生成 KA 油。这不仅有利于反应以最短路径生成相应的重要含氧化合物^[8-9], 而且具有原子经济性高的特点。因此, 本研究通过密度泛函计算钴团簇活化分子氧的最优结构, 系统研究 Co_n ($n=1\sim5$) 团簇和 Co_n 团簇对分子氧垂直($\text{V}(\perp)$)和平行($\text{P}(\parallel)$)吸附的几何结构(Co_nO_2)、稳定性和电子性质, 并对相关能量体系进行计算, 计算模拟结果可为吸附、防腐蚀和催化应用(CO 氧化、环己烷和烷烃氧化)实验研究提供理论指导, 对无碳、可持续的替代能源技术具有重要意义。

2 计算方法

采用 Dmol³ 程序包进行密度泛函理论计算。所有结果均由广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函得到。在几何优化中, 所有的 Co_n 团簇结构都是保持弛豫, 对称性不限制、自旋限制, 计算过程中核处理采用全电子方式, 基组为双数极化(double-numerial basis, DNP)。精度选择 fine, 能量和位移分别设置为 1×10^{-5} Ha 和 0.005 \AA , 直到收敛。为了验证所选方法和参数的可靠性, 在该条件计算 O_2 的键长为 1.227 \AA , 与实验值 1.207 \AA ^[2] 相比误差较小, 由此表明该方法和参数的可靠性。

通过文献调研并对 Co_n ($n=1\sim5$) 团簇结构进行优化, 获得具有最低能量的结构。优化的 Co_n 团簇顶位(top, T)、桥位(bridge, B)、空位(hole, H)的位置如图 1 所示。

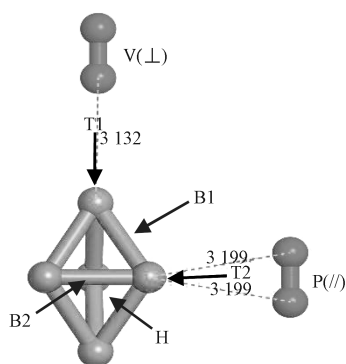


图 1 分子氧在团簇上的吸附结构

Fig. 1 Adsorption structure of molecular oxygen on clusters

分子氧预置方式有: 垂直活性位点($\text{V}(\perp)$)和平行活性位点($\text{P}(\parallel)$)。在初始垂直距离大于 3 \AA 的位置预置分子氧, 在相同的条件下进行结构优化, 对优化后结构进行频率计算无虚频, 以确保结构是最低能量的稳定结构^[10], 之后进行性质的计算。

团簇 Co_n ($n=1\sim5$) 的结合能定义:

$$E_b(\text{Co}_n) = [nE(\text{Co}) - E(\text{Co}_n)]/n. \quad (1)$$

其中: $E(\text{Co})$ 、 $E(\text{Co}_n)$ 分别为 Co 、 Co_n 的能量; $E_b(\text{Co}_n)$ 为结合后的总能量。结合能越大, 结构越稳定。

团簇 Co_nO_2 ($n=1\sim5$) 的结合能定义:

$$E_b(\text{Co}_n\text{O}_2) = [nE(\text{Co}) + 2E(\text{O}) - E(\text{Co}_n\text{O}_2)]/(n+2). \quad (2)$$

其中: $E(\text{Co})$ 、 $E(\text{O})$ 和 $E(\text{Co}_n\text{O}_2)$ 分别为 Co 、 O 和 Co_nO_2 的能量; $E_b(\text{Co}_n\text{O}_2)$ 为结合后的总能量。结合能越大, 结构越稳定。

分子氧(O_2) 在团簇上的吸附能定义:

$$E_a = E(\text{Co}_n\text{O}_2) - E(\text{Co}_n) - E(\text{O}_2). \quad (3)$$

其中: $E(\text{Co}_n\text{O}_2)$ 为吸附分子氧后的总能量; $E(\text{O}_2)$ 为 O_2 的能量。吸附能 E_a 为负值, 表示吸附放热, 绝对值越大, 吸附越强。

3 结果与讨论

3.1 Co_n ($n=1\sim5$) 团簇的稳定几何结构

图 2 是经过优化后的 Co_n ($n=1\sim5$) 团簇的几何结构图。

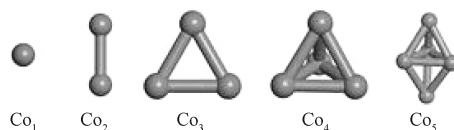


图 2 Co_n 团簇优化后的几何结构

Fig. 2 The optimized geometries of Co_n clusters

能量最高的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)可提供电子成键, 而能量最低的最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)可接受更多的电子, 带隙能(Gap)是 LUMO 与 HOMO 的差值, 较大的带隙能意味着较高的动力学稳定性和较低的化学反应活性^[11]。带隙能反映电子被激发的难易程度和所需能量大小, 其值越大, 表示该分子越难以激发, 活性越差。 Co_n ($n=1\sim5$) 团簇的结合能(按式(1)计算)和带隙能如表 1 所示。 Co_n ($n=2\sim5$) 团簇的结合能随团簇数目的增加而增大, 变化趋势趋于

平缓,表明团簇的稳定性随团簇尺寸的增加逐渐增强。随原子数目的增加, Co_n 团簇的 Gap 整体变小,说明动力学上参与化学反应的活性显著增强。在 $n = 2 \sim 4$ 的条件下,可以观察到团簇的奇偶振荡效应^[12]。

表 1 Co_n ($n=1 \sim 5$) 团簇的结合能和带隙能

Table 1 Binding energies and gap energies of

	Co_n ($n=1 \sim 5$) clusters					eV
cluster	Co_1	Co_2	Co_3	Co_4	Co_5	
E_b	0	1.802	2.362	2.723	3.033	
Gap	5.875	1.224	0.143	0.355	0.308	

3.2 Co_nO_2 ($n=1 \sim 5$) 团簇的稳定性分析

研究 Co_n 团簇吸附分子氧后的电荷转移和化学活性,需考察分子氧在 Co_n 团簇上不同的吸附位点:顶位、桥位和空位的吸附。初始分子氧预置的吸附方式有:垂直吸附 ($V(\perp)$) 和平行吸附 ($P(\parallel)$)。垂直和平行吸附优化后的构型如图 3 所示。

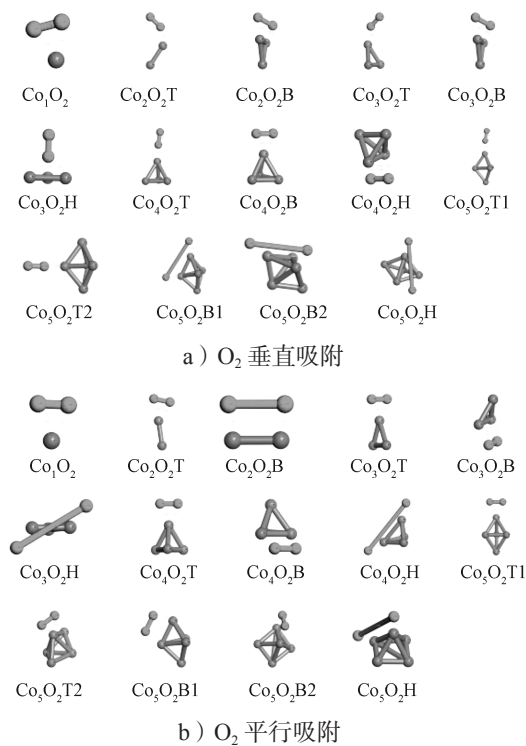


图 3 优化所得 Co_nO_2 团簇几何结构

Fig. 3 The optimized geometries of Co_nO_2 clusters

对比图 3a 中 Co_nO_2 团簇几何结构可以发现,初始分子氧垂直活性位点的结构经过几何优化后,除了 $\text{Co}_3\text{O}_2\text{H}$ 和 $\text{Co}_5\text{O}_2\text{T2}$ 团簇基本保持分子氧垂直活性位点外,其余结构都有明显偏移。 $\text{Co}_5\text{O}_2\text{H}$ 团簇中 Co_5 团簇结构由三角双锥转变成了四角锥; $\text{Co}_2\text{O}_2\text{B}$ 、 $\text{Co}_5\text{O}_2\text{B1}$ 、 $\text{Co}_5\text{O}_2\text{B2}$ 和 $\text{Co}_5\text{O}_2\text{H}$ 团簇中分子氧的键长

显著伸展。图 3b 中初始分子氧平行活性位点的结构经过几何优化后,整体上依然保持平行活性位点的构型。 $\text{Co}_4\text{O}_2\text{H}$ 团簇中 Co_4 团簇有些变形; $\text{Co}_5\text{O}_2\text{B2}$ 和 $\text{Co}_5\text{O}_2\text{H}$ 团簇中 Co_5 团簇也由三角双锥转变成了四角锥; $\text{Co}_2\text{O}_2\text{B}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_2\text{H}$ 、 $\text{Co}_4\text{O}_2\text{H}$ 和 $\text{Co}_5\text{O}_2\text{H}$ 团簇中的分子氧键长也显著伸展。

分子氧在 Co_n 团簇不同位置垂直和平行吸附后,根据式 (3) 和式 (2) 计算所得 Co_nO_2 团簇的吸附能和结合能如图 4 所示。

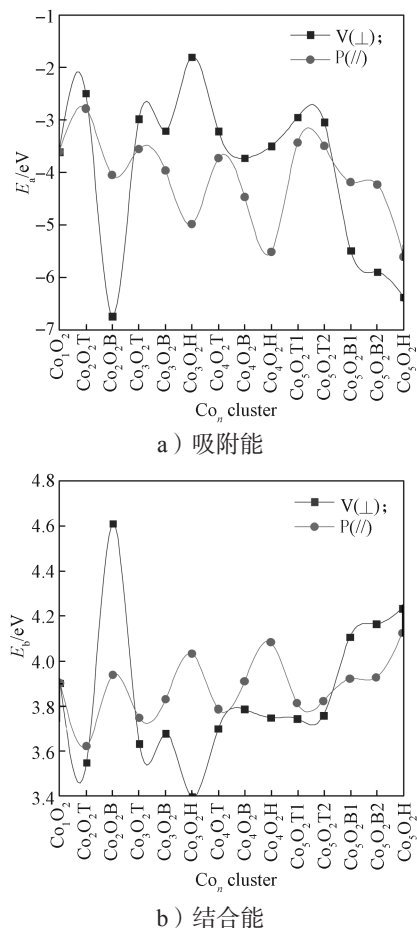


图 4 Co_nO_2 团簇的吸附能与结合能

Fig. 4 Adsorption energy and binding energy of Co_nO_2 clusters

由图 4 可知,优化后的吸附能和结合能变化趋势一致,分子氧垂直吸附的吸附能和结合能最强是 $\text{Co}_2\text{O}_2\text{B}$ 团簇,分别是 -6.744 eV 和 4.611 eV ;最弱的是 $\text{Co}_3\text{O}_2\text{H}$ 团簇,分别是 -1.806 eV 和 3.398 eV 。分子氧垂直吸附型 $\text{Co}_2\text{O}_2\text{B}$ 、 $\text{Co}_5\text{O}_2\text{B1}$ 、 $\text{Co}_5\text{O}_2\text{B2}$ 和 $\text{Co}_5\text{O}_2\text{H}$ 团簇的吸附能和结合能都比同类型平行吸附的要大,而其余结构则相反。分子氧平行吸附的团簇中,同数目不同位置的吸附能和结合能由大到小依次

是: $E_{\text{空位}} > E_{\text{桥位}} > E_{\text{顶位}}$ 。负值表明吸附放热, 绝对值越大, 吸附越强; 结合能越大, 说明分子氧吸附后的结构越稳定。对比相应优化的几何结构, 分子氧键长没有明显伸长。

Co_nO_2 团簇中 $\text{Co}-\text{O}$ 最短键长随团簇的变化如图 5 所示。由 $\text{Co}-\text{O}$ 的最短键长与 Co_nO_2 团簇数目和位置的关系表明, 键长 (d) 介于 $1.600 \sim 1.988 \text{ \AA}$ 之间, $\text{Co}-\text{O}$ 的键长都显著比初始设定距离 (3 \AA) 要小。在分子氧垂直吸附构型的团簇中, $n \leq 4$ 时同数目不同位置的 $\text{Co}-\text{O}$ 最短键长由大到小依次是: $d_{\text{空位}} > d_{\text{桥位}} > d_{\text{顶位}}$; 而 $n=5$ 时, 顶位上的键长大于桥位、空位的。在分子氧平行吸附构型的团簇中, 同数目不同位置的 $\text{Co}-\text{O}$ 最短键长由大到小依次是: $d_{\text{顶位}} > d_{\text{桥位}} > d_{\text{空位}}$ 。

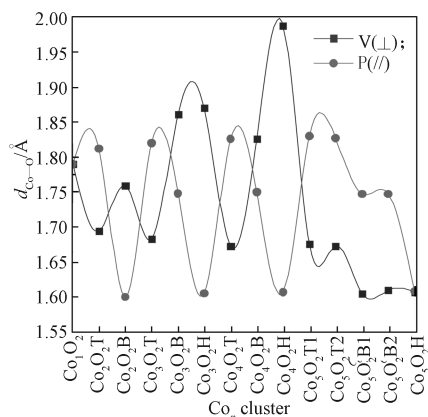


图 5 Co_nO_2 团簇上 $\text{Co}-\text{O}$ 的键长

Fig. 5 Bond length of $\text{Co}-\text{O}$ on Co_nO_2 clusters

Co_nO_2 团簇中 $\text{O}-\text{O}$ 键长随团簇数目和位置的变化如图 6 所示。

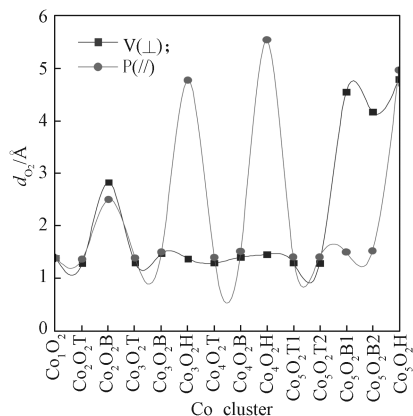


图 6 Co_nO_2 团簇上 $\text{O}-\text{O}$ 的键长

Fig. 6 Bond length of $\text{O}-\text{O}$ on Co_nO_2 clusters

由图 6 可知, 初始 O_2 垂直构型的 $\text{Co}_2\text{O}_2\text{B}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_2\text{B1}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_2\text{B2}$ 、 $\text{Co}_5\text{O}_2\text{H}$ 和平行构型的 $\text{Co}_2\text{O}_2\text{B}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_2\text{H}$ 、 $\text{Co}_4\text{O}_2\text{H}$ 、 $\text{Co}_5\text{O}_2\text{H}$ 团簇, $\text{O}-\text{O}$ 键长介于 $2.498 \sim 5.543 \text{ \AA}$, 偏向于裂解; 其余结构中的 $\text{O}-\text{O}$ 键长主要介于 $1.282 \sim 1.518 \text{ \AA}$, 但都比自由态 O_2 的 $\text{O}-\text{O}$ 键长 (1.227 \AA) 要长。在几何结构上, Co_nO_2 团簇中的 $\text{Co}-\text{O}$ 的键长都显著比初始设定距离 (3 \AA) 要小, 介于 $1.600 \sim 1.988 \text{ \AA}$ 之间, 进一步表明了 Co_n 团簇对分子氧的活化作用。

3.3 Co_nO_2 ($n=1\sim5$) 团簇的电子性质分析

团簇的稳定性和反应活性与电子结构密切相关。由于原子氧 (O) 的电负性远大于原子钴 (Co) 的, 故分子氧的得电子能力较强。因此团簇结构吸附分子氧之后, Co_nO_2 团簇中分子氧因得电子而带负电, 分子氧中的原子氧所得的电荷, 随着原子氧与同一原子钴距离的增长而增大; 金属团簇因失电子而带正电。电荷转移进一步表明团簇活化了分子氧^[13]。

采用 Mulliken 电荷分析团簇和分子氧之间的电荷转移, 两者间电荷变化情况如图 7 所示。由图 7 可知, 相同数目 n 、不同位置上 O_2 得电子的能力由强到弱依次是: 空位、桥位、顶位; $\text{O}-\text{O}$ 键长变化小的得电荷介于 $-0.281 \sim -0.611 \text{ e}$; $\text{O}-\text{O}$ 键长变化大的得电荷介于 $-0.814 \sim -1.130 \text{ e}$ 。这是由于 Co_n 团簇电子向分子氧反键 π 轨道的转移, 导致电荷在两个 O 上分布不均和 $\text{Co}-\text{O}$ 键不相等, $\text{O}-\text{O}$ 键强度削弱而伸长。 Co_n 团簇和分子氧之间的电荷转移越多, 相互作用越强, 吸附能和结合能也越大。

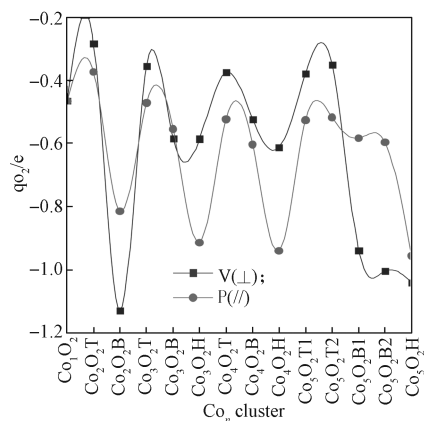


图 7 Co_nO_2 团簇上的 O_2 电荷分析

Fig. 7 Charge analysis for O_2 on Co_nO_2 clusters

Co_nO_2 团簇的带隙能如图 8 所示。由图 8 可以看出, Co_nO_2 团簇的 Gap 变化规律性不强, Gap 值介于

0.031~0.535 eV; 这主要是因为 O_2 吸附到 Co_n 团簇后的带隙能不仅与分子氧的吸附方式有关, 而且与吸附的位置有关, 协同作用的结果直接影响吸附后团簇的化学活性。分子氧为强电子接受体, 根据吸附后得电荷的情况, 主要提供 LUMO 轨道, 接受 Co_n 团簇 HOMO 轨道上的电子, 吸附的强弱与轨道的电子云密度高低直接相关。

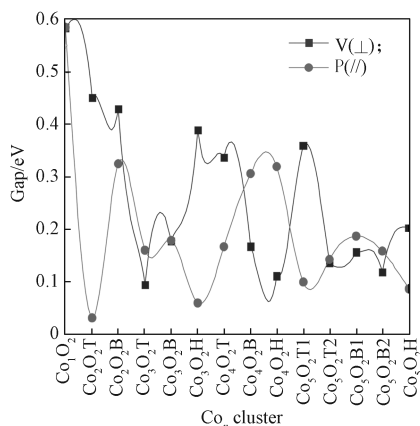


图 8 $Co_n O_2$ 团簇的带隙能

Fig. 8 Gap energies of $Co_n O_2$ clusters

4 结论

采用密度泛函理论系统研究 Co_n 团簇对分子氧垂直和平行吸附的几何结构 ($Co_n O_2$)、稳定性和电子性质的影响, 并对相关能量体系进行计算, 得出的主要结论如下。

1) 从吸附能和结合能可看出, 分子氧垂直吸附的吸附能和结合能最强的是 $Co_2 O_2$ B 团簇, 分别是 -6.744 eV 和 4.611 eV; 最弱的是 $Co_3 O_2$ H 团簇, 分别是 -1.806 eV 和 3.398 eV。

2) $Co_n O_2$ 团簇中部分 O—O 键长介于 2.498 ~ 5.543 Å, 偏向于裂解; 其余的 O—O 键长主要介于 1.282 ~ 1.518 Å, 总体上 O_2 键长变化都比自由态 O_2 的 O—O 键长 (1.227 Å) 要长, 净增长为 0.055 ~ 4.316 Å。 Co_n 团簇向分子氧反键 π 轨道转移电子, 导致电荷在两个 O 上分布不均和 Co—O 键不相等, O—O 键强度削弱而伸长。

3) 在 Mulliken 电荷转移上, $Co_n O_2$ 团簇中分子氧得电子带负电, 金属团簇失电子带正电, O—O 键长变化小的得电荷介于 -0.281 ~ -0.611 e; O—O 键长变化大的得电荷介于 -0.814 ~ -1.130 e。键长和电荷转移进一步表明 Co_n 团簇活化分子氧。

参考文献:

- [1] SHEN H M, WANG X, NING L, et al. Efficient Oxidation of Cycloalkanes with Simultaneously Increased Conversion and Selectivity Using O_2 Catalyzed by Metalloporphyrins and Boosted by $Zn(AcO)_2$: A Practical Strategy to Inhibit the Formation of Aliphatic Diacids[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 609: 117904.
- [2] 张冬, 程延海, 冯世哲, 等. 溶氧水在 Fe(001) 表面吸附的第一性原理研究[J]. *河北科技大学学报*, 2018, 39(1): 24-34.
ZHANG Dong, CHENG Yanhai, FENG Shizhe, et al. First Principles Study of Dissolved Oxygen Water Adsorption on Fe(001) Surfaces[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2018, 39(1): 24-34.
- [3] ZHANG P, WANG J, JIA Y, et al. Encapsulating Spinel Nanocrystals in Laponite Cages and Applications in Molecular Oxidation of Cyclohexane[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 181: 105226.
- [4] HAO F, SUN Y, WANG Y D, et al. Nitrogen-Doped Graphene Loaded Non-Noble Co Catalysts for Liquid-Phase Cyclohexane Oxidation with Molecular Oxygen[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38(8): 1608-1616.
- [5] SHAHZAD N, REN J, KIM C K. DFT Study on the Interaction of Subnanometer Cobalt Clusters with Pristine/Defective Graphene[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2019, 40(5): 446-452.
- [6] GARCÍA-DÍEZ K, FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ J, ALONSO J A, et al. Theoretical Study of the Adsorption of Hydrogen on Cobalt Clusters[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(32): 21163-21176.
- [7] LI T T, HE C, ZHANG W X, et al. Enhanced Catalytic CO Oxidation by $Cu_{13-m}Ni_m$ ($m = 0, 1, 13$) Clusters at Ambient Temperatures with more Active Sites and Distinct Mechanistic Pathways[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 39-46.
- [8] SHETGAONKAR S S, SALKAR A V, MORAJKAR P P. Advances in Electrochemical and Catalytic Performance of Nanostructured $FeCo_2O_4$ and Its Composites[J]. *Chemistry: An Asian Journal*, 2021, 16(19): 2871-2895.
- [9] WU Q F, ZHAO Y H, YU J, et al. Controlled Growth of Hierarchical $FeCo_2O_4$ Ultrathin Nanosheets and Co_3O_4 Nanowires on Nickel Foam for Supercapacitors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(60): 31780-31789.

- [10] YOOSEFIAN M, ETMINAN N. Leucine/Pd-Loaded (5, 5) Single-Walled Carbon Nanotube Matrix as a Novel Nanobiosensors for in Silico Detection of Protein[J]. *Amino Acids*, 2018, 50(6): 653–661.
- [11] BENAIDA M, AIADI K E, MAHTOUT S, et al. Growth Behavior and Electronic Properties of Ge_{n+1} and AsGe_n ($n=1\sim 20$) Clusters: A DFT Study[J]. *Journal of Semiconductors*, 2019, 40(3): 032101.
- [12] FERNÁNDEZ E M, BALBÁS L C. Study of Odd-Even Effects in Physisorption and Chemisorption of Ar, N_2 , O_2 and NO on Open Shell Ag_{11-13}^+ Clusters by Means of Self-Consistent Van Der Waals Density Functional Calculations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(45): 25158–25174.
- [13] SCHEERDER J E, LIU S L, ZHARINOV V S, et al. Electronic Detection of Oxygen Adsorption and Size-Specific Doping of Few-Atom Gold Clusters on Graphene[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(24): 1801274.

(责任编辑: 李玉华)

Density Functional Study of Molecular Oxygen Adsorbed on Co_n Small Clusters

XIE Yujia¹, YUAN Pei², LIU Ye¹, ZHU Yirong¹

(1. College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan Hunan 411105, China)

Abstract: The geometry, stability, and electronic properties of Co_n ($n=1\sim 5$) clusters and Co_nO_2 clusters are calculated by density functional theory (DFT) with Dmol³ program by using the generalized gradient approximation PBE functionals. Co_nO_2 clusters are constituted by adsorption of Co_n ($n=1\sim 5$) clusters and molecular oxygen (O_2) (vertical and parallel method). The results verify that the binding energy of Co_n clusters increases with the increase in the number of clusters, and the changing trend tends to be gentle with increasing stability. The adsorption stability, Co—O bond length, O—O bond length, and charge transfer of molecular oxygen at the top site, bridge site, and hole site of the Co_n clusters show regular changes, indicating that molecular oxygen is activated. The more charge transfer from Co_n cluster to molecular oxygen, the stronger interaction and the bigger adsorption and binding energy. The adsorption energy and binding energy of the Co_2O_2 B clusters with molecular oxygen vertical adsorption type are the strongest, which are -6.744 eV and 4.611 eV, respectively, and the obtained charge of molecular oxygen is -1.130 e.

Keywords: Co_n cluster; Co_nO_2 cluster; density functional theory; adsorption; electronic property