

# 小团簇 $\text{Co}_n$ ( $n=1\sim 7$ ) 吸附 O, CO, $\text{CO}_2$ 的密度泛函研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.01.004

颀雨佳<sup>1</sup> 袁佩<sup>2</sup>  
朱裔荣<sup>1</sup> 李娜<sup>1</sup>  
刘叶<sup>1</sup>

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:** 利用密度泛函理论 (DFT), 研究了吸附物 (A: O、CO 和  $\text{CO}_2$ ) 在小团簇  $\text{Co}_n$  ( $n=1\sim 7$ ) 上的吸附行为, 即团簇  $\text{Co}_n\text{A}$  的几何结构、稳定特性和电子性质。结果表明: 团簇  $\text{Co}_n\text{O}$  吸附位点的构型保持不变; 团簇  $\text{Co}_n\text{CO}$  吸附位点除 7B1 转变为 7T2 构型之外, 其余都与初始结构一致; 团簇  $\text{Co}_n\text{CO}_2$  随吸附位点 (顶位、桥位和空位) 结构的不同显著变化。团簇  $\text{Co}_n\text{A}$  的吸附能由大到小依次为:  $\text{Co}_n\text{O}$ 、 $\text{Co}_n\text{CO}$ 、 $\text{Co}_n\text{CO}_2$ , 而能隙的变化规律不强, 团簇  $\text{Co}_n\text{A}$  的吸附稳定性、Co 和 O (C) 间距离、C—O 键长、电荷转移都呈现规律性变化, 说明吸附物被活化。团簇  $\text{Co}_2$  对 CO 的氧化机制研究中, 路径 b 仅需越过 0.436 eV 的能垒, 而路径 a 需要 1.686 eV, 表明路径 b 更有利, 团簇  $\text{Co}_2\text{OT}$  有望成为良好的 CO 氧化催化剂。

**关键词:**  $\text{Co}_n\text{A}$  团簇; DFT; 吸附; 电子性质; CO 氧化

**中图分类号:** O647.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2023)01-0027-09

**引文格式:** 颀雨佳, 袁佩, 朱裔荣, 等. 小团簇  $\text{Co}_n$  ( $n=1\sim 7$ ) 吸附 O, CO,  $\text{CO}_2$  的密度泛函研究 [J]. 包装学报, 2023, 15(1): 27-35.

## 1 研究背景

随着全球经济和社会的快速发展, 由传统交通和工业燃料的产物如一氧化碳 (CO)<sup>[1-2]</sup> 及二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ ) 导致的全球气候问题日益严重 (气候变暖、酸雨等)<sup>[3]</sup>。因此, 寻找 CO 和  $\text{CO}_2$  气体的高效监测和吸附方法对环境安全至关重要。

通常, CO 经过催化氧化可生成  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  进一步经还原反应转化为高附加值的  $\text{CH}_3\text{OH}$  或  $\text{CH}_4$  等产

物, 这过程有利于碳资源的减污降碳和碳循环利用, 助力实现碳达峰与碳中和之路的绿色发展<sup>[4-8]</sup>。在此过程中, 贵金属及其合金被用作催化剂, 可高效催化氧化 CO 生成  $\text{CO}_2$ <sup>[9-13]</sup>。然而, 贵金属催化剂的稀缺性促使研究者开发其他高活性低成本的 CO 低温氧化催化剂, 如廉价金属及其合金催化剂<sup>[14-17]</sup>。

开发新催化剂时仅依据经验进行研究耗时长、费力、成本高, 而采用模拟计算可高效、环保地指导新催化剂材料的设计合成。模拟设计新催化剂过程

收稿日期: 2022-12-03

基金项目: 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (17C0459); 国家自然科学基金资助项目 (52174247)

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性能的模拟研究,

E-mail: waixieyujia@163.com

通信作者: 刘叶 (1985-), 女, 湖南怀化人, 湖南工业大学实验员, 主要研究方向为材料表面催化,

E-mail: 420884873@qq.com

中,充分认识反应活性位点的结构和催化剂的高效利用,是设计高活性和高选择性的新型催化剂材料的关键<sup>[18-20]</sup>。采用模拟计算构建新催化剂的最优几何结构,识别团簇的真正活性位点,指导改进合成催化剂显得尤为重要<sup>[21]</sup>。

团簇结构是介于原子与宏观物质之间的一类物质,物理和化学性质随原子数目变化而变化,故团簇的活性与几何结构、负载等因素密切相关<sup>[22-23]</sup>。3d过渡金属之一的钴团簇与O、CO和CO<sub>2</sub>的吸附情况是CO氧化反应的前提,目前鲜有文献对钴团簇吸附O、CO和CO<sub>2</sub>进行研究。本研究主要采用密度泛函理论系统研究团簇Co<sub>n</sub>(n=1~7)和吸附物(A: O、CO、CO<sub>2</sub>)所得团簇Co<sub>n</sub>A的几何结构、稳定性和电子性质,探索团簇Co<sub>2</sub>催化氧化CO的机理路径,以期对CO氧化实验研究提供理论参考。

## 2 计算方法

若无特殊说明,本研究所有计算过程均采用Dmol<sup>3</sup>计算程序包。主要计算参数设置为:非自旋限制,广义梯度近似(GGA)的PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函,核处理方式采用ECP(effective core potential),基组为双数极化DNP(double numeric with polarization)。几何优化的结构都保持弛豫,对称性不限制,精度为fine,能量和位移分别设置为1×10<sup>-5</sup> Ha(1 Ha=27.2116 eV)和0.005 Å,直到收敛。同条件下计算的CO和CO<sub>2</sub>键长,分别为1.142 Å和1.176 Å,实验值分别为1.128 Å<sup>[24-25]</sup>和1.161 Å<sup>[26]</sup>,二者相比误差较小,由此表明所选方法和参数合理可靠。

通过文献调研<sup>[27-28]</sup>,依据拓扑原理设计Co<sub>n</sub>(n=1~7)团簇结构并进行优化,对所获得最低能量结构所有不等价位置的顶位(top, T)、桥位(bridge, B)、空位(hole, H)(如图1所示)及初始垂直距离大于3 Å的位置预置吸附物(A: O、CO、CO<sub>2</sub>),在相同条件下进行结构优化,对所有优化后的结构(Co<sub>n</sub>O、Co<sub>n</sub>CO和Co<sub>n</sub>CO<sub>2</sub>)进行频率计算且无虚频<sup>[29]</sup>,以确保优化后结构是最低能量的稳定结构,然后对其进行相应性质的计算。过渡态通过LST/QST(linear synchronous transit/quadratic synchronous transit)方法进行搜索获得,过渡态的频率计算在势能面上有唯一虚频,表明过渡态结构合理可靠。

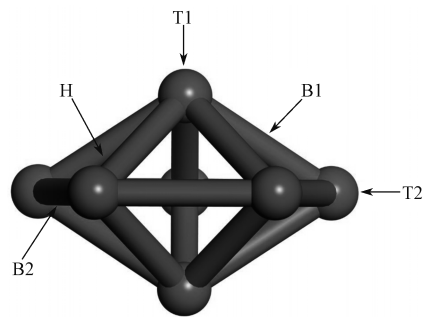


图1 团簇的吸附位

Fig. 1 Adsorption sites of the clusters

团簇Co<sub>n</sub>(n=1~7)对吸附物(A: O、CO、CO<sub>2</sub>)的吸附能定义为:

$$E_a = E(\text{Co}_n\text{A}) - E(\text{Co}_n) - E(\text{A}), \quad (1)$$

式中:  $E(\text{Co}_n\text{A})$ 为吸附了吸附物(A)后的总能量;  $E(\text{Co}_n)$ 与 $E(\text{A})$ 分别为团簇Co<sub>n</sub>和吸附物(A)的能量。吸附能 $E_a$ 为负值表示吸附放热,值越负,即绝对值越大,吸附越强。

## 3 结果与讨论

### 3.1 团簇Co<sub>n</sub>和Co<sub>n</sub>A的几何结构

经过优化后的最稳定团簇Co<sub>n</sub>(n=1~7)几何结构如图2所示。由图可知,团簇Co<sub>n</sub>(n=1~7)结构由一维到三维变化,团簇Co<sub>n</sub>(n=2~7)的对称性分别为:Co<sub>2</sub>为D<sub>∞h</sub>对称性的直线型结构;Co<sub>3</sub>为D<sub>3h</sub>对称性的三角形结构;Co<sub>4</sub>为T<sub>d</sub>对称性的四面体结构;Co<sub>5</sub>为D<sub>3h</sub>对称性的三角双锥结构;Co<sub>6</sub>为O<sub>h</sub>对称性的正八面体结构;Co<sub>7</sub>为D<sub>5h</sub>对称性的正五角双锥结构。团簇Co<sub>2</sub>~Co<sub>6</sub>的几何结构与Li L.等<sup>[27]</sup>研究中的结构相同,Co<sub>7</sub>的几何结构与吕瑾等<sup>[28]</sup>研究中的结构相同。

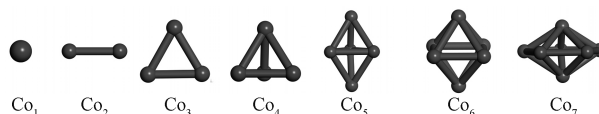
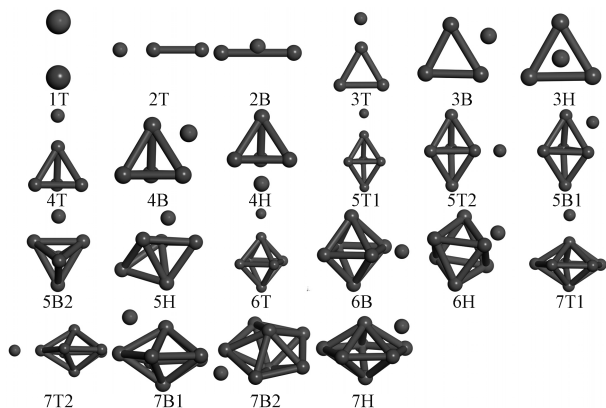


图2 团簇Co<sub>n</sub>(n=1~7)优化后的几何结构

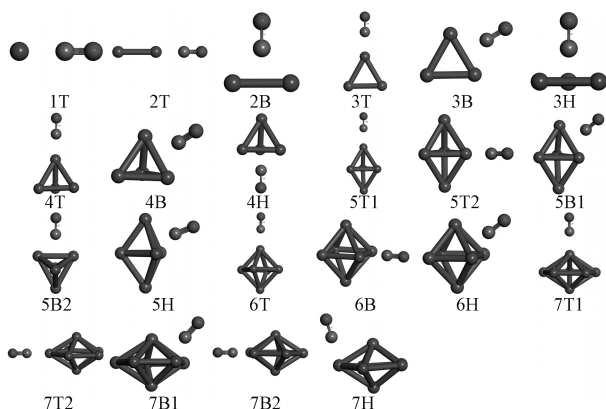
Fig. 2 The optimized structures of Co<sub>n</sub>(n=1~7) clusters

为了研究团簇Co<sub>n</sub>对吸附物(A: O、CO、CO<sub>2</sub>)吸附的稳定性、电荷转移和化学活性,本研究考察了吸附物(A)在团簇Co<sub>n</sub>上所有不等价的吸附位点(顶位、桥位和空位)的几何结构。吸附O的团簇Co<sub>n</sub>O优化后最稳定的几何结构如图3所示。由图可以发现,优化后O的吸附团簇Co<sub>n</sub>O构型都与初始优化吸附位一致。



图3 团簇  $\text{Co}_n\text{O}$  ( $n=1\sim7$ ) 优化后的几何结构Fig. 3 The optimized structures of  $\text{Co}_n\text{O}$  ( $n=1\sim7$ ) clusters

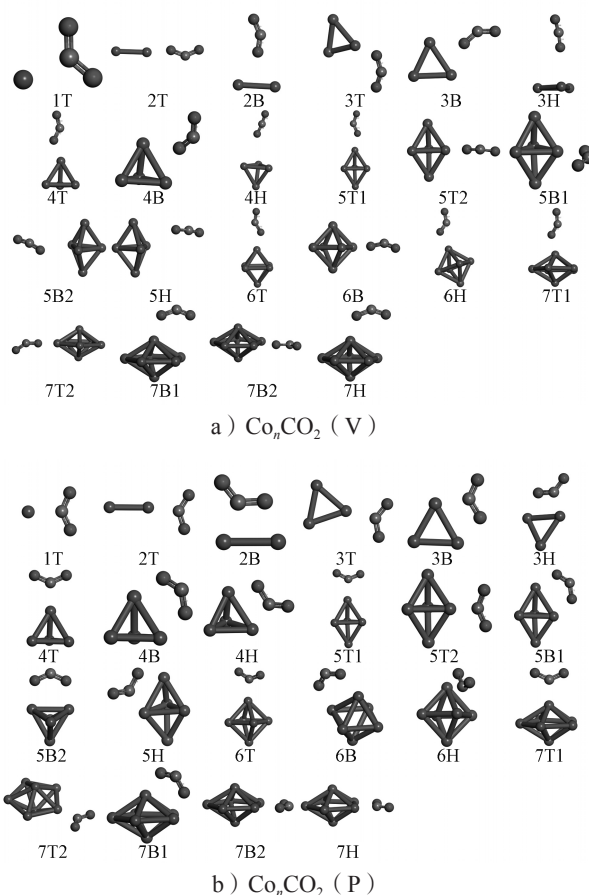
$\text{Co}_n$  吸附 CO 通常以 C 端吸附, CO 中的 O 原子提供电子对的配位键, 使 C 原子周围的电子云密度增大, 所以 CO 常以 C 作为吸附配位原子<sup>[30-31]</sup>。因此, 本研究中初始结构以 C 端垂直于吸附位点进行优化, 团簇  $\text{Co}_n\text{CO}$  ( $n=1\sim7$ ) 优化后的几何结构如图 4 所示。由图可以发现, 团簇  $\text{Co}_7\text{COB1}$  (7B1) 由初始的桥位吸附转变为接近顶位吸附的构型 (7T2), 其余团簇  $\text{Co}_n\text{CO}$  吸附构型都与初始吸附位点构型一致。

图4 团簇  $\text{Co}_n\text{CO}$  ( $n=1\sim7$ ) 优化后的几何结构Fig. 4 The optimized structures of  $\text{Co}_n\text{CO}$  ( $n=1\sim7$ ) clusters

吸附物  $\text{CO}_2$  在团簇  $\text{Co}_n$  上的吸附有两种情况: 以氧端为主的垂直吸附 (V) 和以 C 端为主的平行吸附 (P) 构型。团簇  $\text{Co}_n\text{CO}_2$  ( $n=1\sim7$ ) 优化后的几何结构如图 5 所示。

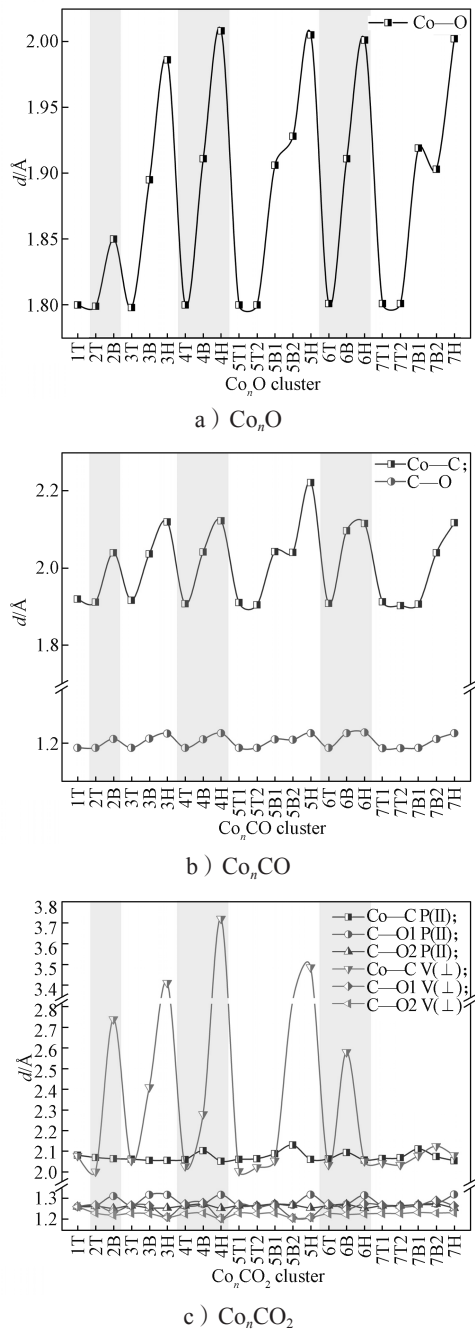
由图 5a 可知, 垂直吸附构型团簇  $\text{Co}_n\text{CO}_2$  (V), 在初始距离大于 3 Å 时, 所有结构都表现为远离团簇  $\text{Co}_n$  情况; 在初始距离大于 2.5 Å 时, 大部分结构表现为远离团簇  $\text{Co}_n$  情况; 在初始距离略大于 2 Å 时, 22 种结构中依然有 8 种表现出远离团簇  $\text{Co}_n$  情况。

由图 5b 可知, 以 C 端为主的平行吸附团簇  $\text{Co}_n\text{CO}_2$  (P), 顶位位点都是以 C 端吸附; 桥位位点除了  $\text{Co}_2\text{CO}_2\text{B}$  (2B) 和  $\text{Co}_3\text{CO}_2\text{B}$  (3B) 以 C—O 键平行 Co—Co 键吸附外, 其余桥位都以 O 和 O 端同时吸附; 空位位点均转变为 C—O 键平行 Co—Co 键吸附。团簇  $\text{Co}_n\text{CO}_2$  中  $\text{CO}_2$  的  $\angle \text{O-C-O}$  (键角) 变化为: 垂直吸附 (V) 构型中  $\angle \text{O-C-O}$  介于  $132^\circ \sim 168^\circ$ ; 平行吸附 (P) 构型中  $\angle \text{O-C-O}$  介于  $124^\circ \sim 131^\circ$ 。C—O 键平行 Co—Co 键 (空位, 2B 和 3B) 构型的  $\angle \text{O-C-O}$  变化要比顶位和桥位都大, 即  $\angle \text{O-C-O}$  比优化前的  $\angle \text{O-C-O}$  ( $180^\circ$ ) 要小, 进一步也说明团簇对  $\text{CO}_2$  产生了活化作用。

图5 团簇  $\text{Co}_n\text{CO}_2$  ( $n=1\sim7$ ) 优化后的几何结构Fig. 5 The optimized structures of  $\text{Co}_n\text{CO}_2$  ( $n=1\sim7$ ) clusters

$\text{Co}_n$  与吸附物 (A: O、CO、 $\text{CO}_2$ ) 形成的团簇  $\text{Co}_n\text{A}$  优化后不同构型的键长变化分别如图 6 所示。

由图 6a 可知, 团簇  $\text{Co}_n\text{O}$  中 Co—O 键长 ( $d$ ) 介于 1.798~2.008 Å 之间, 与初始设定距离 (3 Å) 相比, Co—O 键长都显著变短。相同  $n$  时, 不同吸附位点

图6 团簇 $\text{Co}_n\text{A}$ 优化后键长Fig. 6 The optimized bond length of  $\text{Co}_n\text{A}$  clusters

上 $\text{Co}-\text{O}$ 键长由大到小依次为: H、B、T, 优化后 $\text{Co}-\text{O}$ 键长的变化规律性较明显。

由图6b可知, 团簇 $\text{Co}_n\text{CO}$ 中 $\text{Co}-\text{C}$ 键长介于 $1.902\sim 2.221\text{ \AA}$ 之间, 明显比初始设定距离( $3\text{ \AA}$ )小;  $\text{C}-\text{O}$ 键长介于 $1.187\sim 1.228\text{ \AA}$ 之间, 比优化前的 $\text{CO}$ 键长( $1.142\text{ \AA}$ )显著增长。整体上, 团簇 $\text{Co}_n\text{CO}$ 中不同吸附位点 $\text{Co}-\text{C}$ 键长和 $\text{C}-\text{O}$ 键长变化由大到小依次为: H、B、T。以上数据初步表明 $\text{CO}$ 被活化,

具体情况还需结合电子性质进行解释。

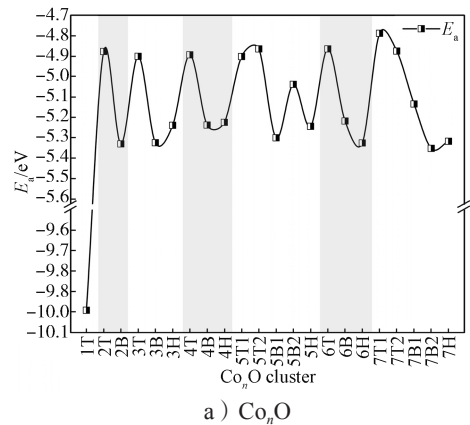
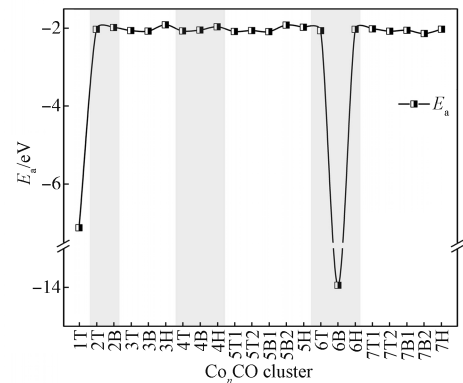
由图6c可知, 团簇 $\text{Co}_n\text{CO}_2$ (V和P型)优化后, 氧端为主的垂直吸附(V) $\text{Co}-\text{O}$ 键长介于 $2.002\sim 3.721\text{ \AA}$ 之间(初始距离约 $2.05\text{ \AA}$ ); 而C端为主的水平吸附(P) $\text{Co}-\text{C}$ (O)键长介于 $2.052\sim 2.130\text{ \AA}$ 之间(初始距离大于 $3\text{ \AA}$ ),  $\text{Co}-\text{C}$ (O)键长表明吸附以C端吸附为主。团簇 $\text{Co}_n\text{CO}_2$ 中 $\text{Co}-\text{C}$ (O)键长, 团簇 $\text{Co}_n\text{CO}_2$ 中 $\text{CO}_2$ 的 $\text{C}-\text{O}1$ 和 $\text{C}-\text{O}2$ 键长, 水平吸附(P)要比垂直吸附(V)略大; 水平吸附(P)结构中 $\text{C}-\text{O}$ 键平行 $\text{Co}-\text{Co}$ 键要比 $\text{Co}-\text{C}$ , O和O端同时吸附情况的 $\text{C}-\text{O}$ 键长变化更显著(即空位要比顶位和桥位变化更大), 相比优化前 $\text{CO}_2$ 键长( $1.176\text{ \AA}$ )明显增长, 表明 $\text{CO}_2$ 被活化。

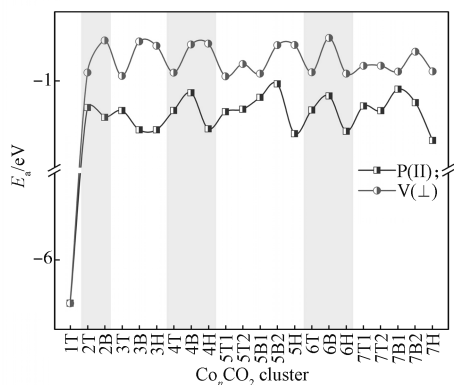
## 3.2 团簇 $\text{Co}_n\text{A}$ 的结构稳定性

### 3.2.1 吸附能分析

吸附物(A)在团簇 $\text{Co}_n$ ( $n=1\sim 7$ , 用 $n$ 表示 $\text{Co}_n$ )所有不等价的顶位、桥位和空位上吸附, 吸附能可依据公式(1)计算获得, 最稳定团簇 $\text{Co}_n\text{A}$ 的吸附能如图7所示。

图7a中团簇 $\text{Co}_n\text{O}$ ( $n=2\sim 7$ )不等价吸附位点的结构优化后, 顶位的吸附能绝对值明显要比桥位、

a)  $\text{Co}_n\text{O}$ b)  $\text{Co}_n\text{CO}$

c)  $\text{Co}_n\text{CO}_2$ 图7 团簇  $\text{Co}_n\text{A}$  的吸附能Fig. 7 Adsorption energy of  $\text{Co}_n\text{A}$  clusters

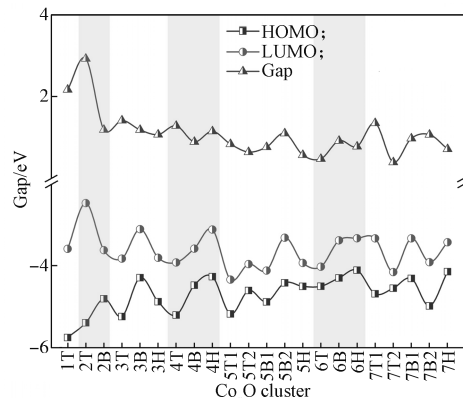
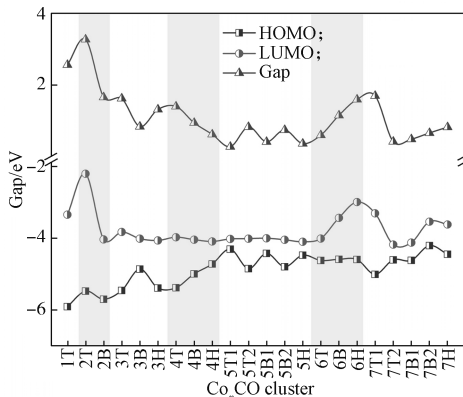
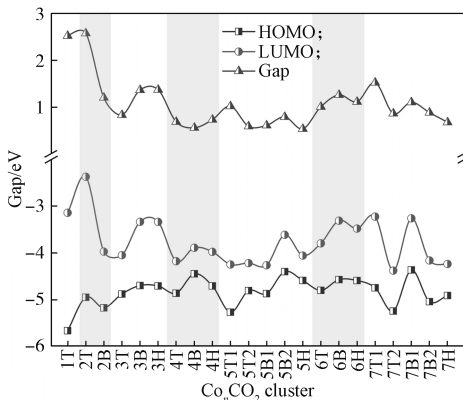
空位的小, 表明顶位的吸附不及桥位、空位稳定; 所有结构中团簇 7B2 的吸附能为  $-5.351$  eV, 绝对值最大, 吸附稳定性最强。图 7b 中团簇  $\text{Co}_n\text{CO}$  ( $n=2\sim 7$ ) 所有不等价的结构优化后, 顶位和桥位结构吸附能的差距不明显, 顶位和桥位稳定性略大于空位; 相比其他结构, 团簇 6B 的吸附能为  $-13.951$  eV, 绝对值最大, 吸附稳定性最强。图 7c 中团簇  $\text{Co}_n\text{CO}_2$  ( $n=2\sim 7$ ) 所有不等价位点的结构优化后, 通过比较氧端吸附为主的垂直吸附 (V) 和 C 端为主的平行吸附 (P) 的吸附能, 可以明显观察到平行吸附都要比垂直吸附更加稳定, 故后续研究中的吸附物  $\text{CO}_2$  都以平行吸附为研究对象。此外, C—O 键平行 Co—Co 键为主的吸附要比其它吸附都要稳定, 最稳定的构型是团簇 7H, 吸附能为  $-1.514$  eV。通过对比图 7a~c 可以发现, 团簇  $\text{Co}_n\text{A}$  吸附能由大到小依次为:  $\text{Co}_n\text{O}$ 、 $\text{Co}_n\text{CO}$ 、 $\text{Co}_n\text{CO}_2$ , 表明吸附物 (A: O、CO、 $\text{CO}_2$ ) 在团簇上吸附之后, 吸附物可进一步加强团簇  $\text{Co}_n$  的稳定性, 吸附物的影响强度由强到弱依次为: O、CO、 $\text{CO}_2$ 。

### 3.2.2 能隙分析

能隙 (Gap) 是最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 与最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 的差值, 能反映电子被激发的难易程度和所需能量大小, 其值越大, 表示该分子中的电子越难以激发, 活性越差。团簇  $\text{Co}_n\text{A}$  优化后不同构型的能隙变化如 8 所示。

由图 8 可以看出, 团簇  $\text{Co}_n\text{A}$  ( $n=2\sim 7$ ) 能隙的变化规律不明显。团簇  $\text{Co}_n\text{O}$  的能隙介于  $0.396\sim 2.931$  eV 之间, 而团簇  $\text{Co}_n\text{O}$  ( $n=3\sim 7$ ) 主要介于  $0.396\sim 1.419$  eV, 团簇 7T2 能隙值最小, 表明该构型最不稳

定。团簇  $\text{Co}_n\text{CO}$  的能隙介于  $0.286\sim 3.273$  eV, 而团簇  $\text{Co}_n\text{CO}$  ( $n=3\sim 7$ ) 主要介于  $0.286\sim 1.705$  eV, 团簇 5T1 能隙值最小, 该构型最不稳定。团簇  $\text{Co}_n\text{CO}_2$  的能隙介于  $0.534\sim 2.584$  eV, 而团簇  $\text{Co}_n\text{O}$  ( $n=3\sim 7$ ) 主要介于  $0.534\sim 1.526$  eV, 团簇 5H 能隙值最小, 该构型最不稳定。对比团簇  $\text{Co}_n\text{A}$  的能隙, 可观察到 2T 构型能隙值最大, 是所有结构中最稳定的构型, 相对难参与反应。

a)  $\text{Co}_n\text{O}$ b)  $\text{Co}_n\text{CO}$ c)  $\text{Co}_n\text{CO}_2$ 图8 团簇  $\text{Co}_n\text{A}$  的能隙Fig. 8 Gap energies of  $\text{Co}_n\text{A}$  clusters

### 3.3 团簇 $Co_nA$ 的电子性质分析

团簇的稳定性和反应活性与团簇原子的数量和排列密切相关,也就是与结构中的电荷转移密切相关。因O和碳原子(C)的电负性( $\chi$ )都远大于钴原子(Co),即 $\chi(O) > \chi(C) > \chi(Co)$ <sup>[24]</sup>,故吸附物对电子的吸引能力要比团簇强,表现为得电子。采用Mulliken电荷分析原子之间的电荷转移,团簇 $Co_nA$ 中吸附物(A)上电荷变化情况如图9所示。

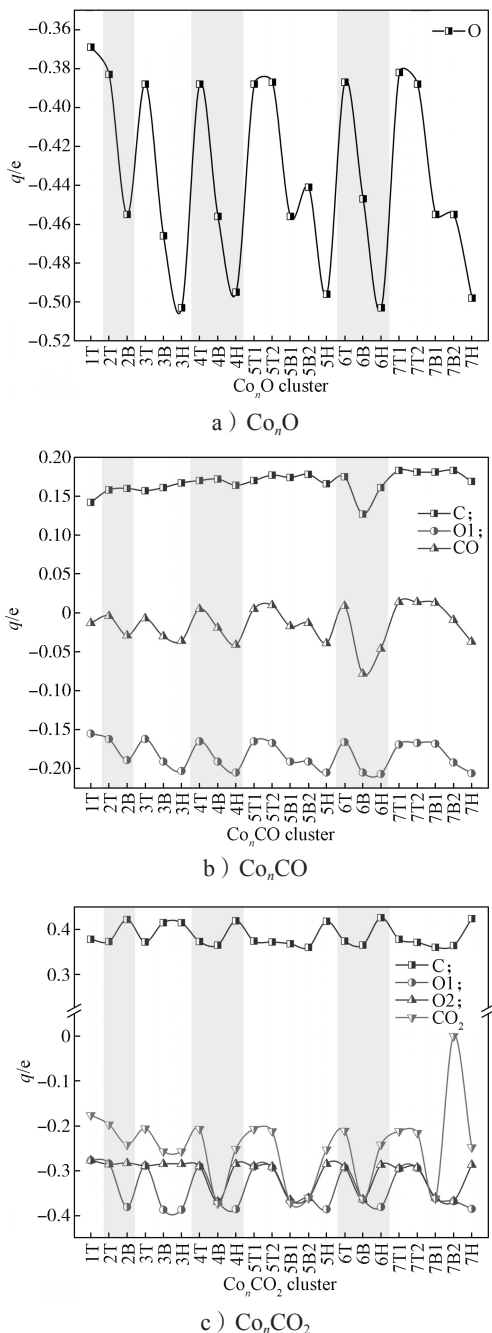


图9 团簇  $Co_nA$  的电荷分析

Fig. 9 Charge analysis for  $Co_nA$  clusters

图9a中吸附O后的团簇 $Co_nO$ 中O得电子带负电,金属团簇失电子带正电。团簇 $Co_nO$ 中相同数目 $n$ ,不同吸附位点上O得电子强度由强到弱依次为:空位、桥位、顶位。电荷转移进一步表明团簇 $Co_n$ 活化了原子氧<sup>[32]</sup>。图9b中吸附CO后的团簇 $Co_nCO$ 中O得电子带负电,C和金属团簇失电子带正电,团簇 $Co_nCO$ 中相同数目 $n$ ,不同吸附位点上O(CO)得电子强度由强到弱依次为:空位、桥位、顶位。电荷转移进一步表明CO被团簇 $Co_n$ 活化了。图9c中吸附 $CO_2$ 后的团簇 $Co_nCO_2$ 中O得电子带负电,C和金属团簇失电子带正电,团簇 $Co_nCO_2$ 空位和桥位(2B和3B)构型中O1的得电荷能力明显要比其它位置和O2得电荷强,电荷转移进一步表明团簇C—O1键平行Co—Co键更易活化 $CO_2$ 。

### 3.4 团簇 $Co_2$ 对 CO 的催化氧化反应机理

因团簇 $Co_nO$ 是团簇 $Co_nO_2$ 氧化反应过程的分解产物,而且团簇 $Co_nO$ 的吸附能大于 $Co_nCO$ 、 $Co_nCO_2$ 的,表明共吸附过程中团簇 $Co_nO$ 更稳定,且团簇 $Co_2O$ 和团簇 $Co_2CO$ 是所研究团簇 $Co_nO$ 和团簇 $Co_nCO$ 中吸附能差值最小的结构。为了探索CO在团簇表面的氧化过程,本研究以团簇 $Co_2$ 为研究对象进行CO的氧化路径研究,两种不同氧化路径结果如图10所示。

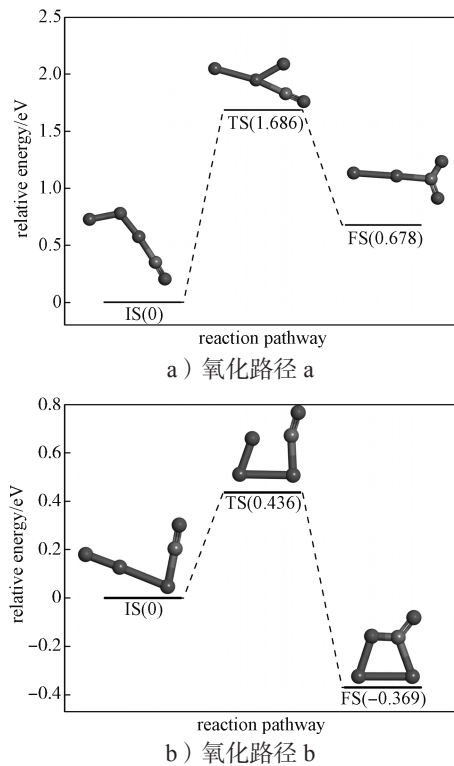


图10 团簇  $Co_2$  上 CO 的氧化机制

Fig. 10 Oxidation mechanism of CO on  $Co_2$  cluster



图 10a 氧化路径 a 中, 团簇  $\text{Co}_2\text{OB}$  和  $\text{Co}_2\text{COT}$  为形成的初始结构 (IS), 团簇  $\text{Co}_2\text{CO}_2\text{T}$  为最终状态结构 (FS), 需要的活化能为 1.686 eV, 反应需要吸收 0.678 eV 的能量。图 10b 氧化路径 b 中, 团簇  $\text{Co}_2\text{OT}$  和  $\text{Co}_2\text{COT}$  为形成的初始结构 (IS), 团簇  $\text{Co}_2\text{CO}_2\text{B}$  为最终状态结构 (FS), 需要的活化能为 0.436 eV, 反应需放出 0.369 eV 的能量。通过对比两种路径可知, 路径 b 反应所需活化能 (能垒) 低, 且是放热反应, 更易发生, 故路径 b 的产物要比路径 a 的更加稳定, 反应路径 b 更有利, 主要原因可能是团簇  $\text{Co}_2\text{OB}$  的吸附能大于团簇  $\text{Co}_2\text{OT}$ , 团簇  $\text{Co}_2\text{OT}$  更易于参与化学反应, 而且 O 和 CO 间的位阻效应, 最终导致路径 a 的反应能垒比路径 b 大。团簇  $\text{Co}_2\text{OT}$  有望成为 CO 氧化的良好催化剂。

## 4 结论

本文采用密度泛函理论研究了团簇  $\text{Co}_n$  ( $n=1\sim 7$ ) 对吸附物 (A: O、CO 和  $\text{CO}_2$ ) 的吸附行为, 得到如下结论。

1) 几何结构方面。团簇  $\text{Co}_n\text{A}$  随吸附物的不同而产生不同变化, 吸附物为 O 的团簇  $\text{Co}_n\text{O}$  的吸附位点结构无明显变化; 吸附物为 CO 的团簇  $\text{Co}_n\text{CO}$  仅 7B1 由初始的桥位转变为近似顶位的 7T2, 其余无明显变化; 吸附物为  $\text{CO}_2$  的团簇  $\text{Co}_n\text{CO}_2$  随吸附位 (顶位、桥位和空位) 不同而显著变化, 顶位位点都以 C 端吸附为主, 桥位位点除了 2B 和 3B 外, 其余桥位都以 O 和 O 端共吸附为主, 空位、2B 和 3B 吸附均转变为 C—O 键平行 Co—Co 键为主。

2) 吸附能方面。团簇  $\text{Co}_n\text{A}$  吸附能的绝对值由大到小依次为:  $\text{Co}_n\text{O}$ 、 $\text{Co}_n\text{CO}$ 、 $\text{Co}_n\text{CO}_2$ , 稳定性由强到弱的变化规律, 表明吸附物可进一步增强团簇  $\text{Co}_n$  的稳定性, 即吸附物对团簇  $\text{Co}_n$  的影响强度由强到弱依次为: O、CO、 $\text{CO}_2$ 。

3) 团簇  $\text{Co}_n$  与吸附物方面。团簇  $\text{Co}_n$  和 C 失电子带正电, O 都得电子带负电; 吸附能、电荷转移及活性位点与吸附物距离随空位、桥位、顶位位置不同而逐渐减小, 能隙变化规律不明显, 表明团簇  $\text{Co}_n$  对吸附物 (A) 进行了活化。

4) 氧化反应路径方面。团簇  $\text{Co}_2$  上 CO 的氧化反应路径 b 比 a 更有利, 仅需要越过 0.436 eV 的活化能, 放出 0.369 eV 的能量。团簇  $\text{Co}_2\text{OT}$  有望成为 CO 氧化的良好催化剂。

## 参考文献:

- [1] ESRAFILI M D, MOUSAVIAN P. Probing Reaction Pathways for Oxidation of CO by  $\text{O}_2$  Molecule over P-Doped Divacancy Graphene: A DFT Study[J]. Applied Surface Science, 2018, 440: 580–585.
- [2] GAO Z Y, SUN Y, LI M H, et al. Adsorption Sensitivity of Fe Decorated Different Graphene Supports Toward Toxic Gas Molecules (CO and NO)[J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 351–359.
- [3] SOSA A N, MIRANDA Á, PÉREZ L A, et al. CO and  $\text{CO}_2$  Adsorption Performance of Transition Metal-Functionalized Germanene[J]. Materials Letters, 2021, 300: 130201.
- [4] XIE F Q, XU S Y, DENG L D, et al.  $\text{CO}_2$  Hydrogenation on Co/Ce $\text{O}_{2-\delta}$  Catalyst: Morphology Effect from Ce $\text{O}_2$  Support[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(51): 26938–26952.
- [5] LI X D, SUN Y F, XU J Q, et al. Selective Visible-Light-Driven Photocatalytic  $\text{CO}_2$  Reduction to  $\text{CH}_4$  Mediated by Atomically Thin  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  Layers[J]. Nature Energy, 2019, 4(8): 690–699.
- [6] WANG Z W, WAN Q, SHI Y Z, et al. Selective Photocatalytic Reduction  $\text{CO}_2$  to  $\text{CH}_4$  on Ultrathin  $\text{TiO}_2$  Nanosheet via Coordination Activation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 288: 120000.
- [7] NAVARRO-JAÉN S, VIRGINIE M, BONIN J, et al. Highlights and Challenges in the Selective Reduction of Carbon Dioxide to Methanol[J]. Nature Reviews Chemistry, 2021, 5(8): 564–579.
- [8] WEI X F, Cao S F, Wei S X, et al. Theoretical Investigation on Electrocatalytic Reduction of  $\text{CO}_2$  to Methanol and Methane by Bimetallic Atoms TM1/TM2-N@Gra (TM = Fe, Co, Ni, Cu)[J]. Applied Surface Science, 2022, 593: 153377.
- [9] DONONELLI W, MOSKALEVA L V, KLÜNER T. CO Oxidation over Unsupported Group 11 Metal Catalysts: New Mechanistic Insight from First-Principles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(13): 7818–7830.
- [10] YU M G, FENG Y X, GAO L Y, et al. Phosphomolybdic Acid Supported Single-Metal-Atom Catalysis in CO Oxidation: First-Principles Calculations[J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 2018, 20(31): 20661–20668.
- [11] DONONELLI W, KLÜNER T. CO Adsorption and Oxygen Activation on Group 11 Nanoparticles: A

- Combined DFT and High Level CCSD(T) Study About Size Effects and Activation Processes[J]. *Faraday Discussions*, 2018, 208: 105–121.
- [12] SALO P, HONKALA K, ALATALO M, et al. Catalytic Oxidation of CO on Pd(III)[J]. *Surface Science*, 2002, 516(3): 247–253.
- [13] SUN K J. Theoretical Investigations on CO Oxidation Reaction Catalyzed by Gold Nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(10): 1608–1618.
- [14] BUTT M H, ZAIDI S H M, NABEELA, et al. Cu-Doped Phosphorene as Highly Efficient Single Atom Catalyst for CO Oxidation: A DFT Study[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 509: 111630.
- [15] LUO M M, LIU C, PEERA S G, et al. Atomic Level N-Coordinated Fe Dual-Metal Embedded in Graphene: An Efficient Double Atoms Catalyst for CO Oxidation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 621: 126575.
- [16] MI T G, WU Y W, ZHOU X Y, et al. Mechanism Insights into CO Oxidation over Transition Metal Modified  $V_2O_5/TiO_2$  Catalysts: A Theoretical Study[J]. *Chemosphere*, 2022, 297: 134168.
- [17] KAO W H, WU S Y, CHEN H T, et al. Exploring Reaction Mechanisms for CO Oxidation on Boron-Doped Carbon Nanotubes: A Computational Approach[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 63–69.
- [18] GAO Z Y, LI L L, HUANG H Y, et al. Adsorption Characteristics of Acid Gases ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$  and  $SO_3$ ) on Different Single-Atom Nickel Adsorbent: A First-Principles Study[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146939.
- [19] WANG Y X, SU H Y, HE Y H, et al. Advanced Electrocatalysts with Single-Metal-Atom Active Sites[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(21): 12217–12314.
- [20] DONG J L, GAO Z Y, YANG W J, et al. Adsorption Characteristics of Co-Anchored Different Graphene Substrates Toward  $O_2$  and  $NO$  Molecules[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 779–791.
- [21] ZANTI G, PEETERS D. DFT Study of Small Palladium Clusters  $Pd_n$  and Their Interaction with a CO Ligand ( $n=1-9$ )[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 2009(26): 3904–3911.
- [22] BENAIDA M, AIADI K E, MAHTOUT S, et al. Growth Behavior and Electronic Properties of  $Ge_{n+1}$  and  $AsGe_n$  ( $n=1-20$ ) Clusters: A DFT Study[J]. *Journal of Semiconductors*, 2019, 40(3): 9–17.
- [23] 王成猛, 王海燕, 高雪云, 等. 利用第一性原理研究  $La_n$  ( $n=2-10$ ) 小团簇的结构与稳定性 [J]. *材料导报*, 2019, 33(增 2): 222–225.
- WANG Chengmeng, WANG Haiyan, GAO Xueyun, et al. First Principles Study of the Structure and Stability of  $La_n$  ( $n=2-10$ ) Small Clusters[J]. *Materials Reports*. 2019, 33 (S2): 222–225.
- [24] DEAN J A, LANGE N A. *Lange's Handbook of Chemistry*[M]. 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1998: 4.37.
- [25] LIMON P, MIRALRIO A, GÓMEZ-BALDERAS R, et al. Small Transition-Metal Mixed Clusters as Activators of the C-O Bond.  $Fe_nCu_m$ -CO ( $n+m=6$ ): A Theoretical Approach[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2021, 125(36): 7940–7955.
- [26] 蒙大桥, 罗文华, 李 赣, 等. Pu(100) 表面吸附  $CO_2$  的密度泛函研究 [J]. *物理学报*, 2009, 58(12): 8224–8229.
- MENG Daqiao, LUO Wenhua, LI Gan, et al. Density Functional Study of  $CO_2$  Adsorption on Pu(100) Surface[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(12): 8224–8229.
- [27] LI L, HUANG R, WEN Y H, et al. Structural and Magnetic Properties of Co-Pt Clusters: A Spin-Polarized Density Functional Study[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 503: 166651.
- [28] 吕 瑾, 许小红, 武海顺.  $Co_n$  ( $n=2-10$ ) 团簇的结构和磁性 [J]. *物理化学学报*, 2004, 20(9): 1118–1122.
- LÜ Jin, XU Xiaohong, WU Haishun. Structure and Magnetism of  $Co_n$  ( $n=2-10$ ) Clusters[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2004, 20(9): 1118–1122.
- [29] 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.
- [30] 董海宽, 杨子龙, 关众博, 等. 基于密度泛函理论研究掺杂石墨烯对 CO 分子吸附性能 [J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(5): 1024–1029, 1035.
- DONG Haikuan, YANG Zilong, GUAN Zhongbo, et al. Density Functional Theory Studies of CO Molecule Adsorption on Doped Graphene[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, 47(5): 1024–1029, 1035.
- [31] AREFI V, HORRI A, TAVAKOLI M B. Transport Properties of Na-Decorated Borophene Under  $CO/CO_2$  Adsorption[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2021, 1197: 113159.
- [32] 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 O, CO and $\text{CO}_2$ Adsorption on Small Clusters $\text{Co}_n$ ( $n=1\sim 7$ )

XIE Yujia<sup>1</sup>, YUAN Pei<sup>2</sup>, ZHU Yirong<sup>1</sup>, LI Na<sup>1</sup>, LIU Ye<sup>1</sup>

( 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:** Using density functional theory (DFT), the adsorption behaviors of O, CO and  $\text{CO}_2$  over small cluster  $\text{Co}_n$  ( $n=1\sim 7$ ) were studied, with the focus on the adsorption structure, stability and electronic properties. The results indicate that the optimized structures of the cluster  $\text{Co}_n\text{O}$  adsorption site remain unchanged, and the adsorption sites of the cluster  $\text{Co}_n\text{CO}$  are consistent with initial structures, except for the fact of 7B1 changed to 7T2. The cluster  $\text{Co}_n\text{CO}_2$  varies significantly with the structure of adsorption sites (top, bridge, and hole). The adsorption energy of cluster  $\text{Co}_n\text{A}$  is in descending order as  $\text{Co}_n\text{O}$ ,  $\text{Co}_n\text{CO}$ ,  $\text{Co}_n\text{CO}_2$ , while the changes of the energy gap are of little regularity, the adsorption stability of cluster  $\text{Co}_n\text{A}$ , the distance between Co and O(C), the length of C—O bonds, and the charge transfer all show regular changes, indicating that the adsorbents are activated. The oxidation mechanism of cluster  $\text{Co}_2$  oxidizing CO shows that path b only needs to cross the barrier of 0.436 eV and path a requires 1.686 eV, indicating that path b is more favorable. The cluster  $\text{Co}_2\text{OT}$  is expected to be a good CO oxidation catalyst.

**Keywords:**  $\text{Co}_n\text{A}$  cluster; DFT; adsorption; electronic property; CO oxidation