

团簇 Co_3MoS 成键及热力学稳定性分析^{*}

王智瑶, 秦 渝, 方志刚, 侯欠欠, 朱依文
(辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要:【目的】研究微观状态下团簇 Co_3MoS 稳定性的影响因素。【方法】在二、四重态下应用密度泛函理论对团簇 Co_3MoS 进行优化分析, 一共得到 8 种稳定构型。【结果】通过对校正能和吉布斯自由能等能量参数进行分析得出: 团簇 Co_3MoS 热力学稳定性最优构型为单帽三角锥型的构型 1⁽⁴⁾, 该构型相比其他构型更易形成。通过对键长和键级采用多种处理方法综合分析得出: 金属与非金属原子间的成键强度对团簇稳定性的影响大于金属与金属原子间成键强度对稳定性的影响, 其中 Mo—S 键对团簇 Co_3MoS 总成键键级贡献率是最大的, 同时两个金属原子间的成键依然对团簇 Co_3MoS 的稳定性起到了一定的促进作用。【结论】得出了金属与非金属原子间的成键对团簇 Co_3MoS 热力学稳定性影响较大。

关键词: 密度泛函理论; 校正能; 键级; 稳定性

中图分类号: O641.12

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2021)05-0107-07

随着世界各国对环保工作的重视, 目前人们迫切希望找到能减少碳排放的新能源来替代化石燃料^[1], 而各种新能源的应用需要新型高效的催化剂^[2]。催化剂是各个工业部门生产过程中不可缺少的物质。自工业革命以来, 科研人员一直没有停止对催化剂的探索和研究。目前已证实贵金属催化剂具有十分优良的性质^[3], 但是由于成本高昂并不利于大规模应用。人们通过大量的科学研究实验和理论分析表明, 非晶态合金中的过渡金属类催化剂具有优良的物理化学性质^[4-5], 适合生产部门使用且易于推广。Song 等人^[6]的实验结果表明, 非晶态合金 Co-Mo-S 具有优异的性质, 适合进行深入研究。与 Co-S 和 Mo-S 两元体系的非晶态合金相比, Co-Mo-S 三元体系具有更高的电催化析氢性能, 这是由 Co-Mo-S 内部结构排列决定的^[7-8]。Swati 等人^[9]发现, Co-Mo-S 体系表现出高导电性和优异的机械性, 是做柔性高性能超级电容器不可或缺的基本材料。Xu 等人^[10]的实验表明, Co-Mo-S 体系有着较高的催化活性和稳定性, 并具有良好的应用前景。纳米层状的 Co-Mo-S 材料已经被研究证实是构建 C-S 键的优良催化剂^[11]。Salazar 等人^[12]及 Pimerzin 等人^[13]的实验表明, 该体系对加氢脱硫反应有着很高的活性。Li 等人^[14]的实验确定 Co, Mo, S 的原子比为 3 : 1 : 1 时, 具有优异的催化、析氢等性质。

原子簇模型, 它的主要特点在于采用局域化的原子集团模型, 即在晶体中“挖出”含有若干原子的簇用以模拟整个晶体, 原子簇模型与实际情况相近, 而且有利于理论计算。原子簇模型方法是研究非晶态材料局部性质的有效方法^[15-20], 选取合适的原子簇, 既能反映非晶态材料的局部结构, 又不失小范围内的晶体对称性, 从而可对局部的性质进行理论探讨和预测。

因此, 本文便根据文献^[14]和原子簇模型理论确定原子比为 3 : 1 : 1 时对 Co-Mo-S 进行局域模拟, 以便从微观角度分析它的物理化学性质, 从而为宏观实验提供理论基础^[21-23]。

1 模型和计算方法

本文主要采用密度泛函理论这一经典的量子化学研究方法对团簇 Co_3MoS 进行分析和研究^[24-26]。以平面五边形、三角双锥型和四棱锥型为基础, 设计团簇 Co_3MoS 的初始构型。利用 Gaussian 09 程序对团簇 Co_3MoS 的 20 种构型进行模拟计算, 最终得到 8 种稳定构型, 其中二重态 4 种, 四重态 4 种。经 Gaussian 09 程序优化后, 提取出校正能、吉布斯自由能、键长和键级等数据, 进行进一步论证。采用 B3LYP 泛函与 Lanl2dz 基组对团簇

* 收稿日期: 2020-12-16 修回日期: 2021-07-05 网络出版时间: 2021-09-13 09:09

资助项目: 国家自然科学基金重点项目(No. 51634004); 国家级大学生创新创业训练计划(No. 202010146009; No. 202010146016)

第一作者简介: 王智瑶, 男, 研究方向为应用量子化学、非晶态催化、电子及磁学材料等, E-mail: 1491604387@qq.com; 通信作者: 方志刚, 男, 博士生导师, 教授, E-mail: Lnfzg@163.com

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20210910.1730.008.html>

Co_3MoS 进行优化计算。B3LYP 是量子化学领域中应用最广泛、综合性能最强的 DFT 泛函,主要用于过渡金属体系的计算,同时也是目前广为使用的泛函。Lanl2DZ 赝势基组是目前使用最为广泛的 ECP 基组之一,在进行基组的选择时,在运算时为了可靠和稳定起见,采用了该基组。在以上运行条件下,对 Co, Mo 和 S 原子采用 Hay 等人^[27] 的 18-eECP 双 ξ 基组(3s, 3p, 3d/2s, 2p, 2d)。S 加极化函数 $\xi_{s,d}=0.55$ ^[28]。以上所有计算均在计算机 HP-Z440 上完成。

2 分析与讨论

2.1 团簇 Co_3MoS 构型分析

以平面五边形、三角双锥型、四棱锥型共 3 种基本构型为基准,对初始构型中不同原子的相对位置加以改变,共设计出二重态和四重态下的 20 种构型。通过 Gaussian 09 优化并排除虚频后,最终得到 8 种稳定构型,其中二、四重态各 4 种。将 8 种稳定构型中能量最低的设为基准,将该稳定构型的校正能为设为 $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,并按能量从低到高原则对稳定构型进行重新排序。通过查阅该体系的成键相关文献资料^[29-37] 对比分析后,将各构型的键长(单位:Å)数据在图 1 中标注,从图中可知该团簇构型的大部分键长均在实验键长范围内,说明该泛函和基组可以较好地反映出该物质的键长情况。其中上角标括号内的数字表示重态,构型紧跟着括号内的数字表示能量。

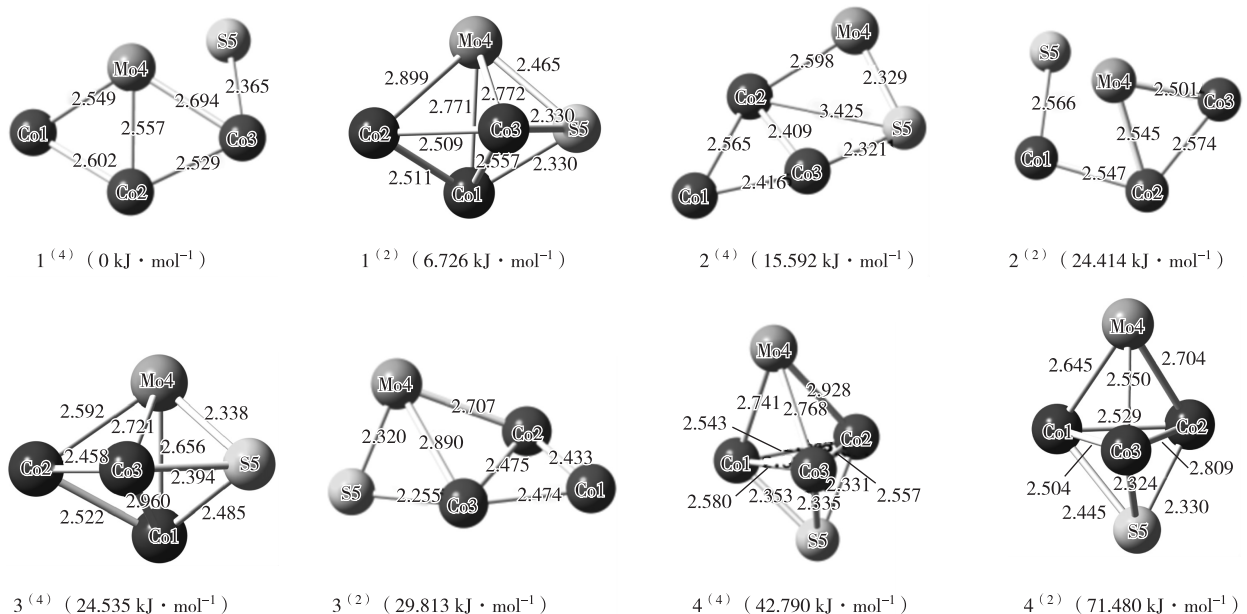


图 1 团簇 Co_3MoS 优化构型及能量图

Fig. 1 The optimized isomer configurations and energy diagram of Co_3MoS cluster

由图 1 可知,8 种稳定构型中主要含有二种形态,其中单帽三角锥型有构型 $1^{(4)}$, $2^{(2)}$, $3^{(2)}$;三角双锥型数目较多,四重态下有构型 $2^{(4)}$, $3^{(4)}$, $4^{(4)}$,二重态下有构型 $1^{(2)}$, $4^{(2)}$ 。由于运行后的构型中并没有平面构型,因此立体构型较平面构型更加稳定,8 种稳定构型的能量差值相差不大,因此以上 8 种构型均可能稳定存在。构型 $1^{(4)}$ 以 Mo(4)原子为锥顶,Co(1),Co(2),Co(3),3 个原子为基准面,S(5)为帽;构型 $2^{(2)}$ 以 Mo(4)原子为锥顶,Co(1),Co(2),Co(3)等 3 个原子为基准面,S(5)原子为帽;构型 $3^{(2)}$ 以 Mo(4)原子为锥顶,Co(1),Co(2),Co(3),S(5)等 4 个原子为基准面,Co(1)为帽。在构型 $1^{(2)}$, $3^{(4)}$ 中 Co(2)和 S(5)两个原子为构型的锥,Co(1),Co(3),Mo(4)等 3 个原子为基准面;构型 $2^{(4)}$ 分别以 Mo(4),Co(1)为锥顶和锥底原子,Co(2),Co(3),S(5)等 3 个原子为基准面;构型 $4^{(4)}$, $4^{(2)}$ 空间结构相同,以 Mo(4)为锥顶,S(5)为锥底,Co(1),Co(2),Co(3)这 3 个原子为基准面。虽然构型 $1^{(2)}$ 和 $3^{(4)}$, $4^{(4)}$ 和 $4^{(2)}$ 原子相对位置一样,但因重态不同即为不同构型。

对优化后构型进行分析发现:空间立体构型相比平面构型更加稳定。在稳定构型中三角双锥构型占比为 62.5%,但并未形成明显优势,因此哪种构型更稳定、更具优势,需要进一步研究。

2.2 团簇 Co_3MoS 能量分析

能量是判断一个构型是否稳定存在的重要标准,下面从团簇 Co_3MoS 的校正能(E_{ZPE})、吉布斯自由能(G)、

结合能(E_{BE})和吉布斯自由能变(ΔG)等 4 个能量参数对该团簇进行分析。校正能和吉布斯自由能可以从优化后数据中进行提取(表 1)。其中结合能和吉布斯自由能变计算公式如下:

$$E_{\text{BE}} = 3 E_{\text{ZPE}}(\text{Co}) + E_{\text{ZPE}}(\text{Mo}) + E_{\text{ZPE}}(\text{S}) - E_{\text{ZPE}}(\text{Co}_3\text{MoS}),$$

$$\Delta G = G(\text{Co}_3\text{MoS}) - 3G(\text{Co}) - G(\text{Mo}) - G(\text{S}).$$

其中:Co,Mo,S 等 3 个单原子基本能量数据由 Gaussian 09 程序运行后可知: $E_{\text{ZPE}}(\text{Co}) = -380\,409.208\,2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{ZPE}}(\text{Mo}) = -176\,467.183\,8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{ZPE}}(\text{S}) = -26\,332.859\,42\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $G(\text{Co}) = -380\,453.988\,9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $G(\text{Mo}) = -176\,510.416\,7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $G(\text{S}) = -26\,374.654\,86\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由以上公式和数据计算出团簇 Co_3MoS 的结合能和吉布斯自由能变数值见表 1。

表 1 团簇 Co_3MoS 稳定构型能量参数

Tab. 1 Energy parameters of the stable configuration of cluster Co_3MoS

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

构型	能量			
	E_{ZPE}	G	E_{BE}	ΔG
1 ⁽⁴⁾	-1 345 312.438	-1 345 414.892	1 284.770	-1 167.854
1 ⁽²⁾	-1345 305.712	-1 345 405.763	1 278.044	-1 158.725
2 ⁽⁴⁾	-1 345 296.845	-1 345 400.291	1 269.177	-1 153.253
2 ⁽²⁾	-1 345 288.024	-1 345 388.718	1 260.356	-1 141.680
3 ⁽⁴⁾	-1 345 287.903	-1 345 390.953	1 260.235	-1 143.915
3 ⁽²⁾	-1 345 282.625	-1 345 387.385	1 254.957	-1 140.347
4 ⁽⁴⁾	-1 345 269.648	-1 345 371.712	1 241.980	-1 124.674
4 ⁽²⁾	-1 345 240.958	-1 345 340.627	1 213.290	-1 093.589

由结构化学中的能量最低原理可知:校正能越低,该构型就越稳定。从表 1 可以看出,构型 1⁽⁴⁾ 的校正能为 $-1\,345\,312.438\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,为 8 个优化构型中能量最低的构型,即该构型的热力学稳定性最好。构型 4⁽²⁾ 校正能为 $-1\,345\,340.627\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,为 8 个构型中能量最高的构型,即最不稳定。

通过表 1 中数据可以看出,结合能和吉布斯自由能变呈相反的变化趋势,团簇 Co_3MoS 的结合能和吉布斯自由能变总体变化幅度不大,并且吉布斯自由能变均为负值,进一步说明 8 种稳定构型能够稳定存在。构型 1⁽⁴⁾ 的吉布斯自由能变最小,说明该构型自发形成的可能性较其他优化构型更高。结合能是判断热力学稳定性的一个重要因素。结合能越高热力学稳定性就越好,即构型 1⁽⁴⁾ 稳定性最好。从整体来看,重态的变化对各优化构型能量参数的影响较小,说明自旋多重度对团簇 Co_3MoS 的稳定性影响有限。

综上,从 4 个能量参数分别对团簇 Co_3MoS 的 8 种稳定构型进行了分析,最终得出构型 1⁽⁴⁾ 最稳定,热力学稳定性最优。

2.3 键长和键级分析

键长和键级是原子间基本的参数,可以表征原子间的成键强度。分子中两原子核间的平衡距离称为键长,团簇 Co_3MoS 各原子间键长具体数值见表 2。由表 2 可知:Co—Co 键键长范围为 $2.461 \sim 2.647\text{ \AA}$,Co—Mo 键键长范围为 $2.523 \sim 2.814\text{ \AA}$,Co—S 键键长范围为 $2.255 \sim 2.828\text{ \AA}$,Mo—S 键键长范围为 $2.320 \sim 2.465\text{ \AA}$ 。从表中可以看出 Co—S 键的平均键长波动幅度较大,Co—Co 键、Co—Mo 键、Mo—S 键的平均键长相比 Mo—S 键平均键长而言波动幅度较小。

原子间平均键长越短,说明原子间成键越稳定;反之,原子间平均键长越长,越不易成键,成键强度较小。从表 2 数据可知,Mo—S 键的平均键长最小,其中构型 1⁽⁴⁾ 和 2⁽²⁾ Mo—S 键键长小于平均值,波动较小,相对其他构型较易成键。Co—Mo 键平均键长在团簇 Co_3MoS 的 4 个成键类型中最大,其中仅构型 1⁽²⁾,4⁽⁴⁾,3⁽²⁾ 的 Co—Mo 键键长大于平均键长,说明各构型间 Co,Mo 原子成键波动较小。Co—S 键平均键长和 Co—Co 键平均键长介于 Mo—S 键和 Co—Mo 键平均键长之间。由以上分析得出:团簇 Co_3MoS 各原子间成键强度从大到小依次排序为:Mo—S 键,Co—S 键,Co—Co 键,Co—Mo 键。

键级是衡量和判断原子间成键强弱的另一个重要因素。分子轨道理论中提出了键级的概念,键级等于成键

轨道中的电子数与反键轨道中的电子数差的一半。根据结构化学中化学键理论可知,键级为正且数值越大,原子间所成的化学键越稳定,成键强度就越强,越不易被破坏,对构型的稳定性起有一定的促进作用;反之键级为负,原子间的化学键就不稳定,对构型的稳定性产生一定的抑制作用。由表 3 可知:8 个稳定构型的 Co—Co 键和 Co—S 键键级均为正,表明这两种化学键成键较为稳定;构型 1⁽²⁾ 的 Co—Mo 键键级为负,表明对该构型 Co, Mo 原子成键对构型 1⁽²⁾ 的稳定性有抑制作用;构型 4⁽⁴⁾ 和构型 4⁽²⁾ 的 Mo—S 键键级为负,会对以上两个构型的稳定性存在一定的抑制作用。键级越大,成键强度也越强。Mo—S 键的平均键级最大,说明 Mo 和 S 两个原子间的成键强度较大;Co—Mo 键平均键级在 4 个成键类型中最小,但该键键级为正值,表明该键对构型的稳定性依然有一定的促进作用。综合 Co—Co, Co—Mo, Co—S, Mo—S 等 4 类化学键平均键级来看,可按强度由大到小依次排序为:Mo—S 键, Co—S 键, Co—Co 键, Co—Mo 键。

表 2 团簇 Co₃MoS 稳定构型的平均键长

Tab. 2 Average bond length of the stable configurations of Co₃MoS cluster Å

构型	平均键长			
	Co—Co 键	Co—Mo 键	Co—S 键	Mo—S 键
1 ⁽⁴⁾	2.565	2.600	2.365	0
1 ⁽²⁾	2.526	2.814	2.330	2.465
2 ⁽⁴⁾	2.463	2.598	2.828	2.329
2 ⁽²⁾	2.560	2.523	2.566	0
3 ⁽⁴⁾	2.647	2.657	2.440	2.338
3 ⁽²⁾	2.461	2.798	2.255	2.320
4 ⁽⁴⁾	2.560	2.812	2.340	0
4 ⁽²⁾	2.614	2.633	2.366	0
平均值	2.549	2.679	2.436	2.363

表 3 团簇 Co₃MoS 稳定构型平均键级

Tab. 3 Average bond level of the stable configurations of Co₃MoS cluster

构型	原子间平均键级			
	Co—Co 键	Co—Mo 键	Co—S 键	Mo—S 键
1 ⁽⁴⁾	0.092	0.105	0.072	0.327
1 ⁽²⁾	0.071	-0.035	0.136	0.205
2 ⁽⁴⁾	0.158	0.036	0.105	0.275
2 ⁽²⁾	0.112	0.147	0.049	0.348
3 ⁽⁴⁾	0.101	0.005	0.107	0.251
3 ⁽²⁾	0.085	0.007	0.100	0.294
4 ⁽⁴⁾	0.027	0.055	0.233	-0.067
4 ⁽²⁾	0.043	0.077	0.227	-0.099
平均值	0.086	0.050	0.129	0.192

键长和键级都在一定程度上反映了各原子间的成键强度,综合键长和键级的结论来看,Mo—S 键和 Co—S 键成键强度比较大,对团簇 Co₃MoS 稳定性有较大影响。但是对键长和键级的分析采用了平均化的分析方式,可能会对分析结果产生一定的偏差,因为平均化的分析方法不能很好地反映出实验数据中的极值数据。因此为了更深入和准确地分析键级对稳定性的影响,引入“贡献率”这一分析方法^[38]。贡献率是不同原子间成键键级占总成键键级的比值。相对“平均法”而言,“贡献率”这一方法能更直接地反映出各类不同构型中不同化学键键级对团簇 Co₃MoS 稳定性的影响。

团簇 Co₃MoS 各构型的 4 种成键类型贡献率如图 2 所示。从图 2 不难看出,除去稳定性稍差的两个构型 4⁽⁴⁾ 和 4⁽²⁾,其余构型中的 Mo—S 键贡献率是最大的,贡献率范围为 47.91%~60.49%;在 4⁽⁴⁾ 和 4⁽²⁾ 两个构型中,Co—S 键对总成键键级的贡献率是最大的,对其他 3 类键型形成了明显的优势,贡献率分别为 73.97% 和 65.42%;Co—Co 键贡献率范围是 8.57%~27.53%;除去构型 1⁽²⁾,其余构型中 Co—Mo 键贡献率范围是 1.08%~22.41%,相比其他成键类型而言,对团簇贡献率较少,成键程度较弱。从总体来看 4 种成键类型贡献率,发现金属原子与非金属原子间的成键对团簇稳定性的作用要大于金属原子间的成键,其中 Mo—S 键对团簇 Co₃MoS 总成键键级贡献率是最大的。对图 2 进行整体分析可以看出,不同重态相同成键类型的贡献率没有明显的规律,说明重态对该团簇各个构型成键可能有一定的影响,但不起到决定性作用。

3 结论

对团簇 Co₃MoS 进行优化,最终得到 8 种稳定构型,二、四重态各 4 种。优化构型类型主要分为三角双锥型、单帽三角锥型两种形态。通过对能量进行分析发现,形态为单帽三角锥型的构型 1⁽⁴⁾ 具有最优的热力学稳定性,该构型相较其他构型更易形成;三角双锥型的构型 4⁽²⁾ 是最不稳定的构型,最不易自发形成。通过对键长和键级采用多种处理方法进行分析,最终得出如下结论:金属与非金属原子间的成键强度对团簇稳定性的影响大于金

属与金属原子间成键强度对稳定性的影响,其中 Mo-S 键对团簇 Co_3MoS 总成键键级贡献率是最大的。影响物质性质的因素是多方面的,因此要从多个维度,通过多种方法进行全面分析,进而得出最优结论。

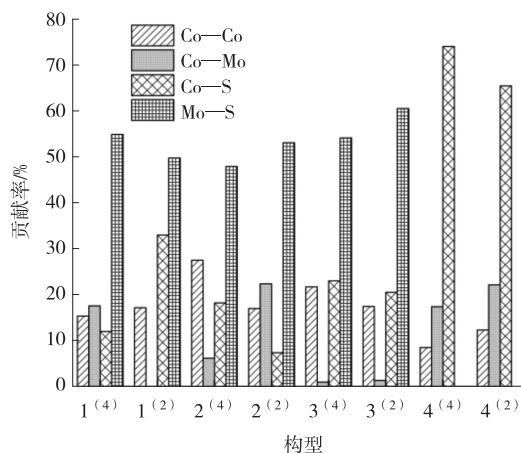


图 2 团簇 Co_3MoS 各构型键级贡献率

Fig. 2 Contribution rate of each configuration of cluster Co_3MoS bond level

本文分析了 Co-Mo-S 原子比例为 $3:1:1$ 时的热力学稳定性,为后续扩大模型比例来探究不同比例对实际应用的具体影响贡献了基本数据,为深入探讨不同比例模型反应性质的差异性提供了一定的研究基础。

参考文献:

- [1] SHARMA S, BASU S, SHETTI N P, et al. Waste-to-energy nexus for circular economy and environmental protection: recent trends in hydrogen energy[J]. Science of the Total Environment, 2020, 713: 136633.
- [2] SINGH T S, VERMA T N, SINGH H N. A lab scale waste to energy conversion study for pyrolysis of plastic with and without catalyst: engine emissions testing study[J]. Fuel, 2020, 277: 118176.
- [3] KIM J H, SHIN D, LEE J, et al. A General strategy to atomically dispersed precious metal catalysts for unravelling their catalytic trends for oxygen reduction reaction[J]. ACS Nano, 2020, 14(2): 1990-2001.
- [4] PAPA V, CAO Y, SPANNENBERG A, et al. Development of a practical non-noble metal catalyst for hydrogenation of N-heteroarenes[J]. Nature Catalysis, 2020, 3(2): 135-142.
- [5] 秦渝, 方志刚, 张伟, 等. 团簇 Co_3NiB 催化析氢活性研究[J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2020, 44(1): 56-62.
- [6] QIN Y, FANG Z G, ZHANG W, et al. Study on the catalytic hydrogen evolution activity of cluster Co_3NiB [J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science Edition), 2020, 44(1): 56-62.
- [7] SONG W, ZHOU S, HU S, et al. Surface engineering of CoMoS nanosulfide for hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols to arenes[J]. ACS Catalysis, 2018, 9(1): 259-268.
- [8] WU Z, GUO J, WANG J, et al. Hierarchically porous electrocatalyst with vertically aligned defect-rich CoMoS nanosheets for the hydrogen evolution reaction in an alkaline medium[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(6): 5288-5294.
- [9] GANESH R S, DURGADEVI E, SILAMBARA-SAN K, et al. Effect of ethylenediamine on morphology of 2D Co-Mo-S@NG hybrids and their enhanced electrocatalytic activity for DSSCs application[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 105: 104725.
- [10] PATIL S J, LEE D W. Scalable and ascendant synthesis of carbon cloth coated hierarchical core-shell CoMoS@Co(OH)_2 for flexible and high-performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(20): 9592-9603.
- [11] XU J, MAO M, YU H. Functionalization of sheet structure Co-Mo-S with Ni(OH)_2 for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. Research on Chemical Intermediates, 2020, 46(3): 1823-1840.
- [12] SORRIBES I, CORMA A. Nanolayered cobalt-molybdenum sulphides (Co-Mo-S) catalyse borrowing hydrogen C-S bond formation reactions of thiols or H_2S with alcohols[J]. Chemical Science, 2019, 10(10): 3130-3142.
- [13] SALAZAR N, SCHMIDT S B, LAURITSEN J V. Adsorption of nitrogenous inhibitor molecules on MoS_2 and CoMoS hydrodesulfurization catalysts particles investigated by scanning tunneling microscopy[J]. Journal of Catalysis, 2019, 370: 232-240.
- [14] PIMERZIN A A, ROGANOV A A, VEREVKIN S P, et al. Bifunctional catalysts with noble metals on composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAPO-11}$ carrier and their comparison with CoMoS one in n-hexadecane hydroisomerization[J]. Catalysis Today, 2019, 329: 71-81.

- [14] LI P, ZHUANG Z, DU C, et al. Insights into the Mo-doping effect on the electrocatalytic performance of hierarchical $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{S}$ nanosheet arrays for hydrogen generation and urea oxidation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(36): 40194-40203.
- [15] SIERRAALTA A, LISBOA O, RODRIGUEZ L. Density functional theory calculation for H_2 dissociation on MoS_2 and NiMoS cluster models[J]. *Journal of Molecular Structure; THEOCHEM*, 2005, 729(1/2): 91-97.
- [16] CUI Y, YIN P, CUI X, et al. Stokes shifts of small ZnSe clusters from first-principles calculations[J]. *Molecular Physics*, 2017, 115(24): 3192-3198.
- [17] 方志刚, 沈百荣, 范康年. Co-B 非晶态合金中电子转移问题的量子化学研究[J]. *化学物理学报*, 2002, 15(1): 17-21.
FANG Z G, SHEN B R, FAN K N. Quantum chemistry study on electron transfer in Co-B amorphous alloy[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2002, 15(1): 17-21.
- [18] 李历红, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Ni_3CoP 电子性质与磁性研究[J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 43(2): 160-166.
LI L H, FANG Z G, ZHAO Z N, et al. Study on the electronic properties and magnetism of cluster Ni_3CoP [J]. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2019, 43(2): 160-166.
- [19] 徐诗浩, 方志刚, 韩建铭, 等. 团簇 V_3B_2 成键及磁性性质研究[J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 35(3): 89-96.
XU SH, FANG Z G, HAN J M, et al. Study on the bonding and magnetic properties of cluster V_3B_2 [J]. *Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2017, 35(3): 89-96.
- [20] 李雯博, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Co_5B_2 反应活性的 DFT 研究[J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 35(4): 76-83.
LI W B, FANG Z G, ZHAO Z N, et al. DFT study on the reactivity of cluster Co_5B_2 [J]. *Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2017, 35(4): 76-83.
- [21] BORGES Jr I, SILVA A M. Probing topological electronic effects in catalysis: thiophene adsorption on NiMoS and CoMoS clusters[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2012, 23(10): 1789-1799.
- [22] GRØNBORG S S, SALAZAR N, BRUIX A, et al. Visualizing hydrogen-induced reshaping and edge activation in MoS_2 and Co-promoted MoS_2 catalyst clusters[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-11.
- [23] RANGARAJAN S, MAVRIKAKIS M. DFT Insights into the competitive adsorption of sulfur- and nitrogen-containing compounds and hydrocarbons on Co-promoted molybdenum sulfide catalysts[J]. *Acs Catalysis*, 2016, 6(5): 2904-2917.
- [24] CAR R, PARRINELLO M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory[J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55(22): 2471-2474.
- [25] 喻典, 梁国明. 元素电子亲和势的密度泛函理论计算[J]. *重庆师范大学学报(自然科学版)*, 2005, 22(1): 39-42.
YU D, LING G M. Density functional theory calculation of element electron affinity[J]. *Journal of Chongqing Normal University (Natural Science)*, 2005, 22(1): 39-42.
- [26] 秦渝, 方志刚, 赵璐璐, 等. 团簇 Co_3NiB_2 异构化反应的动力学与热力学研究[J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 45(1): 67-74.
QIN Y, FANG Z G, ZHAO L L, et al. Study on the kinetics and thermodynamics of cluster Co_3NiB_2 isomerization[J]. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2021, 45(1): 67-74.
- [27] HAY P J. Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3d orbitals in transition-metal atoms[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1977, 66(10): 4377-4384.
- [28] FANG Z G, HU H Z, GUO J X. Quantum chemical study on geometry and property of cluster Ni_4P [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2006, 25(1): 7-16.
- [29] Van HAANDEL L, LONGO A, BRAS W, et al. Activation of Co-Mo-S hydrodesulfurization catalysts under refinery conditions: a combined SAXS/XAS study[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(20): 5013-5017.
- [30] BYSKOV L S, HAMMER B, NRSKOV J K, et al. Sulfur bonding in MoS_2 and Co-Mo-S structures[J]. *Catalysis Letters*, 1997, 47(3/4): 177-182.
- [31] TUXEN A K, FÜCHTBAUER H G, TEMEL B, et al. Atomic-scale insight into adsorption of sterically hindered dibenzothiophenes on MoS_2 and Co-Mo-S hydrotreating catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 295: 146-154.
- [32] Van HAANDEL L, SMOLENTSEV G, Van BOKHOVEN J A, et al. Evidence of octahedral Co-Mo-S sites in hydrodesulfurization catalysts as determined by resonant inelastic X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19): 10978-10988.
- [33] STASZAK-JIRKOVSKÝ J, MALLIAKAS C D, LOPES P P, et al. Design of active and stable Co-Mo-S_x chalcogels as pH-universal catalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(2): 197-203.
- [34] Van HAANDEL L, BREMMER G M, HENSEN E J M, et al. The effect of organic additives and phosphoric acid on sulfidation

- and activity of (Co)Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2017, 351: 95-106.
- [35] LIEBING S, MARTIN C, TREPTE K, et al. Electronic and magnetic properties of ConMom nanoclusters from density functional calculations ($n+m=x$ and $2 \leq x \leq 6$ atoms)[J]. Physical Review B, 2015, 91(15): 155421.
- [36] ZHU Y, RAMASSE Q M, BRORSON M, et al. Visualizing the stoichiometry of industrial-style Co-Mo-S catalysts with single-atom sensitivity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(40): 10723-10727.
- [37] DING S, JIANG S, ZHOU Y, et al. Catalytic characteristics of active corner sites in CoMoS nanostructure hydrodesulfurization: a mechanism study based on DFT calculations[J]. Journal of Catalysis, 2017, 345: 24-38.
- [38] 王美玲, 方志刚, 廖薇. 团簇 NiMo₃P 的稳定性及成键分析[J]. 天津科技大学学报, 2021, 36(2): 76-80.
- WANG M L, FANG Z G, LIAO W. Stability and bonding analysis of cluster NiMo₃P[J]. Journal of Tianjin University of Science and Technology, 2021, 36(2): 76-80.

Analysis of Bonding and Thermodynamic Stability of Co₃MoS Cluster

WANG Zhiyao, QIN Yu, FANG Zhigang, HOU Qianqian, ZHU Yiwen

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology, Anshan Liaoning 114051, China)

Abstract: [Purposes] In order to explore the factors affecting the stability of Co₃MoS cluster in the microscopic state, [Methods] The density functional theory is used to optimize the Co₃MoS cluster in the double and quartet states, and a total of 8 stable configurations are obtained. [Findings] The analysis of energy parameters such as the correction energy and Gibbs free energy leads to the conclusion that the thermodynamically stable optimum configuration is the single-capped triangular cone configuration 1⁽⁴⁾, which is easier to form than the other configurations. A comprehensive analysis of bond lengths and bond levels using various treatments shows that the strength of bonding between metal and non-metal atoms has a greater effect on cluster stability than the strength of bonding between metal and metal atoms, the Mo-S bond contributes the most to the total bonding level of the cluster Co₃MoS, while the bonding between the two metal atoms still contributes to the stability of the cluster Co₃MoS. [Conclusions] The bonding between metal and non-metal atoms was derived to have a strong influence on the thermodynamic stability of the clusters Co₃MoS.

Keywords: density functional theory; correction energy; bond level; stability

(责任编辑 许 甲)