论文

尖晶石结构反转提高氧还原催化活性的密度泛函研究

杨娜[†], 王俊[†], 吴光平, 李莉*, 丁炜, 齐学强, 陈四国, 魏子栋*

重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

[†]同等贡献

*通讯作者, E-mail: liliracial@cqu.edu.cn; zdwei@cqu.edu.cn

收稿日期: 2016-11-25; 接受日期: 2017-02-21; 网络版发表日期: 2017-05-22

国家自然科学基金(编号: 21376284, 21436003)资助项目

摘要 基于实验发现尖晶石型催化剂晶体结构的反转会使其对氧还原反应(ORR)的催化活性显著提高, 本文通过密度泛函理论(DFT)计算方法探究了尖晶石(Co_3O_4)-反尖晶石(Co_2FeO_4)-尖晶石(CoFe_2O_4 、 Fe_3O_4)的结构反转对氧还原催化活性提高的本质. 计算发现, 随着尖晶石结构的反转, 反尖晶石带隙收窄, 导电性增强; 费米能级按“尖晶石(Co_3O_4)>反尖晶石(Co_2FeO_4)>尖晶石(CoFe_2O_4 、 Fe_3O_4)”的次序依次降低, 氧还原第一步电子转移能力逐渐变弱. 此外, 由于反尖晶石 Co_2FeO_4 八面体占位, Fe、Co原子间的异化效应使O-O键的活化程度最为显著. 氧还原吉布斯自由能表明, 若各催化剂电子传输能力相同, 则反尖晶石 Co_2FeO_4 与尖晶石 Co_3O_4 较尖晶石 CoFe_2O_4 和 Fe_3O_4 更利于OH的脱附. 综合分析表明, 反尖晶石 Co_2FeO_4 平衡了掺杂前后尖晶石催化剂的导电性、第一步电子转移能力、对 O_2 的活化和OH的脱附能力, 呈现出最优的ORR催化活性.

关键词 尖晶石, 氧还原反应, 异化效应, 密度泛函理论, 吉布斯自由能图

1 引言

燃料电池(fuel cells)急需摆脱对贵金属铂催化剂的依赖^[1]. TiO_x 、 WO_x 、 MoO_x 、 RuO_x 、 SnO_x 、 CeO_x 、 MnO_x 和 CoO_x 等非贵金属氧化物因化学稳定性高、耐腐蚀性强、导电性优良、传质性能好、孔径度适宜以及比表面高等优点, 尤其是Co、Mn类过渡金属氧化物^[2-7], 如 MnO 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 Mn_5O_8 、 Co_3O_4 和 CoO 等, 是潜在的代替铂阴极氧还原反应(ORR)的理想催化剂^[8].

过渡金属氧化物中具有尖晶石结构的催化剂, 因其表现出良好的ORR催化活性^[9]而受到广泛的关注. 此类催化剂还可通过过渡金属掺杂, 形成拥有尖晶石结构的混合过渡金属氧化物(mixed transition-metal oxides, MTMOs), 从而大幅提高催化剂的ORR催化活性^[10,11]. MTMOs可表示为 $\text{A}_x\text{B}_{3-x}\text{O}_4$ (A、B=Co、Ni、Zn、Mn、Fe等)^[12,13], 指拥有两种金属阳离子的二元单相金属氧化物, 而不是两种金属氧化物的简单机械混合. $\text{A}_x\text{B}_{3-x}\text{O}_4$ 尖晶石体系中多价态阳离子的存在为 O_2 的可逆吸附提供化学吸附位, 使该体系表现出良好

引用格式: 杨娜, 王俊, 吴光平, 李莉, 丁炜, 齐学强, 陈四国, 魏子栋. 尖晶石结构反转提高氧还原催化活性的密度泛函研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 882-890
Yang N, Wang J, Wu G, Li L, Ding W, Qi X, Chen S, Wei Z. Density functional theoretical study on the effect of spinel structure reversal on the catalytic activity for oxygen reduction reaction. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 882-890, doi: 10.1360/N032016-00204

的电化学催化性能. 且在 $A_xB_{3-x}O_4$ 阳离子之间发生电子转移的活化能相对单金属氧化物较低, 故其导电性能更好, 更适合电化学催化的导电性要求.

近年来, 将尖晶石 MTMOs 用于 ORR 催化的研究十分活跃^[14]. Dai 等^[15]合成了 MTMOs 尖晶石催化剂 $MnCo_2O_4$, 其 ORR 催化活性相对于 Co_3O_4 ^[16] 有大幅度的提高 (以 N 掺杂石墨烯为载体), 碱性介质中, 0.75 V (vs. NHE) 时, ORR 催化电流密度甚至超过商业 Pt/C. Sun 等^[17]合成了一系列 $M_xFe_{3-x}O_4$ ($M_xFe_{1-x}O \cdot Fe_2O_3$) ($M=Mn, Fe, Co, Cu$) 尖晶石 MTMOs 催化剂, 其 ORR 催化活性顺序为 $Mn_xFe_{3-x}O_4 > Co_xFe_{3-x}O_4 > Cu_xFe_{3-x}O_4 > Fe_3O_4$, 其中 $Mn_xFe_{3-x}O_4$ 的 ORR 活性与商业 Pt/C 相当. Qusti 等^[18]利用溶剂热法制备了尖晶石氧化物 $ZnCo_2O_4$, 也比 Co_3O_4 具有更好的 ORR 催化活性. Yang 等^[19]发现 $FeCo_2O_4$ 尖晶石 MTMOs 也表现出良好的 ORR 催化活性.

研究发现, 通过 $\{Co\}[Co_2]O_4(AB_2O_4)$ 尖晶石 MTMOs 八面体位 (“{”代表四面体位, “[”代表八面体位) 上 Fe 原子部分替代到完全替代 Co 原子, 晶体结构经历了从尖晶石到反尖晶石再回到尖晶石结构的转变, 它们在碱性介质中催化 ORR 的活性顺序为 (图 S1, 见网络版补充材料): $\{Co\}[CoFe]O_4 > \{Co\}[Co_2]O_4 > \{Co\}[Fe_2]O_4 > \{Fe\}[Fe_2]O_4$. 即尖晶石 MTMOs 催化剂 ORR 催化活性与晶体结构反转关系密切, 反尖晶石催化剂 $\{Co\}[CoFe]O_4$ 表现出最优的 ORR 催化活性^[20].

基于前期的实验研究, 本文采用密度泛函理论 (DFT) 对尖晶石 MTMOs 结构反转提高 ORR 催化活性的机理做进一步的研究, 旨在从理论角度揭示尖晶石催化剂结构反转与 ORR 催化活性关系的本质. 通过计算各晶胞的导电性、(110) 晶面的表面性质, 以及其对 O_2 的吸附活化程度和 ORR 热力学反应吉布斯自由能, 建立了结构-性质-活性间的构效关系, 为寻求更好的 ORR 催化剂提供一定的理论启示.

2 计算方法和模型

2.1 计算参数和模型

本文基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT), 在 VASP (vienna ab-initio simulation package) 软件包中完成^[7]. 交换关联函数采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 结合 PBE (perdew

burke ernzerhof exchange-correlation) 泛函进行表述. 相应截断能设定为 520 eV, 对原胞模型和平板模型分别采用 $3 \times 3 \times 3$ 和 $3 \times 2 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack K 点计算其稳定结构、能量、电子结构等. 其中, 原胞模型结构优化保持全部原子弛豫, 能量和原子上力的收敛精度分别为 10^{-5} eV 和 0.02 eV/Å, 对于单点能及电子结构计算考虑自旋加 U^[21,22]. 平板模型结构拥有 6 个原子层, 固定底部两层原子, 保持表面 4 层原子弛豫进行优化, 真空层设为 15 Å, 能量和原子上力的收敛精度分别为 10^{-4} eV 和 0.05 eV/Å.

根据尖晶石 $\{A\}[B_2]O_4$ 优先占位理论^[23], 若 $\{B\}[A]$ 比 $\{A\}[B]$ 更稳定, 则 $\{A\}[B_2]O_4$ 结构会发生反转, 形成反尖晶石 $\{B\}[AB]O_4$, 即 AB 共享八面体位. 本文以尖晶石 $\{Co\}[Co_2]O_4$ 和 $\{Fe\}[Fe_2]O_4$ 原胞结构参数为基础, 考虑晶体结构的对称性, 用 Fe 原子分别取代八面体占位上 1/2 和全部的 Co 原子, 分别建立了反尖晶石 $\{Co\}[CoFe]O_4$ 和尖晶石 $\{Co\}[Fe_2]O_4$ 掺杂模型 (图 1(b, c)). 通过掺杂模型模拟的 X 射线衍射 (XRD) 与实验测试 XRD 进行对比 (图 S2), 证实掺杂模型的合理性. 根据文献^[24], $\{Co\}[Co_2]O_4(110)$ 晶面可暴露出较多八面体位点, 为 ORR 最佳活性面, 因此在后续 O_2 的活化以及 ORR 机理分析中, 选取各催化剂 (110) 晶面 (图 S3) 为研究晶面.

2.2 ORR 过程热力学

实验表明, 4 种尖晶石催化剂上 ORR ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) 均为 $4e^-$ 过程^[20], 包括两种机理, 即 O_2 质子化后离解 (联合机理) 和 O_2 直接离解机理 (解离机理), 二者的基元反应分别为式 (1~4) 和 (5~8)^[25].

氧气的吸附和氢氧化物种的脱附:

氧气氢化分解:

氢氧化物种的形成:

氢氧化物种的脱附:

氧气取代氢氧化物种与基底作用直接解离:

图1 {Co}[Co₂]O₄ (a), {Co}[CoFe]O₄ (b), {Co}[Fe₂]O₄ (c)和{Fe}[Fe₂]O₄ (d)晶胞优化结构(网络版彩图)

第1个氢氧物种的形成:

第2个氢氧物种的形成:

氢氧物种的脱附:

其中*表示催化剂表面的活性位点; (l)和(g)分别为所对应物种的液相和气相; *O₂、*O和*OH分别为ORR中间的吸附物种。

以式(1~4)为例, 其每步反应吉布斯自由能 ΔG_i 为:

$$\Delta G_1 = \Delta G_{* \text{O}_2} - \Delta G_{* \text{OH}} - G_{\text{O}_2} - \Delta G_{\text{H}^+}(\text{pH}) + \Delta G_U \quad (9)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{* \text{O}} + \Delta G_{* \text{OH}} - \Delta G_{* \text{O}_2} - \Delta G_{\text{H}^+}(\text{pH}) + \Delta G_U \quad (10)$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_{* \text{OH}} - \Delta G_{* \text{O}} - \Delta G_{\text{H}^+}(\text{pH}) + \Delta G_U \quad (11)$$

$$\Delta G_4 = -\Delta G_{* \text{OH}} - \Delta G_{\text{H}^+}(\text{pH}) + \Delta G_U \quad (12)$$

物种吸附吉布斯由能变 ΔG_j ($j = * \text{O}_2$ 、*O、*OOH和*OH)可表示为:

$$\Delta G_j = \Delta E + \Delta \text{ZPE} - T\Delta S + neU \quad (13)$$

该计算方法充分考虑了电极电位、pH、反应物浓度、物质状态等对反应过程的影响, 且相应每步基

元反应的 ΔG_i 中校正参数见表S1 (见网络版补充材料). 若 $\Delta G_i < 0$, 反应可自发进行, 若 $\Delta G_i > 0$, 则反应不能自发进行. 该方法虽已被证明能较好地预测ORR趋势, 但没有考虑催化剂电子传输能力的差异, 因此所得ORR自由能变是在假定所有催化剂具有同等电子传输能力的基础上得到的^[26].

3 结果与讨论

3.1 导电性

一般来说, 半金属和半导体材料的电子传输能力可由导电性来表征, 费米(Fermi)能级与能带相交状况直接影响材料导电性, 相交曲线越少, 导电性越低, 反之则导电性越高^[26,27]. 针对存在d或f轨道的过渡态金属, 采用DFT+U的计算方法可得到更为准确的基态性质, 且经过参数筛选(图S4)^[21,28], 设定 $U_{\text{eff}} = U - J$, $U = 5J = 0.5$).

图2(a~d)给出了{Co}[Co₂]O₄、{Co}[CoFe]O₄、{Co}[Fe₂]O₄和{Fe}[Fe₂]O₄的能带结构图. 由图可知, {Co}[Co₂]O₄上自旋能带中没有曲线穿越Fermi能级, 下自旋能带中只有曲线末梢穿过该能级, 故{Co}[Co₂]O₄整体呈现出半导体性质. {Co}[CoFe]O₄的上自旋能带虽有明显带隙, 但下自旋能带中有多条能带穿越Fermi能级, 使其整体呈现半金属性质. 同样的, {Co}[Fe₂]O₄

图2 {Co}[Co₂]O₄ (a), {Co}[CoFe]O₄ (b), {Co}[Fe₂]O₄ (c)和{Fe}[Fe₂]O₄ (d)的能带结构图. 其中黑色和红色曲线分别表示自旋向上和向下能带(网络版彩图)

和{Fe}[Fe₂]O₄的上、下自旋能带与{Co}[CoFe]O₄类似, 均表现为半金属性质.

据此, 从能带分析得出, 随着尖晶石结构的反转, 4种催化剂导电性顺序为{Co}[Co₂]O₄<{Co}[CoFe]O₄≈{Co}[Fe₂]O₄≈{Fe}[Fe₂]O₄, 即从反尖晶石{Co}[CoFe]O₄开始, 催化剂呈现半金属特性, 具有更好的导电性, 利于催化剂内部电子的转移.

3.2 表面性质

差分电荷密度图(deformation charge density)和分态密度图可分别表示体系中几何构型改变后电荷的重新分布情况及原子间特定轨道相互作用状况. 电荷密度差为: $\Delta\rho = \rho_{sc} - \rho_{atom}$, 即成键后的电荷密度(ρ_{sc})与对应的点的原子电荷密度(ρ_{atom})之差, 从中可得各原子电子耦合、叠加过程中的电荷移动以及成键极化方向等性质^[29].

图3为4种催化剂(110)晶面上八面体占位金属原子在不同方向上的差分电荷密度图, 红色表示电荷集聚, 蓝色表示电荷缺失. 从图中可看出, 尖晶石结构{Co}[Co₂]O₄、{Co}[Fe₂]O₄和{Fe}[Fe₂]O₄八面体上均为相同原子, 各金属原子间电荷分布较为均匀、对称.

进一步比较三者俯视图可发现, {Co}[Fe₂]O₄中Fe原子周围红色电荷堆积所对应的等势线密度要明显高于其他二者, 即该位点Fe原子得电子趋势较为明显. 与尖晶石结构不同, 反尖晶石结构{Co}[CoFe]O₄中Co、Fe共享八面体位. 如图3(b)所示, Fe、Co间电荷主要靠近Fe原子, 电荷出现显著的异化现象, 且Fe与Fe间的电荷集聚程度显著大于Co与Co. 进一步从侧视图可以看出Fe-O间电荷密度大于Co-O, 即Fe-O间电荷转移程度更明显.

图4给出4种正反尖晶石(110)晶面上金属原子d轨道分态密度(PDOS)图, 图中数值为d电子数. 图4(a)为尖晶石四面体体心Co原子d轨道PDOS, 随着尖晶石中Fe含量的增加, PDOS逐渐朝Fermi能级附近发生微小偏移, 相应d电子数依次减小, 分别为7.238、7.206、7.166. 图4(b)为尖晶石八面体体心的Co和Fe原子d轨道PDOS. 分别以尖晶石{Co}[Co₂]O₄和{Fe}[Fe₂]O₄的Co (7.315)和Fe (6.242) d电子数为上下限参考值. 相比参考值, 反尖晶石{Co}[CoFe]O₄中八面体体心的Co的d电子数(7.303)减少, Fe的d电子数(6.366)增加, 由于O原子p轨道电子数变化值非常小(0.001) (图S5), 故判断电子从Co流向Fe, 其与图3(b)差分密度所示结果吻合.

图3 $\{Co\}[Co_2]O_4$ (a), $\{Co\}[CoFe]O_4$ (b), $\{Co\}[Fe_2]O_4$ (c)和 $\{Fe\}[Fe_2]O_4$ (d) (110)晶面八面体占位上的差分电荷密度(网络版彩图)

图4 $\{Co\}[Co_2]O_4$ 、 $\{Co\}[CoFe]O_4$ 、 $\{Co\}[Fe_2]O_4$ 和 $\{Fe\}[Fe_2]O_4$ 的(110)晶面上四面体占位(a)和八面体占位(b)金属原子d轨道分态密度(PDOS)图(网络版彩图)

尖晶石 $\{Co\}[Fe_2]O_4$ 八面体占位Fe的d电子数较反尖晶石 $\{Co\}[CoFe]O_4$ 略有降低,但仍高于尖晶石 $\{Fe\}[Fe_2]O_4$ 。结合 $\{Co\}[Fe_2]O_4$ 上四面体体心Co的d电子数的变化和O原子p轨道电子数的变化,可证实 $\{Co\}[Fe_2]O_4$ 中Co将电子同时转移给Fe和O。此结果与图3(c)一致,且回答了Fe周围电荷源于何处的问题。

综合差分电荷密度与态密度分析可知, $\{Co\}[CoFe]O_4$ 和 $\{Co\}[Fe_2]O_4$ 中Fe、Co原子共存,其中Fe原子有聚集电子的作用,会将Co原子的电子直接或以O为桥梁间接夺走。其中反尖晶石 $\{Co\}[CoFe]O_4$

因八面体体心Co与Fe原子异化,有明显的电荷转移现象。由于 O_2 的吸附、活化与催化剂表面的电子结构密切相关,因此可推测,具有表面电荷异化现象的反尖晶石 $\{Co\}[CoFe]O_4$ 应具有与其他尖晶石催化剂不同的ORR催化活性。

3.3 氧还原活性

ORR是氧分子从催化剂活性表面不断获取电子的反应^[30]。根据前线分子轨道理论^[31],电子转移难易程度与催化剂表面的Fermi能级值相关^[32],合适的Fermi能

级在无需或些许改变催化剂上电子能级能量的情况下就可发生电子转移. 表1显示, 尖晶石 $\{\text{Co}\}[\text{Co}_2]\text{O}_4$ (110)晶面具有最高的Fermi能级, 且随催化剂Fe含量的增加, Fermi能级依次降低, 即催化剂与 O_2 间的电子转移能力依次变弱.

O_2 分子采用稳定的桥式吸附与催化剂表面进行相互作用(图S4)^[33]. 计算发现(表1), $\{\text{Fe}\}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ (110)晶面上八面体体心Fe原子与 O_2 相互作用, O—O键直接断裂, ORR过程遵循分解机理(式(5~8)). 其余3种催化剂(110)晶面, 八面体位点上 O_2 可稳定吸附, ORR过程遵循联合机理(式(1~4)). O_2 稳定吸附的前提下, 反尖晶石 $\{\text{Co}\}[\text{CoFe}]\text{O}_4$ 因八面体占位上Fe与Co间的异化, 对O—O键的活化程度最大, 有利于质子化过程中该键的断裂.

忽略4种尖晶石导电能力的差异, 以(110)晶面上最具差异性的八面体体心位为催化中心, 绘制了ORR的热力学吉布斯自由能阶梯曲线, 如图5所示. 由图5可知, 平衡电位下, 催化剂表面O物种质子化以及OH物种脱附的自由能变化均表现为阶梯向上, 即该步骤为吸热过程, 属于非自发过程. 其中, OH物种脱附的自由能变要明显大于O物种质子化自由能变, 故二者虽均为非自发过程, 但OH物种脱附步骤在各ORR基元步骤中最难进行, 为速度控制步骤. 据此, 可通过直接比较4种尖晶石(110)晶面各八面体位点上OH物种脱附的自由能变值来判断其催化ORR的能力.

比较OH物种脱附的自由能变值可知, 尖晶石 $\{\text{Co}\}[\text{Co}_2]\text{O}_4$ 上Co—Co位点OH物种脱附自由能变(1.53 eV)最

低, 说明其OH最易脱附. 随着Fe含量的增加, 反尖晶石 $\{\text{Co}\}[\text{CoFe}]\text{O}_4$ 上该步的自由能变值变化不大, 具体到Co—Co、Co—Fe和Fe—Fe位点上该值分别为1.80、1.57和1.68 eV, 均利于OH的脱附. 而尖晶石 $\{\text{Co}\}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ 和 $\{\text{Fe}\}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ 上OH脱附自由能变值则显著增大, 分别为2.48和4.11 eV, 脱附困难. 据此, 若各催化剂的电子传输能力相同, 随着尖晶石结构的反转, 4种催化剂的ORR催化活性顺序为 $\{\text{Co}\}[\text{Co}_2]\text{O}_4 \approx \{\text{Co}\}[\text{CoFe}]\text{O}_4 > \{\text{Co}\}[\text{Fe}_2]\text{O}_4 > \{\text{Fe}\}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$.

图6综合了尖晶石导电性、Fermi能级、 O_2 的活化与强吸附物种吉布斯自由能, 随Fe含量和结构变化的趋势图. 从图中可以发现, 随着Fe含量的增加, 晶体结构经历了从尖晶石-反尖晶石-尖晶石的反转过程, 其导电性从半导体向半金属转变; Fermi能级值逐步降低; O_2 的活化程度经历了增大-减小-离解的过程; 速控步OH脱附的自由能变则由小逐步增大. 在该系列变化过程中, 反尖晶石 $\{\text{Co}\}[\text{CoFe}]\text{O}_4$ 在具有更好导电性的同时, 具有适中的Fermi能级值, 最优的 O_2 活化能

表1 各尖晶石(110)晶面Fermi能级值及相应位点O—O键距

Catalysts	Sites	Fermi level (eV)	$d_{\text{O-O}}$ (Å)
$\{\text{Co}\}[\text{Co}_2]\text{O}_4$	Co—Co	-0.379	1.352
	Co—Co		1.358
$\{\text{Co}\}[\text{CoFe}]\text{O}_4$	Co—Fe	-0.544	1.361
	Fe—Fe		1.371
$\{\text{Co}\}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$	Fe—Fe	-0.698	1.357
$\{\text{Fe}\}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$	Fe—Fe	-0.736	Dissociation

图5 $\{\text{Co}\}[\text{Co}_2]\text{O}_4$ 、 $\{\text{Co}\}[\text{CoFe}]\text{O}_4$ 、 $\{\text{Co}\}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ (a)和 $\{\text{Fe}\}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ (b) (110)晶面八面体体心位为活性中心计算的ORR吉布斯自由能图(网络版彩图)

图6 催化剂性质随Fe含量与结构变化的趋势图(网络版彩图)

力, 较低(与 $\{Co\}[Co_2]O_4$ 相当)的OH脱附(速控步)自由能变, 从而具有较其他尖晶石催化剂更优的ORR催化活性。

4 结论

综上所述, 以尖晶石结构 $\{Co\}[Co_2]O_4$ 和 $\{Fe\}[Fe_2]O_4$ 为基础, 改变八面体体心Co与Fe的比例, 确认随Fe含量的增加, 催化剂结构经历了尖晶石($\{Co\}[Co_2]O_4$)-反尖晶石($\{Co\}[CoFe]O_4$)-尖晶石($\{Co\}[Fe_2]O_4$ 、 $\{Fe\}[Fe_2]O_4$)的转变。晶胞能带结构计算发现, 随Fe含量的增加, 尖晶石从半导体向半金属特性转变, 即反尖晶石型 $\{Co\}[CoFe]O_4$ 呈现半金属特性, 具有更好的导电性。催化剂(110)晶面差分电荷分

析发现, 因反尖晶石八面体占位上的Fe-Co原子间明显的电荷异化现象, 促使O-O键的活化程度增大。随催化剂Fe含量的增加, 其Fermi能级依次降低, 催化剂与O₂间的第1步电子转移能力依次变弱。尖晶石型 $\{Co\}[Co_2]O_4$ (110)和反尖晶石型 $\{Co\}[CoFe]O_4$ (110)晶面上氧还原的速控步——OH的脱附, 具有最低的反应自由能变值; 随着Fe含量进一步增加, 后续尖晶石型催化剂不利于OH的脱附, 催化活性降低。据此可确认, 反尖晶石型 $\{Co\}[CoFe]O_4$ 因结构反转产生的电荷异化效应, 使其综合了前后尖晶石型催化剂最优的各项性质, 即导电性、电子转移能力、O-O键的活化以及OH的脱附能力, 从而呈现出最优的ORR催化活性。

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com。补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

参考文献

- Guo S, Zhang S, Sun S. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 8526–8544
- Andersen NI, Serov A, Atanassov P. *Appl Catal B Environ*, 2015, 163: 623–627
- Ishihara A, Hamazaki M, Arao M, Matsumoto M, Imai H, Kohno Y, Matsuzawa K, Mitsushima S, Ota K. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: F603–F609

- 4 Hong WT, Risch M, Stoerzinger KA, Grimaud A, Suntivich J, Shao-Horn Y. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 1404–1427
- 5 Ota K, Tamura Y, Nagai T, Matsuzawa K, Mitsushima S, Ishihara A. *ECS Trans*, 2016, 75: 875–883
- 6 Feng J, Liang Y, Wang H, Li Y, Zhang B, Zhou J, Wang J, Regier T, Dai H. *Nano Res*, 2012, 5: 718–725
- 7 Selvakumar K, Senthil Kumar SM, Thangamuthu R, Ganesan K, Murugan P, Rajput P, Jha SN, Bhattacharyya D. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 6604–6618
- 8 Nie Y, Li L, Wei Z. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2168–2201
- 9 Du J, Pan Y, Zhang T, Han X, Cheng F, Chen J. *J Mater Chem*, 2012, 22: 15812–15818
- 10 Zhai X, Yang W, Li M, Lv G, Liu J, Zhang X. *Carbon*, 2013, 65: 277–286
- 11 Davari E, Johnson AD, Mittal A, Xiong M, Ivey DG. *Electrochim Acta*, 2016, 211: 735–743
- 12 Yuan C, Wu HB, Xie Y, Lou XWD. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 1488–1504
- 13 Suntivich J, Shao-Horn Y. *ECS Trans*, 2013, 58: 715–726
- 14 Liu Y, Li J, Li W, Li Y, Chen Q, Liu Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 9225–9234
- 15 Liang Y, Wang H, Zhou J, Li Y, Wang J, Regier T, Dai H. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 3517–3523
- 16 Liang Y, Wang H, Diao P, Chang W, Hong G, Li Y, Gong M, Xie L, Zhou J, Wang J, Regier TZ, Wei F, Dai H. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15849–15857
- 17 Zhu H, Zhang S, Huang YX, Wu L, Sun S. *Nano Lett*, 2013, 13: 2947–2951
- 18 Pu Z, Liu Q, Tang C, Asiri AM, Qusti AH, Al-Youbi AO, Sun X. *J Power Sources*, 2014, 257: 170–173
- 19 Yan W, Yang Z, Bian W, Yang R. *Carbon*, 2015, 92: 74–83
- 20 Wu G, Wang J, Ding W, Nie Y, Li L, Qi X, Chen S, Wei Z. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 1340–1344
- 21 Wang Y, Cheng HP. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 2106–2112
- 22 Chen J, Selloni A. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 2808–2814
- 23 Burdett JK, Price GD, Price SL. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 92–95
- 24 Ha DH, Moreau LM, Honrao S, Hennig RG, Robinson RD. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 14303–14312
- 25 Yu L, Pan X, Cao X, Hu P, Bao X. *J Catal*, 2011, 282: 183–190
- 26 王俊, 李莉, 魏子栋. 物理化学学报, 2016, 32: 321–328
- 27 Feng L, Liu Y, Zhao J, Ding Y. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 30325–30332
- 28 Wang L, Maxisch T, Ceder G. *Phys Rev B*, 2006, 73: 195107–195113
- 29 Wang H, Wang H, Chen Y, Liu Y, Zhao J, Cai Q, Wang X. *Appl Surf Sci*, 2013, 273: 302–309
- 30 Nørskov JK, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin JR, Bligaard T, Jónsson H. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 17886–17892
- 31 李莉, 魏子栋, 章毅, 齐学强, 夏美荣, 张捷, 邵志刚, 孙才新. 中国科学: 化学, 2008, 9: 769–776
- 32 Marcus RA. *Rev Mod Phys*, 1993, 65: 599–610
- 33 Dai J, Yuan J. *Phys Rev B*, 2010, 81: 165414

Density functional theoretical study on the effect of spinel structure reversal on the catalytic activity for oxygen reduction reaction

Na Yang[†], Jun Wang[†], Guangping Wu, Li Li^{*}, Wei Ding, Xueqiang Qi, Siguo Chen, Zidong Wei^{*}

College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

[†]These authors contributed equally to this work

^{*}Corresponding authors (email: liliracial@cqu.edu.cn; zdwei@cqu.edu.cn)

Abstract: Our previous work has proved that the crystalline structure reversal of spinel can significantly promote the catalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR). In this work, we perform a comprehensive density function theory (DFT) calculation to elucidate the effect of the reversing crystalline structure on the electronic structure and catalytic activity of the spinel catalysts. As the spinel structure reversed, the conductivity of the catalysts increases and the Fermi level of the catalysts decreases. It indicates that the inverse spinel Co_2FeO_4 exhibits both a higher conductivity and an easier electron transfer to O_2 . More importantly, the inverse spinel Co_2FeO_4 activates the O–O bond significantly owing to a dissimilarity effect of the distinct metal atoms co-occupying octahedral sites. Furthermore, the Gibbs free energy diagram of ORR demonstrates that the rate-determining step, OH desorption, shows a lower Gibbs free energy on both the inverse spinel Co_2FeO_4 and the spinel Co_3O_4 than that on the spinel CoFe_2O_4 and Fe_3O_4 . Thus, it can be deemed that the inverse spinel Co_2FeO_4 contains the best properties of the spinel catalysts and displays the best catalytic activity for the ORR.

Keywords: spinel, oxygen reduction reaction, dissimilarity effect, density function theory, Gibbs free energy diagram

doi: [10.1360/N032016-00204](https://doi.org/10.1360/N032016-00204)