

文章编号:1000-5862(2019)06-0565-11

尖晶石表面结构与催化性能的研究进展

张荣斌¹, 李 莉¹, 蔡建信¹, 庆绍军², 高志贤², 冯 刚^{1*}

(1. 江西省环境与能源催化重点实验室, 南昌大学化学学院, 江西 南昌 330031; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘要:尖晶石型氧化物具有优异的催化性能,其金属原子的落位、表面原子配位环境、禁带宽度、电荷布局等均影响其催化性能。该文综述了尖晶石应用于电催化、光催化、甲醇重整制氢催化体系的研究进展,强调了尖晶石表面结构与催化性能的关系,其中含 Co、Mn 尖晶石广泛应用于电催化体系, Mn 的占据几何位置及化合价对于解释含 Mn 尖晶石的催化 ORR 和 OER 性能是至关重要的; 尖晶石由于带隙较小而可以有效利用可见光,在光催化制氢及光降解方面有优异的性能; CuAl_2O_4 在甲醇重整制氢体系中有优异的催化性能, Ni、Cu 团簇负载在尖晶石表面上可以抑制 Ni、Cu 形成大颗粒, 助剂 Ni 掺杂在尖晶石表面中可以缓释铜的释放从而使得催化剂稳定性增强, Ni 更倾向于掺杂在表面中的八面体 Al 位; 水在 CuAl_2O_4 尖晶石表面上可以形成解离吸附。

关键词:尖晶石; 电催化; 光催化; 甲醇重整制氢; 密度泛函理论

中图分类号:O 643; TM 277 **文献标志码:**A **DOI:** 10. 16357/j. cnki. issn1000-5862. 2019. 06. 03

0 引言

尖晶石氧化物是重要的无机材料,在现代工业中广泛用作颜料、陶瓷、超导、光学材料和催化剂^[1]。尖晶石结构材料显示出高温稳定性、优异的硬度、化学性质稳定以及耐酸和耐碱的优点,其具有广泛的应用,例如光催化、缓冲层、耐火材料等^[2-4]。尖晶石材料的性能与尖晶石的结构有密切关系。一般尖晶石的结构为 $\text{A}_x\text{B}_{1-x}(\text{A}_{1-x}\text{B}_{1+x})\text{O}_4$, 其中括号内为八面体配位阳离子, 括号外为四面体配位阳离子, x 表示四面体位 2 价阳离子的分数; 当 $x=1$ 时为正尖晶石, 当 $x=0$ 时为反尖晶石, 当 $0 < x < 1$ 时为混合尖晶石; 这里阳离子在尖晶石中的占位以及阳离子的电荷分布对材料性能有较大影响。阳离子的占位在很大程度上取决于尖晶石氧化物的制备条件, 包括温度、退火时间、周围的自然环境和压力、冷却等^[5]。同时,在不同的制备条件下,阳离

子的氧化态发生变化。正是阳离子在四面体和八面体位置之间交换的灵活性以及阳离子化合价的可变性使尖晶石氧化物的物理化学特性多样化。本文将对尖晶石在电化学、光催化、甲醇重整催化体系中的应用做综述及评价。

1 尖晶石氧化物的结构特征

尖晶石晶体结构属于立方晶系 $Fd-3m$ 空间群, 通式为 AB_2O_4 , 尖晶石晶胞有 24 个阳离子, 32 个阴离子。一般 A 离子是 +2 价的阳离子, B 离子为 +3 价的阳离子, 但也有少数 A 离子是 +4 价的阳离子, B 离子为 +2 价的阳离子。在正尖晶石结构中, A 离子占据四面体位中心, B 离子占据八面体位中心; 在反尖晶石中, A 离子占据八面体位中心, 50% 的 B 离子占据四面体位中心, 50% 的 B 离子占据八面体位中心; 在混尖晶石中, 既有正尖晶石的部分也有反尖晶石的部分。尖晶石晶体结构示意图如图 1 所示。

收稿日期:2019-07-20

基金项目:国家自然科学基金(21763018, 21673270, 21503254, 21875096) 和江西省自然科学基金(20181BAB203016, 20181BCD40004) 资助项目。

作者简介:张荣斌(1969-), 男, 江西余干人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事稀土催化材料方面的研究。E-mail: rbzhang@ncu.edu.cn

通信作者:冯 刚(1982-), 男, 河南开封人, 副教授, 博士, 主要从事多相催化、量子化学计算方面的研究。E-mail: fenggang@ncu.edu.cn

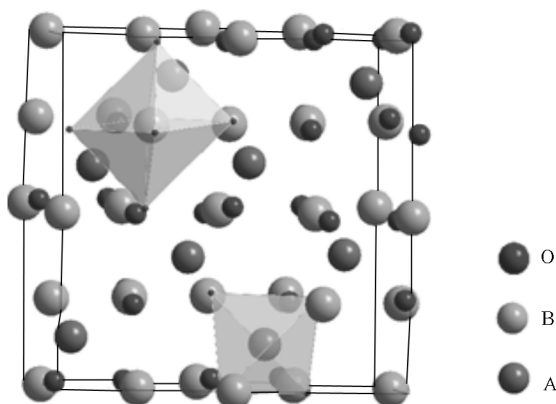


图1 尖晶石晶体结构示意图

2 尖晶石应用于电催化体系

氧还原反应(ORR)和氧析出反应(OER)在燃料电池^[8]、金属-空气电池^[9]和水电解槽^[10]中均起着重要作用.对于ORR和OER,最有效的催化剂分别为Pt^[11]、IrO₂和RuO₂^[12-13].然而,这些贵金属催化剂的稀缺性阻碍了它们的大规模应用.尖晶石氧化物具有活性高、制备成本低、制备简单和稳定性高的特点,并且具有尖晶石结构的混合价过渡金属氧化物被确定为碱性条件下ORR的活性催化剂^[14-16].近年来,尖晶石催化剂已被广泛用于ORR和OER,如NiCo₂O₄^[17]、MnFe₂O₄^[18]、Co_xMn_{3-x}O₄^[19-21]、Co₃O₄/rGO(还原的氧化石墨烯)^[21]、LiMn₂O₄^[22]等,它以优异的电催化性能为贵金属制备ORR的高效催化剂提供了有可能的替代方法.

在颇具前景的金属氧化物中,含有Mn、Co的尖晶石具有极优异的氧还原活性,因而备受关注.最近有研究表明,四面体和八面体位点都可以存在Mn的多价态^[19,23].以上发现表明:Mn决定了MnCo₂O₄尖晶石的ORR/OER活性,而Co的作用较小.Wei Chao等^[17]发现各种MnCo₂O₄的ORR/OER活性在八面体位置中表现出的火山形状是Mn价态的函数,同时得出的结论在八面体位点上的活性阳离子的占据是尖晶石的活性描述符.也发现了尖晶石中比例Mn/Co是影响其氧还原活性的根本原因,最佳Mn/Co摩尔比为0.43,并证实了八面体位在催化反应中的主导作用.该研究通过同步辐射X-射线吸收光谱和X-射线光电子能谱对尖晶石中阳离子的电子结构进行了全面的解析,发现Mn和Co在共棱八面体中的超交换作用从根本上决定了这2种金属阳离子的电子结构,而阳离子电子结构的变化进一步

作用于其氧还原反应.当部分Co替代Mn时,Mn倾向于将其中1个电子通过共用的氧转移给Co,实现 $Mn^{3+} + Co^{3+} \longrightarrow Mn^{4+} + Co^{2+}$ 的超交换,这种超交换作用改变了活性金属锰的eg轨道占据电子数,eg的占据电子数进而成为主导催化活性的关键参数^[24].

过渡金属的几何位置或配位环境在电催化反应中起着至关重要的作用^[17,25-26].考虑到尖晶石氧化物催化的ORR和OER,Zhou Ye等^[27]对过渡金属尖晶石MnFe₂O₄氧化物催化ORR和OER进行了研究.通过在空气中进行简单的退火过程来调节阳离子分布和Mn价态.具体而言,随着退火温度从200℃升高到400℃,Mn²⁺逐渐被氧化成Mn³⁺,并且更多的Mn阳离子从尖晶石MnFe₂O₄中的四面体位置转移到八面体位置.发现几何位置和阳离子化合价的影响对于解释尖晶石MnFe₂O₄催化ORR和OER性能至关重要.八面体位Mn占有率校正的催化活性揭示了Mn氧化态的作用:Mn³⁺比Mn²⁺更具催化活性.在理解混合金属尖晶石氧化物的催化活性时,强调了催化活性过渡金属阳离子的配位环境和氧化态的重要性.

众多科研工作者研究了离子掺杂尖晶石正极材料的电化学催性能.吕东生等^[28]得出Co、Cr、Ni、Cu、Al 5种元素的掺杂稳定了LiMn₂O₄尖晶石的结构.崔萍等^[29]研究了Zn掺杂LiMn₂O₄,Zn的掺杂细化了尖晶石颗粒,分散性更好,增强了锂离子在固相中的扩散能力.Wu Tianze等^[30]提出了一种促进在无活性却低成本的CoAl₂O₄上进行表面重建的方法,并通过少量Fe取代Al来提高其OER性能,生成的CoFe_{0.25}Al_{1.75}O₄的性能优于某些钙钛矿和IrO₂.结合一系列原位表征结果,笔者提出在OER反应条件下,Fe一方面可以促进CoAl₂O₄表面重构生成活性CoOOH化合物,并激活重构羟基氧化物的去质子化作用,诱导带负电的氧作为活性位点,从而显著提高CoAl₂O₄的OER活性;另一方面,Fe促进了Co的预氧化并通过影响O_{2p}电子结构引入了较大的结构灵活性,这导致表面氧空位的累积以及晶格氧氧化,进而通过Al³⁺的浸出终止了重构.N掺杂碳纳米管(NCNT)上生长的尖晶石Co₂FeO₄/(Co_{0.72}Fe_{0.28})_{Td}(Co_{1.28}Fe_{0.72})_{Oct}O₄纳米粒子组成的双功能氧电极,该电极具有优于同领域的贵金属催化剂的性能.理论计算和磁测量表明,将Fe³⁺离子引入Co₃O₄晶格会引起Co的3d电子的离域和自旋态转变. Fe³⁺离子可在自旋和电荷效应的作用下有效激活相邻的Co³⁺离子,从而增强了杂化尖晶石Co₂FeO₄的固有氧催化活性^[31].

3 尖晶石应用于光催化体系

尖晶石型化合物作为一种新型光催化剂,其禁带宽度较小、太阳光利用率较高.这种材料可以在可见光照射下具有光催化活性.如 TiO_2 ^[52]、 ZnS ^[53] 和 SrTiO_3 ^[54],由于它们的带隙宽而在紫外线照射下是有效的,铁氧体的优点是具有能吸收可见光的带隙以及尖晶石晶体结构,每个铁氧体具有大约 2 eV 或更小宽度的带隙,从而使其在可见光照射下有效.而诸如 NiFe_2O_4 ^[55]、 MgFe_2O_4 ^[56]、 ZnFe_2O_4 ^[57]、 CuFe_2O_4 ^[58],则由于其带隙较小而可以有效利用可见光.

姜妍彦等^[59]用无机盐溶胶-凝胶法制备了尖晶石型 CuAl_2O_4 纳米粉体,对光催化降解甲基橙有较好的可见光催化活性,同时也研究了锌尖晶石 ZnMO_4 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) 纳米晶体的制备,该尖晶石晶体在可见光下对染料的光催化降解具有良好的光催化活性^[60].后来又报道了用溶胶-凝胶燃烧合成 CuAl_2O_4 纳米颗粒,其晶体尺寸为 17 ~ 26 nm.结果表明:煅烧温度是获得较小粒度的最有效因素.在可见光下研究了 CuAl_2O_4 的光催化性能,结果表明低温煅烧的样品是较好的光催化剂^[61].

S. Saadi 等^[62]研究了尖晶石 CuM_2O_4 ($M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ 和 Co) 的光辅助析氢.尖晶石型氧化物 MFe_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ 等) 由于具有良好的稳定性、易合成等多种优点而被认为是光催化制氢的有前途的材料.然而这些粉末状氧化物显示出低表面积、不规则的形态和颗粒的团聚,使其催化活性受到限制.因此,人们合成了 II 型异质结构,如 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ^[64,63]、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ ^[64]、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{氧化石墨烯}$ ^[65]、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ^[66]、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ^[67]、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[68]、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{石墨烯}$ ^[69]、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ^[70]、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ^[71]、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[72],在降解水污染物(铬酸盐 VI、亚甲基蓝 MB、甲基橙 MO 等)及光催化制 H_2 时性能增强. A. Soto-Arreola 等^[73]通过简单的浸渍方法制成铁氧体 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$,最佳数量的 ZnO (3%) 的引入促进了异质结构中适当的电荷分离和转移,从而增强了材料在紫外光下产生氢的光催化活性.刘楠等^[74]的研究表明在光催化制氢中,它必须满足 2 个条件:(i) 禁带宽度要大于水的分解电压;(ii) 导带的电势要比氢电极电势略低,价带电势则应比氧电极电势略高.

4 尖晶石应用于甲醇水蒸气重整的催化体系

铜基尖晶石催化甲醇重整制氢(MSR)反应.铜

基催化剂由于其低成本、高选择性和低温反应条件而在化工、新能源、精细化学品加工等领域中有着广泛的应用,如甲醇重整制氢^[55-56]、二甲醚重整^[57-58]、水煤气变换^[59]等.然而,大多数铜催化剂的活性随着时间的推移逐渐下降,其中一个主要原因是铜颗粒的热烧结. Zou Xueru 等^[60]在研究 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 时发现,高温煅烧后形成的铜铝尖晶石在经 300 °C 预还原处理后对甲醇重整制氢具有较高的活性及稳定性.李光俊等^[61]通过柠檬酸盐工艺制备的铜基尖晶石催化剂(CuAl_2O_4 、 CuFe_2O_4 、 CuCr_2O_4) 在没有预还原的情况下被应用于 MSR 中,其中 Cu-Al 尖晶石催化效果比 Cu-Fe 和 Cu-Cr 尖晶石催化活性更好,但由于 Cu-Al 尖晶石表面积($2.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 低,不能满足商业催化要求.后采用固相法合成 CuAl_2O_4 尖晶石,其比表面积得到了显著的改善,所得的催化剂的活性及稳定性得到了大幅度地提高^[62-63],其在选取铜源方面,发现以氢氧化铜作为铜源合成的催化剂比乙酸铜和硝酸铜具有更好的缓释催化性能^[64].问题在于大部分铜从尖晶石结构中释放后, CuAl_2O_4 尖晶石催化剂在长催化运行期间也会失活,这是因为 CuAl_2O_4 尖晶石长时间运行会分解成 Al_2O_3 和 Cu^[65].

Shi Liu 等^[66-67]用密度泛函理论研究了金属(Ni、Cu)团簇负载在 CuAl_2O_4 尖晶石表面上,单个 Ni、Cu 原子在 CuAl_2O_4 尖晶石表面上最稳定的吸附能分别为 -5.30、-4.46 eV. Ni 团簇在尖晶石表面上的吸附能比 Cu 团簇在尖晶石表面上的吸附能大约高 1 eV,这表明 Ni 团簇在尖晶石表面上的吸附更加稳定.态密度和 Bader 电荷结果表明 Ni、Cu 团簇在 CuAl_2O_4 尖晶石表面上的吸附伴随电荷而发生转移. Bader 电荷分析表明,单个 Ni 原子、 Ni_2 、 Ni_3 和 Ni_4 在 CuAl_2O_4 尖晶石(100)表面上被氧化为 +0.73、+1.30、+1.48、+1.62 e,而在(110)表面上被氧化为 +0.52、+1.08、+1.38、+1.67 e. 单个 Cu 原子、 Cu_2 、 Cu_3 和 Cu_4 在 CuAl_2O_4 尖晶石(100)表面上被氧化为 +0.68、+1.24、+1.13、+1.25 e,而在(110)表面上被氧化为 +0.57、+1.00、+0.97、+1.31 e(见表1).这表明 CuAl_2O_4 尖晶石的(100)表面比(110)表面从负载的金属中具有更强的获得电子能力.随着 Cu 和 Ni 团簇变大,从金属转移到表面的总电荷变大.然而,从每个 Ni、Cu 原子转移到尖晶石表面的平均 Bader 电荷变小,这表明随着 Ni、Cu 负载量的增加, CuAl_2O_4 尖晶石表面从负载的金属中获得电子的能力变弱.

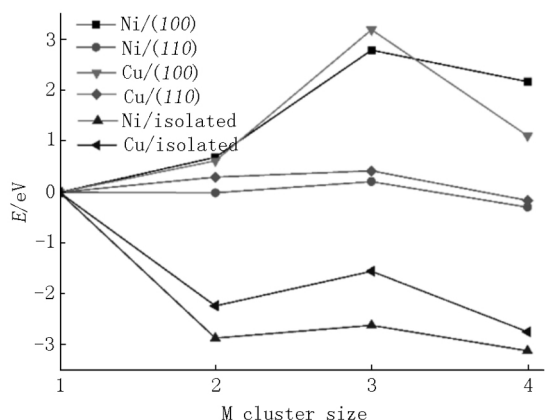
表1 M(Ni,Cu)在 CuAl_2O_4 尖晶石表面的最优吸附位点、吸附能和 Bader 电荷

团簇	吸附位点	吸附能/eV	Bader 电荷/e
Ni_1	(100) -O(5,6) -Cu(2,3)	-5.30	+0.73
Ni_2	(100) -O(3,5,6,8) -Cu(1,3)	-7.03	+0.65, +0.65
Ni_3	(100) -O(3,4,5,6,8) -Cu(1,2,3)	-6.93	+0.53, +0.36, +0.59
Ni_4	(100) -O(3,4,5,6,8) -Cu(1,2,3)	-6.94	+0.27, +0.29, +0.50, +0.56
Ni_1	(110) -O(5,6) -Cu(1) -Al _{sub}	-4.08	+0.52
Ni_2	(110) -O(5,6,7,8) -Cu(1,2) -Al _{sub}	-5.30	+0.54, +0.54
Ni_3	(110) -O(2,5,6,7) -Cu(2,3) -Al _{sub}	-6.56	+0.38, +0.41, +0.59
Ni_4	(110) -O(2,3,5,6,7 _{sub}) -Cu(1,2,3,4) -Al _{sub}	-7.81	+0.20, +0.40, +0.52, +0.55
Cu_1	(100) -O(5,6) -Cu(3)	-4.46	+0.68
Cu_2	(100) -O(3,5,6,8) -Cu(1,3)	-6.02	+0.62, +0.62
Cu_3	(100) -O(3,5,6,8) -Cu(1,2,3)	-5.83	-0.02, +0.51, +0.64
Cu_4	(100) -O(3,5,6,8) -Cu(2,3)	-6.44	+0.00, +0.29, +0.32, +0.64
Cu_1	(110) -O(7,8)	-3.27	+0.57
Cu_2	(110) -O(5,6,7,8) -Cu(1,2)	-4.11	+0.50, +0.50
Cu_3	(110) -O(2,3,6,7) -Cu(2)	-5.35	+0.26, +0.30, +0.41
Cu_4	(110) -O(2,3,6,7,8) -Cu(2,3,4)	-6.03	+0.03, +0.39, 0.42, +0.47

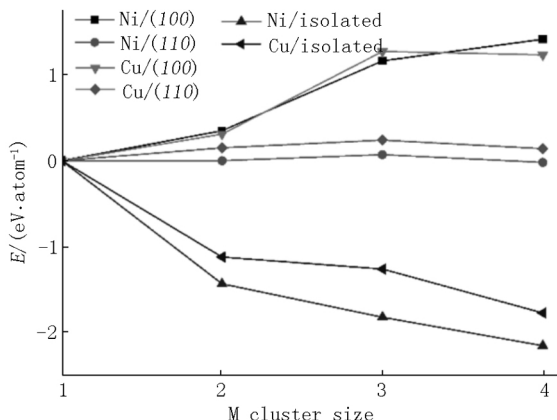
M(Ni,Cu) 团簇在气相和 CuAl_2O_4 表面上的生长能及聚合能也被研究报道. 如图2所示, M_n ($n=2,3,4$) 团簇在 CuAl_2O_4 (100) 和 (110) 表面上的生长能为正, 这表明单个金属 M 原子、 M_2 和 M_3 再得到一个 M 原子生长成 M_2 、 M_3 和 M_4 在 CuAl_2O_4 表面上的生长在热力学上是不利的. 而对于气相中的 Ni、Cu 团簇的生长在热力学上是有利的. CuAl_2O_4 表面上 Ni、Cu 团簇的每个 Ni、Cu 原子的聚集能为正, 而气相 Ni、Cu 聚合能为负. 它揭示了气相 Ni、Cu 原子容易聚合成大颗粒, 而 Ni、Cu 负载在尖晶石 (100) 和 (110) 表面上可以抑制 Ni、Cu 聚合成大颗粒. 值得注意的是, 相比于 Ni 团簇, Cu 团簇在 CuAl_2O_4 (100) 表面上的生长能与聚合能正值更大, 这表明 Cu 团簇在 CuAl_2O_4 (100) 更不易聚合成大颗粒; 除 Cu_3 团簇外, Cu 团簇在 CuAl_2O_4 (110) 表面上的生长能和聚合能负值更小, 这表明 Cu 团簇(除了

Cu_3 团簇) 在 CuAl_2O_4 (110) 更易聚合成大颗粒.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 通常被广泛用作 Cu、Ni 催化剂的载体, Cu 团簇在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的生长能为 -2.14、-0.68、-1.57 eV; 聚合能为 -1.07、-0.94、-1.10 eV^[63]. Ni 团簇在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的生长能为 -2.02、-0.98、-1.28 eV; 聚合能为 -1.00、-1.00、-1.07 eV^[63], 这表明 Ni、Cu 团簇在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) 上的聚合成大颗粒在热力学上是有利的. Ni、Cu 团簇的一般生长和聚集能力遵循以下顺序: 气相 > $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ > CuAl_2O_4 (110) > CuAl_2O_4 (100), 这表明尖晶石 CuAl_2O_4 表面的存在可抑制 Ni 和 Cu 生长聚合成大颗粒. 此外, 发现 Ni、Cu 团簇在尖晶石 CuAl_2O_4 表面上的相互作用比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) 表面上的相互作用强得多. 该结果可以合理地解释实验现象, 即负载在 CuAl_2O_4 尖晶石上的 Ni 的稳定性要好于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

图2 M_n ($n=1\sim4$) 团簇在气相, CuAl_2O_4 (100) 和 (110) 表面的生长能 $E_{\text{grow}(n/(n-1))}$ 和每 M 原子的聚集能 $E_{\text{agg}}(n)/n$

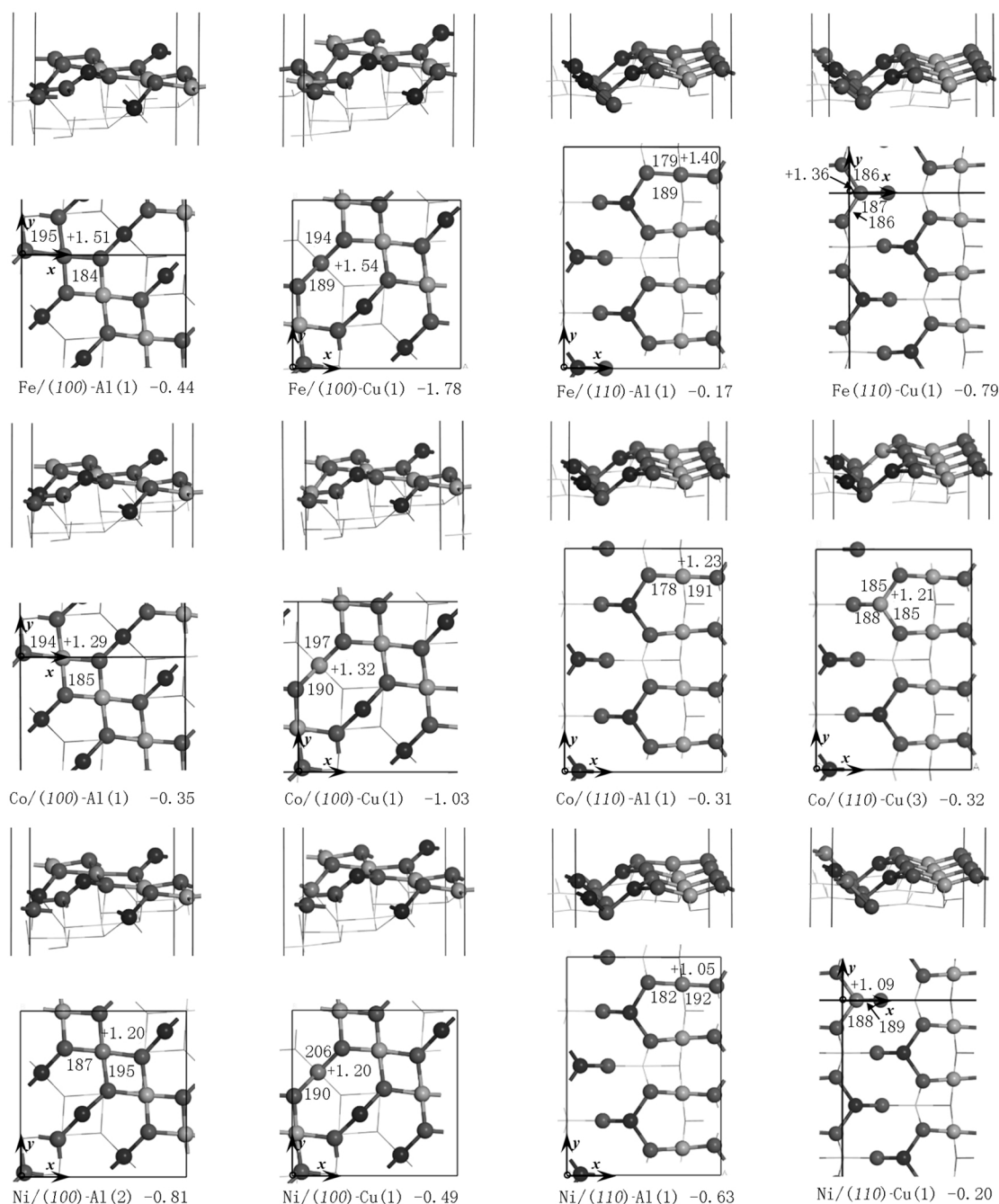
尽管在甲醇重整制氢反应中, Cu 基尖晶石催化剂的催化性能明显优于工业 Cu-Zn-Al 催化剂, 但是在大部分铜从尖晶石结构中释放后, Cu 基尖晶石催化剂会逐渐失活^[63]. 因此, Liu Yajie 等^[64] 将 Mg、Zn



和 Ni 的第 2 元素引入尖晶石晶格中进一步研究. 结果表明在所选择的金属元素中发现 Ni 在活性和稳定性方面上比其它 2 种更有效. Ni/Cu 的最佳比例为 0.05, 形成的 Cu-Ni-Al 3 元固溶体显示出最佳的

催化性能,长达2 000 h的长期催化测试表明其具有巨大的应用潜力. 释放的Cu原子聚集成纳米Cu金属,其通过形成有缺陷的Cu-Ni-Al尖晶石而稳定. Li Li等^[7]用密度泛函理论研究了金属(Fe、Co、Ni)掺入 CuAl_2O_4 尖晶石表面的落位及其对 CuAl_2O_4 尖晶石表面结构的影响. 计算了过渡金属(Fe、Co和Ni)掺杂在铜铝尖晶石表面中的结构的热力学稳定性,有助于了解催化反应过程中Fe、Co、Ni等助剂对铜原子缓释机理的影响. 结果表明: Fe、Co和Ni原子取代 CuAl_2O_4 尖晶石表面的Al和Cu原子在热力学上是可行的;在 CuAl_2O_4 尖晶石(100)和(110)表

面,Fe更倾向于取代表面Cu原子,且取代反应在(100)表面上比在(110)表面上更有利;Co原子倾向于取代(100)表面的Cu原子,而当Co原子覆盖度增加时,对Co取代(110)表面Al原子更有利;Ni更倾向于取代尖晶石表面的Al原子;Fe、Co和Ni原子取代 CuAl_2O_4 尖晶石表面的Al原子的取代能按照 $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni}$ 的规律增加,而取代表面Cu原子的取代能按照 $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$ 的顺序递减;Bader电荷分析显示,Fe、Co和Ni原子在铜铝尖晶石表面中掺杂后被氧化的程度按 $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$ 顺序递减. 结果见图3.

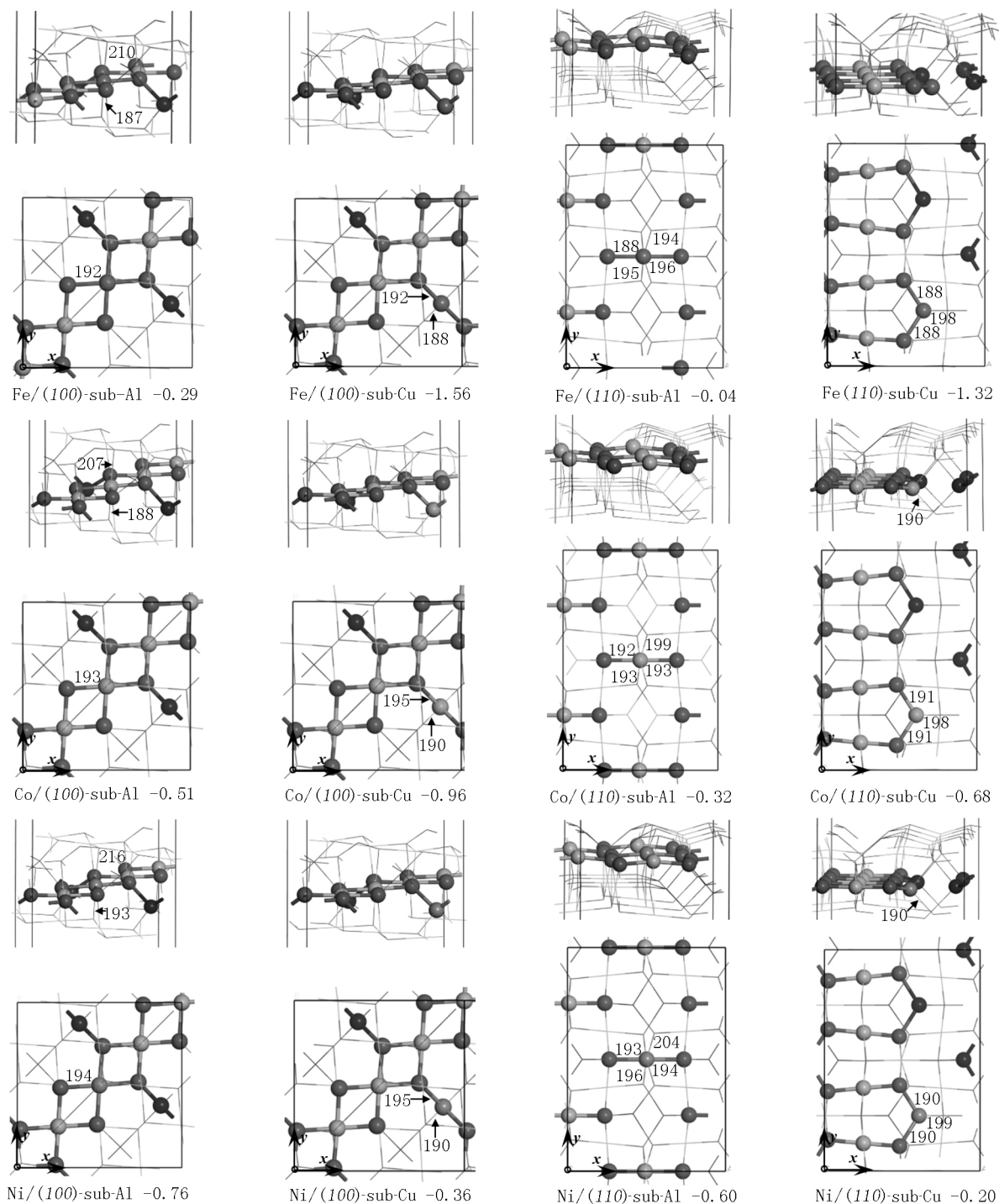


键长单位为 pm, Bader 电荷单位为 e, 取代能单位为 eV; O、Al、(Cu、Fe、Co)、Ni 分别以深灰、浅灰、灰、黑色表示.

图3 Fe、Co和Ni原子取代铜铝尖晶石表面Al和Cu原子的表面结构

图 4 给出了 Fe、Co、Ni 取代尖晶石次表层的 Cu 位和 Al 位的热力学稳定性. 结果表明: Fe、Co 和 Ni 取代 CuAl_2O_4 尖晶石次表层的 Al 和 Cu 位与取代尖

晶石表层的 Al 和 Cu 位有相似的取代能. Fe 和 Co 倾向于取代次表面的 Cu 原子, 而 Ni 倾向于取代次表面的 Al 原子.



键长单位为 pm, 取代能单位为 eV; O、Al、(Cu、Fe、Co)、Ni 分别以深灰、浅灰、灰、黑色表示.

图 4 Fe、Co 和 Ni 原子取代铜铝尖晶石表面 Al 和 Cu 原子的表面结构

SMR 反应物在表面的性质也被报道, 水是甲醇重整制氢的一种重要反应物, 水分子在 CuAl_2O_4 尖晶石表面上的吸附是甲醇重整制氢反应的一个重要的基本步骤. 因此, Shi Liu 等^[7] 从分子水平上研究 CuAl_2O_4 尖晶石表面上的水吸附对于理解甲醇重整

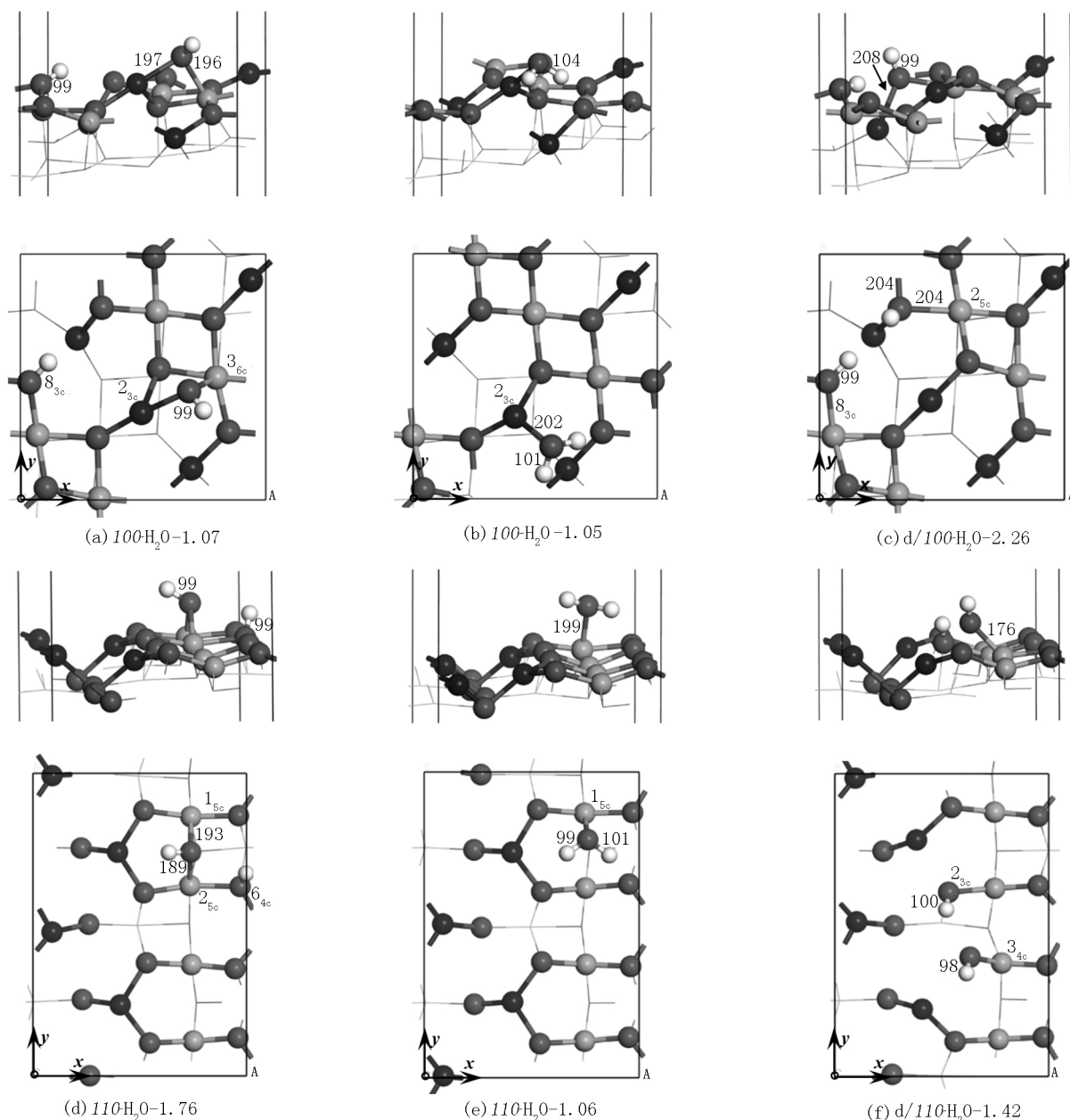
制氢的机制是重要的.

在完整和氧缺陷的 CuAl_2O_4 (100) 和 (110) 表面上吸附单个 H_2O 分子的结构及其吸附能如图 5 所示. H_2O 在完整 CuAl_2O_4 尖晶石 (100) 上最稳定的吸附结构是图 5 (a) 中的解离吸附构型, 吸附能为

-1.07 eV, H_2O 分子在(100)表面上的吸附能(见图5(b))略小于 H_2O 在 CuAl_2O_4 (100)表面上的解离吸附.如图5(d)所示, H_2O 在完整 CuAl_2O_4 尖晶石(110)上最稳定的吸附结构是解离吸附结构,类似于(100)表面中的情况.

图5(c)和图5(f)是在氧缺陷的 CuAl_2O_4 (100)和(110)表面上吸附 H_2O 的结果.一个 H_2O 分子在氧缺陷(100)表面上的吸附(见图5(c))放热

-2.26 eV,这比 H_2O 在完整(100)表面上的吸附能大得多.结果表明 H_2O 中 O 原子进入缺陷 O(3)位并使表面恢复完整的表面结构.氧缺陷(110)表面(见图5(f))上的水吸附放热 -1.42 eV,比 H_2O 在完整(110)表面上的解离吸附小 0.34 eV.结果表明一个 H_2O 分子在氧缺陷 CuAl_2O_4 (110)表面上吸附的最佳吸附位点是氧空位且形成解离吸附.



H、O、Al 和 Cu 分别以白色、深灰、浅灰和黑色表示;键长和吸附能单位分别为 pm 和 eV.

图5 单个 H_2O 分子吸附在完整和有氧缺陷的 CuAl_2O_4 尖晶石表面上

表2给出了 $n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1\sim 8$) 吸附在 CuAl_2O_4 尖晶石表面上.对于 CuAl_2O_4 (100)表面上的 $n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2\sim 8$) 在尖晶石表面上的吸附为分子和解离水吸附共存,而对 CuAl_2O_4 (110)表面上解离水吸附更

有利.随着水分子在表面吸附个数的增加,吸附能增加, H_2O 与 CuAl_2O_4 (110)表面的相互作用比与(100)表面的相互作用更强得多.

冯刚等^[63]也分析了当 $T=300\sim 1\,000\text{ K}$, $P=$

$10^{-1} \sim 10^4$ kPa 时, CuAl_2O_4 表面上稳定的 H_2O 吸附的相图. 图 6 的左侧显示了 $\text{CuAl}_2\text{O}_4(100)$ 表面的情况. 存在 3 种稳定的可能性: 洁净的 $\text{CuAl}_2\text{O}_4(100)$ 表面、 $6\text{H}_2\text{O}$ 和 $8\text{H}_2\text{O}$ 吸附. 在 $\text{CuAl}_2\text{O}_4(110)$ 表面上, 有 5 个稳定的吸附结构: 洁净的 $\text{CuAl}_2\text{O}_4(110)$

表面、 $4\text{H}_2\text{O}$ 、 $5\text{H}_2\text{O}$ 、 $6\text{H}_2\text{O}$ 和 $8\text{H}_2\text{O}$ 吸附在表面. 结果表明: 在较高温度和较低 H_2O 压力下, 水将从 $\text{CuAl}_2\text{O}_4(100)$ 和 (110) 表面脱附. 水分子比 $\text{CuAl}_2\text{O}_4(100)$ 表面更稳定地吸附在 $\text{CuAl}_2\text{O}_4(110)$ 表面上.

表 2 $\text{CuAl}_2\text{O}_4(100)$ 和 (110) 表面上的水吸附总 $(\Delta E(\text{H}_2\text{O})_n)$ 、逐步 $(\Delta\Delta E(\text{H}_2\text{O}))$ 和平均 $(\Delta E(\text{H}_2\text{O}))$ 吸附能 eV

$n\text{H}_2\text{O}$	(100)			(110)		
	$\Delta E(\text{H}_2\text{O})_n$	$\Delta\Delta E(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta E(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta E(\text{H}_2\text{O})_n$	$\Delta\Delta E(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta E(\text{H}_2\text{O})$
$1\text{H}_2\text{O}$	-1.07	-1.07	-1.07	-1.76	-1.76	-1.76
$2\text{H}_2\text{O}$	-2.04	-0.98	-1.03	-3.40	-1.64	-1.70
$3\text{H}_2\text{O}$	-3.07	-1.03	-1.03	-5.62	-2.22	-1.87
$4\text{H}_2\text{O}$	-4.14	-1.06	-1.03	-7.54	-1.92	-1.89
$5\text{H}_2\text{O}$	-5.47	-1.33	-1.09	-8.70	-1.16	-1.74
$6\text{H}_2\text{O}$	-6.89	-1.42	-1.15	-9.81	-1.12	-1.64
$7\text{H}_2\text{O}$	-7.89	-1.00	-1.13	-10.33	-0.51	-1.48
$8\text{H}_2\text{O}$	-8.95	-1.06	-1.12	-11.24	-0.91	-1.40

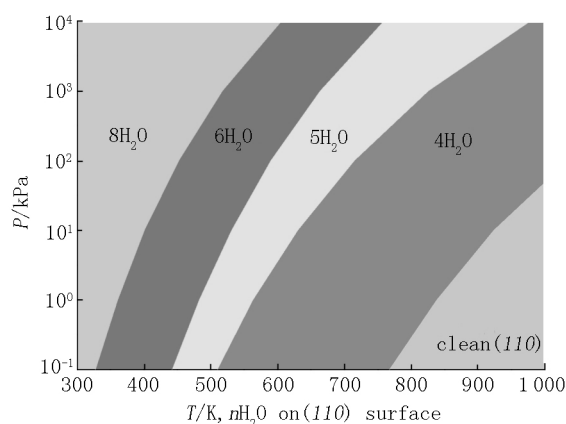
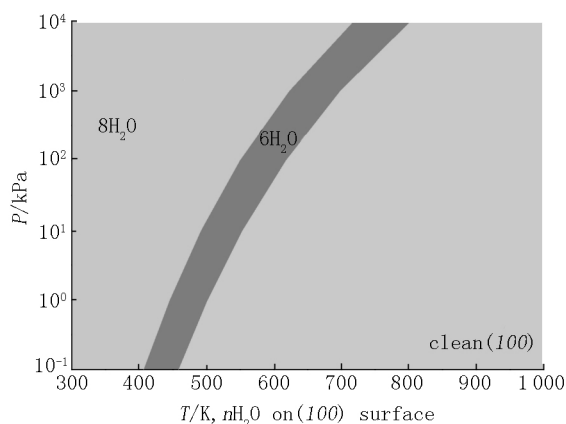


图 6 在不同条件下, 稳定的 H_2O 吸附在 $\text{CuAl}_2\text{O}_4(100)$ 和 (110) 表面上的相图

5 结论

尖晶石类材料在催化领域中有着广泛的应用前景. 在电催化领域中, Mn 决定了 MnCo_2O_4 尖晶石的 ORR/OER 活性, 而 Co 的作用较小. MnFe_2O_4 中八面体位 Mn 占有率校正的催化活性揭示了 Mn 氧化态的作用: Mn^{3+} 比 Mn^{2+} 更具催化活性. 在理解混合金属尖晶石氧化物的催化活性时, 强调了催化活性过渡金属阳离子的配位环境和氧化态的重要性.

尖晶石型化合物禁带宽度较小、太阳光利用率较高, 可作为高性能的光催化材料, 在光催化降解及制氢方面有优异的性能, 其中含铁氧体尖晶石的研究居多.

在传统热催化领域中, CuAl_2O_4 尖晶石在甲醇重整制氢催化体系中有优异的催化性能, 尖晶石 CuAl_2O_4 表面可抑制负载的 Ni、Cu 变成大颗粒. 助剂 Ni 掺杂在尖晶石晶格中可以缓释 Cu 原子的释

放, 并且 Ni 更倾向于掺杂在表面上的八面体 Al 位. H_2O 在 CuAl_2O_4 尖晶石表面上可以形成解离吸附, 当多个水分子吸附在尖晶石表平面上时分子吸附与解离吸附共存.

6 参考文献

- [1] 刘俊, 雷跃荣, 陈希明, 等. 尖晶石结构材料的最新研究进展 [J]. 材料导报, 2008, 22(11): 26-29.
- [2] Wang Qikun, Chang Qibing, Wang Yongqing, et al. Ultrafine CoAl_2O_4 ceramic pigment prepared by Pechini-sacrificial agent method [J]. Materials Letters, 2016, 173(15): 64-67.
- [3] Manikandan A, Durka M, Selvi M A, et al. Aloe vera plant extracted green synthesis, structural and optomagnetic characterizations of spinel $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ nano-catalysts [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16(1): 357.
- [4] Manikandan A, Durka M, Selvi M A, et al. Sesamum indicum plant extracted microwave combustion synthesis and opto-magnetic properties of spinel $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ nano-catalysts [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology

- gy, 2016, 16(1): 448-456.
- [5] Dinesh R, Takashi N, Akitsugu K, et al. Transparent CoAl_2O_4 hybrid nano pigment by organic ligand-assisted supercritical water [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(36): 11061-11066.
- [6] Jayasree S, Manikandan A, Antony S A, et al. Magneto-optical and catalytic properties of recyclable spinel NiAl_2O_4 nanostructures using facile combustion methods [J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2016, 29(1): 253-263.
- [7] Carta D, Casula M F, Falqui A, et al. A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(20): 8606-8615.
- [8] Gewirth A A, Thorum M S. Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: materials and challenges [J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(8): 3557-3566.
- [9] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries [J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.
- [10] Grimaud A, Hong W T, Shao-Horn Y, et al. Anionic redox processes for electrochemical devices [J]. Nature Materials, 2016, 15(2): 121-126.
- [11] Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S, et al. Improved oxygen reduction activity on Pt_3Ni (111) via increased surface site availability [J]. Science, 2007, 315(5811): 493-497.
- [12] Stoerzinger K A, Qiao Liang, Biegalski M D, et al. Orientation-dependent oxygen evolution activities of rutile IrO_2 and RuO_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(10): 1636-1641.
- [13] Paoli E A, Masini F, Frydendal R, et al. Oxygen evolution on well-characterized mass-selected Ru and RuO_2 nanoparticles [J]. Chemical Science, 2014, 6(1): 190-196.
- [14] Neburchilov V, Wang Haijiang, Martin J J, et al. A review on air cathodes for zinc-air fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(5): 1271-1291.
- [15] Liang Yongye, Wang Hailiang, Zhou Jigang, et al. Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(7): 3517-3523.
- [16] Ning Rui, Tian Jingqi, Asiri A M, et al. Spinel CuCo_2O_4 nanoparticles supported on N-doped reduced graphene oxide: a highly active and stable hybrid electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. Langmuir, 2013, 29(43): 13146-13151.
- [17] Wei Chao, Feng Zhenxing, Scherer G G, et al. Cations in octahedral sites: a descriptor for oxygen electrocatalysis on transition-metal spinels [J]. Advanced Materials, 2017, 29(23): 1606800.
- [18] Zhu Huiyuan, Zhang Sen, Huang Yuxi, et al. Monodisperse $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) nanoparticles and their electrocatalysis for oxygen reduction reaction [J]. Nano Letters, 2013, 13(6): 2947-2951.
- [19] Rios E, Gautier J L, Poillat G, et al. Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ system [J]. Electrochimica Acta, 1998, 44(8): 1491-1497.
- [20] Cheng Fangyi, Shen Jian, Peng Bo, et al. Rapid room-temperature synthesis of nano-crystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts [J]. Nature Chemistry, 2011, 3(1): 79-84.
- [21] Liang Yongye, Li Yanguang, Wang Hailiang, et al. Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction [J]. Nature Materials, 2011, 10(10): 780-786.
- [22] Balci F M, Karakaya I, Alsac E P, et al. Synthesis of mesoporous LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ thin films using the MASA approach as efficient water oxidation electrocatalysts [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(28): 13925-13933.
- [23] Bordeneuve H, Tenailleau C, Guillemet-Fritsch S, et al. Structural variations and cation distributions in $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) dense ceramics using neutron diffraction data [J]. Solid State Sciences, 2010, 12(3): 379-386.
- [24] Zhou Ye, Sun Shengnan, Xi Shibo, et al. Superexchange effects on oxygen reduction activity of edge-sharing $[\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_6]$ octahedra in spinel oxide [J]. Advanced Materials, 2018, 30(11): 1705407.
- [25] Kim T W, Woo M A, Regis M, et al. Electrochemical synthesis of spinel type ZnCo_2O_4 electrodes for use as oxygen evolution reaction catalysts [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(13): 2370-2374.
- [26] Grimaud A, Carlton C E, Risch M, et al. Oxygen evolution activity and stability of $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$, $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{CoO}_9$, and $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$: the influence of transition metal coordination [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(49): 25926-25932.
- [27] Zhou Ye, Du Yonghua, Xi Shibo, et al. Spinel manganese ferrites for oxygen electrocatalysis: effect of Mn valency and occupation site [J]. Electrochimica Acta, 2018, 9(3): 287-292.
- [28] 吕东生, 刘煦. 一些金属阳离子的掺杂对尖晶石 LiMn_2O_4 的结构和电化学性质的影响 [J]. 中国锰业, 2002, 20(2): 30-35.
- [29] 崔萍, 贾志杰, 李兰英, 等. 锌掺杂正极材料尖晶石 LiMn_2O_4 的制备及电化学性能 [J]. 功能材料, 2011, 42(5): 888-891.
- [30] Wu Tianze, Sun Shengnan, Song Jiajia, et al. Iron-facilitated dynamic active-site generation on spinel CoAl_2O_4 with self-termination of surface reconstruction for water oxidation [J]. Nature Catalysis, 2019, 2(9): 763-772.
- [31] Wang Xiaotong, Ouyang Ting, Wang Ling, et al. Redox-inert Fe^{3+} ions in octahedral sites of Co-Fe spinel oxides with enhanced oxygen catalytic activity for rechargeable

- Zinc-Air batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(38): 13425-13430.
- [32] Xu Shihong, Shangguan Wenfeng, Yuan Jian, et al. Preparations and photocatalytic degradation of methyl orange in water on magnetically separable $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ supported on nickel ferrite [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2016, 8(1): 40-46.
- [33] Kitano M, Hara M. Heterogeneous photocatalytic cleavage of water [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(4): 627-641.
- [34] Boumaza S, Boudjemaa A, Bouguelia A, et al. Visible light induced hydrogen evolution on new hetero-system $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$ [J]. *Applied Energy*, 2010, 87(7): 2230-2236.
- [35] Rekhila G, Bessekhoud Y, Trari M. Visible light hydrogen production on the novel ferrite NiFe_2O_4 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(15): 6335-6343.
- [36] Dom R, Subasri R, Radha K, et al. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation [J]. *Solid State Communications*, 2011, 151(6): 470-473.
- [37] Xu Xiaoxiang, Azad A K, Irvine John T S. Photocatalytic H_2 generation from spinels ZnFe_2O_4 , ZnFeGaO_4 and ZnGa_2O_4 [J]. *Catalysis Today*, 2013, 199: 22-26.
- [38] Rani B J, Saravanakumar B, Ravi G, et al. Structural, optical and magnetic properties of CuFe_2O_4 nanoparticles [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(3): 1975-1984.
- [39] 姜妍彦, 李景刚, 宁桂玲, 等. 尖晶石型 CuAl_2O_4 纳米粉体的制备及其可见光催化性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(9): 1084-1087.
- [40] 姜妍彦, 李景刚, 隋小涛, 等. 锌尖晶石 ZnM_2O_4 (M = Cr, Mn, Fe) 纳米晶的制备及其在可见光下对染料的光催化降解 [J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(11): 1439-1443.
- [41] Naderi M, Shamirian A, Edrisi M. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanoparticles CuAl_2O_4 by Pechini method using taguchi statistical design [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011, 58(2): 557-563.
- [42] Saadi S, Bouguelia A, Trari M. Photoassisted hydrogen evolution over spinel CuM_2O_4 (M = Al, Cr, Mn, Fe and Co) [J]. *Renewable Energy*, 2006, 31(14): 2245-2256.
- [43] Kezzim A, Nasrallah N, Abdi A, et al. Visible light induced hydrogen on the novel hetero-system $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(8): 2800-2806.
- [44] Nasrallah N, Kebir M, Koudri Z, et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the novel hetero-system $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2): 1398-1404.
- [45] Yang Hua, Li Ruishan, Feng Wangjun, et al. Fabrication of nickel ferrite-graphene nanocomposites and their photocatalytic properties [J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18(7): 519-523.
- [46] Zou Lianli, Wang Qiuju, Shen Xiangqian, et al. Fabrication and dye removal performance of magnetic $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ nanofibers [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 332: 674-681.
- [47] Hussain S, Hussain S, Waleed A, et al. Fabrication of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite thin films on FTO coated glass and 3-D nanospoke structures for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(51): 35315-35322.
- [48] Yao Yunjin, Lu Fang, Zhu Yanping, et al. Magnetic core-shell $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{C}_3\text{N}_4$ hybrids for visible light photocatalysis of Orange II [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297: 224-233.
- [49] Patil S S, Tamboli M S, Deonikar V G, et al. Magnetically separable $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composites with enhanced photocatalytic activity [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(47): 20426-20434.
- [50] Kim H S, Kim D, Kwak B S, et al. Synthesis of magnetically separable core@shell structured $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanomaterial and its use for photocatalytic hydrogen production by methanol/water splitting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243(4): 272-279.
- [51] Qin Jiayi, Huo Jingpei, Zhang Piyong, et al. Improving the photocatalytic hydrogen production of $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites by dye-sensitization under visible light irradiation [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(4): 2249-2259.
- [52] Ji Haiyan, Jing Xiaocui, Xu Yuanguo, et al. Magnetic $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ hybrids with enhanced photocatalytic activity [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(71): 57960-57967.
- [53] Soto-Arreola A, Huerta-Flores A M, Mora-Hernández J M, et al. Improved photocatalytic activity for water splitting over $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ (M = Cu and Ni) type-II heterostructures [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 364: 433-442.
- [54] 刘楠, 姜妍彦, 唐乃玲, 等. AB_2O_4 型尖晶石材料的制备及其在可见光下的催化氧化特性 [J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(2): 290-295.
- [55] Sá S, Silva H, Brandão L, et al. Catalysts for methanol steam reforming: a view [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(1): 43-57.
- [56] Yong S T, Ooi C W, Chai S P, et al. Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(22): 9541-9552.
- [57] Faungnawakij K, Shimoda N, Fukunaga T, et al. Crystal structure and surface species of CuFe_2O_4 spinel catalysts in steam reforming of dimethyl ether [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2009, 92(3): 341-350.

- [58] Faungnawakij K, Shimoda N, Kikuchi R, et al. Cu-based spinel catalysts CuB_2O_4 (B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$) for steam reforming of dimethyl ether [J]. Applied Catalysis A General, 2008, 341(1): 139-145.
- [59] Gokhale A A, Dumesic J A, Manos M. On the mechanism of low-temperature water gas shift reaction on copper [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(4): 1402-1414.
- [60] Zou Xueru, Liao Shumei, Huang Kuowei, et al. Chemistry of anilido phosphine complexes of nickel [J]. Chemistry Letters, 2019, 48(8): 811-819.
- [61] 李光俊, 郝宏娟, 张素红, 等. 尖晶石 CuM_2O_4 (M = Al, Fe, Cr) 催化甲醇重整反应的特性 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40(12): 1466-1471.
- [62] 郝宏娟, 李光俊, 庆绍军, 等. 固相法合成铜铝尖晶石催化甲醇重整反应 [J]. 燃料化学学报, 2013, 41(8): 998-1002.
- [63] Xi Hongjuan, Hou Xiaoning, Liu Yajie, et al. Cu-Al spinel oxide as an efficient catalyst for methanol steam reforming [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2014, 53(44): 11886-11889.
- [64] 覃发玠, 刘雅杰, 庆绍军, 等. 甲醇制氢铜铝尖晶石缓释催化剂的研究: 不同铜源合成的影响 [J]. 燃料化学学报, 2017, 45(12): 1481-1488.
- [65] Feng Gang, Ganduglia-Pirovano M V, Huo Chunfang, et al. Hydrogen spillover to copper clusters on hydroxylated $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(32): 18445-18455.
- [66] Shi Liu, Wang Dashan, Yu Xiaohu, et al. Adsorption of Cu_n ($n = 1 \sim 4$) clusters on CuAl_2O_4 spinel surface: a DFT study [J]. Molecular Catalysis, 2019, 468: 29-35.
- [67] Li Li, Shi Liu, Yu Xiaohu, et al. Adsorption of Ni_n ($n = 1 \sim 4$) clusters on perfect and O-defective CuAl_2O_4 surfaces: a DFT study [J]. Chinese Chemistry Letters, 2019, 30(6): 1147-1152.
- [68] Šarapatka T J. XPS-XAES study of charge transfers at Ni/ Al_2O_3 /Al systems [J]. Chemical Physics Letters, 1993, 212(s1/s2): 37-42.
- [69] Liu Yajie, Qing Shaojun, Hou Xiaoning, et al. Cu-Ni-Al spinel oxide as an efficient durable catalyst for methanol steam reforming [J]. Chemcatchem, 2018, 10(24): 5698-5706.
- [70] Li Li, Meng Shuai, Yu Xiaohu, et al. The effects of Fe, Co and Ni doping in CuAl_2O_4 spinel surface and bulk: a DFT study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, submitted.
- [71] Shi Liu, Meng Shuai, Li Li, et al. High coverage H_2O adsorption on CuAl_2O_4 surface: a DFT study [J]. Applied Surface Science, submitted.

The Research Progress on Surface Structure and Catalytic Properties of Spinel

ZHANG Rongbin¹, LI Li¹, CAI Jianxin¹, QING Shaojun², GAO Zhixian², FENG Gang^{1*}

(1. Key Laboratory of Jiangxi Province for Environment and Energy Catalysis, College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang Jiangxi 330031, China; 2. Institute of Shanxi Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan Shanxi 030001, China)

Abstract: Spinel oxides have excellent catalytic performances. The location of metal ions, coordination environment of surface atoms, band gaps and electron distribution of the oxides have influences to the catalytic properties. The present work discuss the application of spinel into electrocatalysis, photocatalysis and methanol steam reforming (MSR) for hydrogen production. The relationship between the surface structure of spinel and catalytic performance is emphasizes. The spinel containing Co and Mn are widely used in electrocatalytic systems and the geometric position and valence of Mn are important for explaining the catalytic oxygen-reduction reaction (ORR) and oxygen-evolution reaction (OER) properties. Spinel can effectively utilize visible light due to its small band gap, and has excellent performance in photocatalytic hydrogen production and photodegradation. CuAl_2O_4 has excellent catalytic performance in MSR. The surfaces of spinel can inhibit the growth of Ni and Cu clusters into large particles. The additive Ni doping can slow down the releasing of copper in the surface of the spinel to enhance the stability of the catalyst. The doped Ni is more likely to be located in the surface of the octahedral Al site. The adsorption of the reactant H_2O on the surface of the CuAl_2O_4 spinel can form dissociative adsorption.

Key words: spinel oxides; electrocatalysis; photocatalysis; methanol steam reforming for hydrogen production; density functional theory

(责任编辑:刘显亮)