

不同晶型 MnO_2 纳米阵列的可控合成及其电催化析氧性能

黄乐珩^{#,1} 程 高^{#,1,2,3} 赵英霞¹ 谢启星¹ 孙 钺¹ 唐诗昌¹ 孙 明^{1,2,3} 余 林^{*,1,2,3}

(¹广东工业大学轻工化工学院, 广东省教育厅清洁化学技术重点实验室, 广州 510006)

(²广东工业大学轻工化工学院, 广东省植物资源生物炼制重点实验室, 广州 510006)

(³广东工业大学轻工化工学院, 广州市清洁交通能源化学重点实验室, 广州 510006)

摘要: 采用一步水热法, 通过改变反应温度和硫酸的用量, 在碳纸(CFP)表面可控合成了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线和 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片阵列, 研究了 MnO_2 纳米阵列的电催化析氧反应(OER)性能。结果表明, 在碱性介质中, $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线阵列的 OER 活性优于 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片阵列, 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线阵列的析氧过电位为 444 mV ($\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片的过电位为 522 mV)。通过 X 射线光电子能谱的表征分析可知, 更高含量的 Mn^{3+} 和表面更丰富的氧空位浓度是 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线阵列催化活性更高的原因。

关键词: 二氧化锰; 纳米阵列; 晶型; 析氧反应; 电催化

中图分类号: O614.7⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)02-0333-11

DOI: 10.11862/CJIC.2022.030

Crystalline Form Controlled Synthesis of MnO_2 Nanoarrays for Electrocatalytic Oxygen Evolution Performance

HUANG Le-Heng^{#,1} CHENG Gao^{#,1,2,3} ZHAO Ying-Xia¹ XIE Qi-Xing¹

SUN Yue¹ TANG Shi-Chang¹ SUN Ming^{1,2,3} YU Lin^{*,1,2,3}

(¹Key Laboratory of Clean Chemistry Technology of Guangdong Regular Higher Education, School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(²Guangdong Key Laboratory of Plant Resources Biorefining, School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(³Guangzhou Key Laboratory of Clean Transportation Energy Chemistry, School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Two kinds of MnO_2 nanoarrays, including $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowires and $\delta\text{-MnO}_2$ nanosheets, were synthesized on carbon fiber paper (CFP) via the one-step hydrothermal method by changing the temperature and the addition of sulfuric acid, respectively. Moreover, the oxygen evolution reaction (OER) properties for the MnO_2 nanoarrays were studied. The results showed that the performance of $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowires outperformed $\delta\text{-MnO}_2$ nanosheets in alkaline medium and the overpotential of $\alpha\text{-MnO}_2$ was 444 mV under $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ current density (the overpotential of $\delta\text{-MnO}_2$ was 522 mV). According to the analysis of X-ray photoelectron spectroscopy, the higher content of Mn^{3+} and more abundant oxygen vacancies on the surface are the reasons for the higher catalytic activity of $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowires.

Keywords: manganese dioxide; nanoarray; crystalline form; oxygen evolution reaction; electrocatalysis

收稿日期: 2021-08-29。收修改稿日期: 2021-12-07。

国家自然科学基金(No.21576054)、广东省自然科学基金(No.2019B1515120087)和广东省普通高校基础研究与应用基础研究重点项目(No.2018KZDXM031)资助。

[#]共同第一作者。

*通信联系人。E-mail: gych@gdut.edu.cn

0 引言

利用电解水技术高效制备氢气被认为是解决全球能源危机的主要途径之一^[1]。析氧反应(OER)作为电解水的关键半反应,涉及O—H键的断裂、O—O键的形成和 $4\text{H}^+/4\text{e}^-$ 的多步转移等复杂反应,需要较高的能量来克服动力学壁垒,这严重阻碍电解水的能量转换效率^[2]。目前已商用的贵金属基材料(如 IrO_2 、 RuO_2 等)对OER展现出卓越的电催化性能,但是成本高和耐久性差是其广泛应用的主要障碍^[3]。因此,探索低成本、高效稳定的非贵金属基催化剂材料,对提高电解水能量转化效率具有重要的现实意义。过渡金属基催化剂(如过渡金属氧化物^[4]、氢氧化物^[5]以及它们的复合材料^[6-8]等)成本低、OER活性和稳定性良好,被认为是具有前景的可替代贵金属催化剂的催化材料之一。

二氧化锰(MnO_2)价格低廉,晶体结构丰富,具有较好的电催化活性和稳定性,在OER电催化方面展现出巨大的应用潜力^[9]。 MnO_2 具有诸多晶型,如 α 、 β 、 δ 、 γ 等^[10-13],其晶体结构与OER电催化活性存在一定的相关性。例如,Suib等^[14]发现OER的催化性能高度依赖于 MnO_2 晶体结构,OER的催化活性遵循以下顺序: $\alpha\text{-MnO}_2 > \text{amorphous MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2 > \delta\text{-MnO}_2$ 。Pala等^[15]合成不同晶型的 MnO_2 纳米结构,发现其每电化学表面积单位的OER活性依次为 $\delta\text{-MnO}_2 > \alpha\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2 > \text{r-MnO}_2$ 。上述报道中 MnO_2 晶型与OER活性之间的规律不完全相同,这可能是 MnO_2 制备方法和原料的差异所致。因此,采用相同的制备方法,通过改变反应参数制备不同晶型的 MnO_2 ,并系统研究 MnO_2 的晶型结构与其OER催化活性之间的规律仍然具有重要的研究意义。

用于OER的粉末型催化剂电极通常是通过添加聚合物黏合剂和导电炭黑,在导电载体上涂覆粉末催化剂来制备。这种情况下,粉末催化剂的活性位点未得到充分暴露,并且在大电流和含氧量高的环境下,黏结剂降解,电极表面的粉末催化剂容易随着气泡的释放而脱落,从而降低OER催化活性^[16]。与粉末型催化剂相比,自支撑阵列电催化剂直接生长在导电载体上,具有更牢固的纳米阵列结构。阵列结构使活性位点充分暴露,提高导电性,加快电子传输,促进OER过程中 OH^- 的吸附和 O_2 的析出^[17-18],呈现出高活性和耐久性。例如, Co_2FeO_4 纳米片阵列^[19]、Co掺杂 CuO 纳米阵列^[20]、 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMn-}$

LDH三维异质结构阵列^[17]等等,均可表现出优异的OER催化性能。目前,有不少研究报道了 MnO_2 纳米阵列,包括 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线^[21]、 $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米棒^[22]、 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片^[23]、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 纳米棒^[24]等。迄今为止,在导电载体上可控合成不同晶型的 MnO_2 纳米阵列的报道仍然较少^[25-26]。此外,这些报道所采用的合成条件较苛刻,如水热时间长、高温煅烧等。因此,通过采用温和的制备方法,在导电载体上可控合成不同晶型的 MnO_2 纳米阵列,并进一步将其应用于电催化析氧仍有待研究。

基于上述报道,我们采用水热法,改变反应温度和硫酸的用量,在碳纸(CFP)基底上分别合成了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线和 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片阵列,并考察在碱性介质中的OER催化性能。CFP拥有优良的导电性能和稳定性,适合作为OER支撑基底负载活性材料,不仅有助于改善 MnO_2 导电性和团聚现象,而且有利于简化电极制备过程。在碱性介质中, $\alpha\text{-MnO}_2$ (10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位为444 mV)的OER电催化活性明显优于 $\delta\text{-MnO}_2$ (10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位为522 mV),这是不同晶型 MnO_2 的表面氧空位浓度和 Mn^{3+} 含量不同导致的。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

CFP、盐酸、无水乙醇、高锰酸钾、无水亚硫酸钠、98%浓硫酸均为分析纯,未经处理,直接用于反应。实验用水是去离子水。

1.2 实验方法

CFP预处理:将商用CFP(约1 cm×4 cm)依次用丙酮、盐酸溶液(3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、无水乙醇和去离子水超声清洗处理15 min后,放置在60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内干燥12 h。

$\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线阵列:分别称取0.158 1 g的高锰酸钾和0.189 1 g的无水亚硫酸钠,溶于30 mL去离子水中,并加入20 μL 的浓硫酸,在室温下磁力搅拌30 min后形成澄清的紫红色溶液。将混合溶液转移到50 mL的聚四氟乙烯内衬的反应釜中,随后将处理完的CFP插入反应釜内。将密封好的不锈钢反应釜置于180 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中恒温反应8 h。待反应结束并自然冷却至室温后,可以获得表面沉积一层褐色沉淀物的CFP,然后分别用去离子水和无水乙醇将其反复超声清洗后,在60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥12 h,得到生长在CFP上的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 在CFP上的负载量

约为 $1.63 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

$\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片阵列:分别称取 0.158 g 的高锰酸钾和 0.189 g 的无水亚硫酸钠,溶于 30 mL 去离子水中,在室温下磁力搅拌 30 min 后形成澄清的紫红色溶液。将混合溶液转移到 50 mL 的聚四氟乙烯内衬的反应釜中,随后将处理完的 CFP 插入反应釜内。将密封好的不锈钢反应釜置于 150°C 的烘箱中恒温反应 8 h 。待反应结束并自然冷却至室温后,可以获得表面沉积一层褐色沉淀物的 CFP,然后分别用去离子水和无水乙醇将其反复超声清洗,之后在 60°C 下干燥 12 h ,得到生长在 CFP 上的 $\delta\text{-MnO}_2$ 。 $\delta\text{-MnO}_2$ 在 CFP 上的负载量约为 $1.54 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

采用以上的合成步骤进行了对照实验:分别在其他条件不变的情况下 150°C 添加 $20 \mu\text{L}$ 的浓硫酸和 180°C 不添加浓硫酸进行水热反应,目的是考察反应温度和硫酸加入量对 MnO_2 产物的影响。

1.3 材料结构表征

样品的物相分析采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8, 荷兰 PAN alytical), $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15416 \text{ nm}$, 管电压为 40 kV , 管电流为 40 mA , 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$;样品的微观形貌观察采用场发射扫描电子显微镜(SEM, SU 8020, Hitachi, 加速电压 5 kV)、透射电子显微镜(TEM, Talos F200s, 场发射电压 200 kV);样品表面的元素及元素化合价态采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi, 英国 Thermo Fisher), X 射线源为单色化 $\text{Al K}\alpha(1486.6 \text{ eV})$, 束斑为 $400 \mu\text{m}$ 。

1.4 电化学性能测试

采用德国 Zahner 电化学工作站的三电极体系进行电化学性能测试,电解液为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液,工作电极为所制得电极(测试面积约为 1 cm^2),参比电极为 $3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 的 Ag/AgCl 电极,对电极为碳棒。极化(LSV)曲线的扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压范围为 $0.1\sim 0.8 \text{ V}(\text{vs Ag}/\text{AgCl})$ 。电化学阻抗谱(EIS)测试在 $0.55 \text{ V}(\text{vs Ag}/\text{AgCl})$ 下进行,频率范围为 $0.1\sim 10000 \text{ Hz}$ 。稳定性测试的电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,时间为 12 h 。以上电化学测试的电位需校正为相对可逆氢电极(RHE)的电位,计算公式:

$$E(\text{vs RHE})=E(\text{vs Ag}/\text{AgCl})+0.059\text{pH}+0.2046$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构与形貌分析

分别对在 150°C 、 $0 \mu\text{L}$ 浓硫酸和 180°C 、 $20 \mu\text{L}$ 浓硫酸条件下制备的产物进行 XRD 表征(图 1a)。图 1b、1c 分别为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 的结构示意图。以 KMnO_4 作为氧化剂, Na_2SO_3 作为还原剂,当温度为 180°C 且添加浓硫酸时,所得样品的衍射峰信号与 $\alpha\text{-MnO}_2$ (PDF No.44-0141)标准卡片一一对应,表明此产物是 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。在 150°C 、不添加浓硫酸的条件下所制备样品的 XRD 图在 12.3° 、 24.8° 、 37.4° 和 65.4° 处有明显的衍射峰,分别对应 $\delta\text{-MnO}_2$ (PDF No.86-0666)的 (003)、(006)、(101) 和 (110) 晶面,说明在该条件下的产物是 $\delta\text{-MnO}_2$ 。 $\delta\text{-MnO}_2$ 的结晶度较差,可能

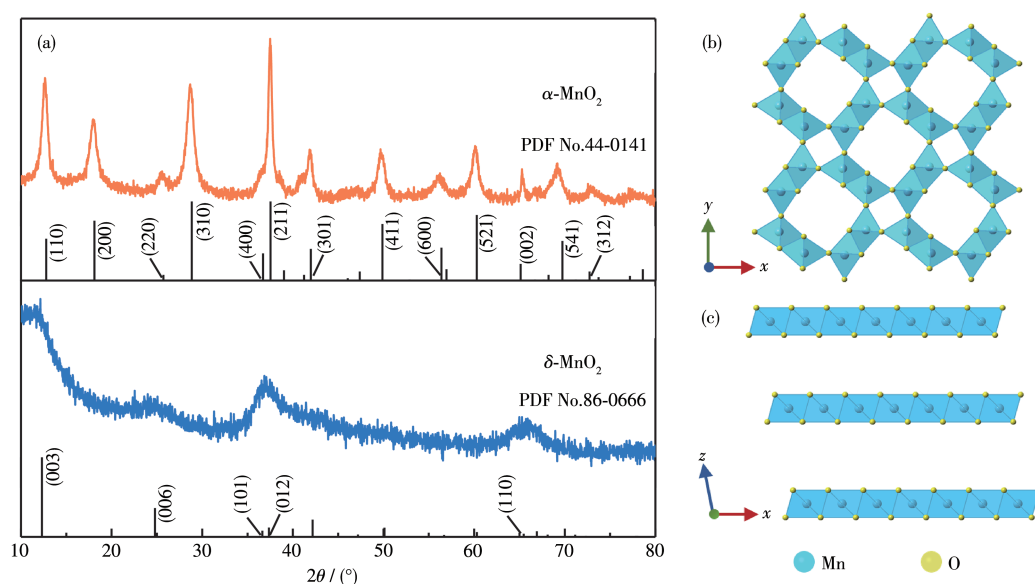


图1 (a) $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 XRD 图; (b) $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 (c) $\delta\text{-MnO}_2$ 的结构示意图

Fig.1 (a) XRD patterns of $\alpha\text{-MnO}_2$ and $\delta\text{-MnO}_2$; Structural illustrations of (b) $\alpha\text{-MnO}_2$ and (c) $\delta\text{-MnO}_2$

是由于较低的结晶温度和成核速率阻碍了 $[\text{MnO}_6]$ 八面体的长程有序性^[27]。以上XRD结果表明在CFP上分别成功地生长了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米阵列, MnO_2 的晶型与反应条件密切相关。

图2a、2b和2d、2e分别为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 的SEM图。通过低倍图可清楚观察到, $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米阵列由沿随机方向生长的纳米线组成, $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米阵列由不规则的二维纳米片组成。纳米线和纳米片几乎垂直排列,紧密而均匀地负载在碳纤维管上,其中一些纳米片之间相互交连,一些纳米线的末端相互交叉,连接形成了一个网状结构,这种结构能有效增大催化材料与电解液的接触面积,缩短电解

质离子的扩散距离,提高OER过程中的物质传输效率^[28-30]。通过TEM和HRTEM(高倍TEM)进一步探测 MnO_2 的微观形貌。图2c和2f分别为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 的TEM和HRTEM图。在HRTEM中可看出 $\alpha\text{-MnO}_2$ 形貌为纳米线,直径为12~14 nm,长度为0.8~1.3 μm ,晶格间距为0.24 nm,对应 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的(400)晶面。图2f显示 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片边缘弯曲,晶面间距为0.57 nm,这是由于在电子束照射下,水钠锰矿型 $\delta\text{-MnO}_2$ 会发生脱水,导致(003)晶面的晶格距离减小,低于原本层间距离(0.72 nm)^[31-32]。上述的HRTEM的结果均能与XRD图的衍射峰对应,说明成功在CFP上合成 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 。

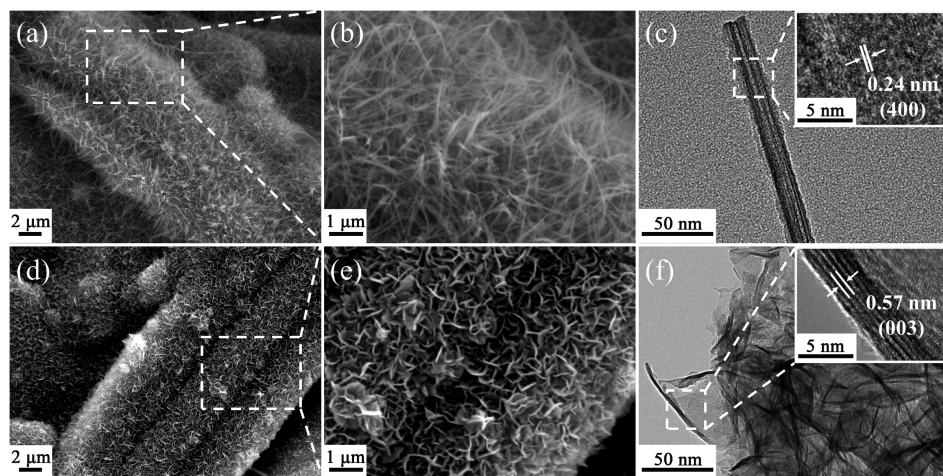


图2 (a、b) $\alpha\text{-MnO}_2$ 和(d、e) $\delta\text{-MnO}_2$ 不同放大倍数的SEM图; (c) $\alpha\text{-MnO}_2$ 和(f) $\delta\text{-MnO}_2$ 的TEM和HRTEM图(插图)

Fig.2 SEM images with different magnifications of (a, b) $\alpha\text{-MnO}_2$ and (d, e) $\delta\text{-MnO}_2$; TEM and HRTEM images (Inset) of (c) $\alpha\text{-MnO}_2$ and (f) $\delta\text{-MnO}_2$

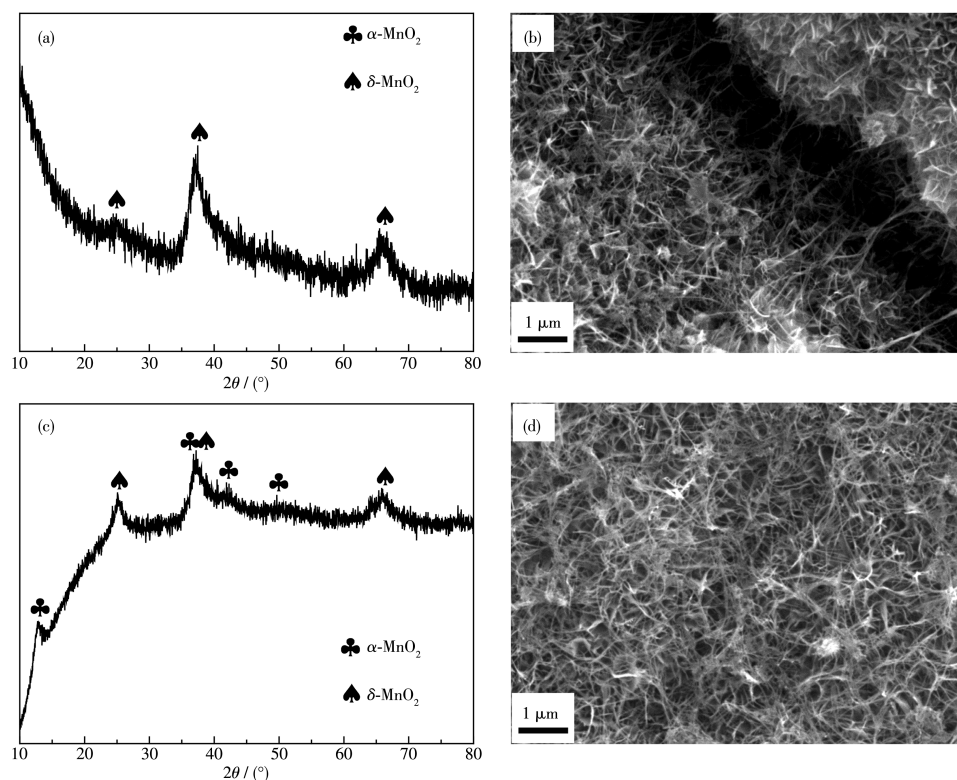
2.2 合成参数对 MnO_2 晶型和形貌的影响

水热反应条件往往会对产物的结构和形貌造成较大影响,因此在150 $^{\circ}\text{C}$ 、添加20 μL 的浓硫酸和180 $^{\circ}\text{C}$ 、不添加浓硫酸的条件下进行水热反应以作为对照组,研究反应温度和添加浓硫酸对产物结构和形貌的影响。

150 $^{\circ}\text{C}$ 水热条件下,当反应体系中不存在浓硫酸时,产物为 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片(图1c、2d)。当添加20 μL 浓硫酸时,所得产物的XRD如图3a所示,虽然产物的主相仍为 $\delta\text{-MnO}_2$ 相,但12.3 $^{\circ}$ 处衍射峰消失。从图3b的SEM图可见,部分纳米片发生溶解,出现少量 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线,这表明增加反应体系中 H^+ 含量有利于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的形成。反应温度升至180 $^{\circ}\text{C}$ 时(图3c),不添加浓硫酸条件下所得产物在12.8 $^{\circ}$ 、36.7 $^{\circ}$ 、42.0 $^{\circ}$ 和49.8 $^{\circ}$ 处演化出对应 $\alpha\text{-MnO}_2$ (PDF No.44-0141)的(110)、(400)、(301)和(411)晶面特征峰,25.0 $^{\circ}$ 、37.3 $^{\circ}$

和65.8 $^{\circ}$ 处仍为 $\delta\text{-MnO}_2$ (PDF No.86-0666)的特征峰,说明主体结构仍是 $\delta\text{-MnO}_2$ 相,此时SEM图显示产物纳米片结构与纳米线结构共存(图3d),这与此前报道中提高温度有利于 $\delta\text{-MnO}_2$ 转变为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的结果一致^[33-34]。

反应温度较低、不添加浓硫酸时,水热条件下 $[\text{MnO}_6]$ 八面体趋向于形成亚稳结构的 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片^[35]。随着反应温度的提高和浓硫酸的加入, $\delta\text{-MnO}_2$ 发生溶解-重结晶过程,转化为热力学结构更稳定的 $\alpha\text{-MnO}_2$,表现为 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片发生溶解, $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线开始出现,直至完全转变为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线^[34,36]。较高的反应温度有利于晶体的各向异性生长,因此高温下 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片亚稳结构发生卷曲,溶解再结晶形成长径比更高的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线结构^[33]。高酸度对促进 KMnO_4 和 Na_2SO_3 氧化还原反应动力学起着重要作用^[36],添加浓硫酸促进反应平衡



(a, b) 150 °C, 20 μL H_2SO_4 and (c, d) 180 °C, 0 μL H_2SO_4

图3 不同条件下制备的 MnO_2 产物的XRD图和SEM图

Fig.3 XRD patterns and SEM images of MnO_2 prepared at different reaction conditions

往正方向进行,同时随着浓硫酸的加入,有利于增加亚稳态二维结构 $\delta\text{-MnO}_2$ 的溶解度,发生结构重组过程,进而使晶型转变为更稳定的一维结构 $\alpha\text{-MnO}_2$ ^[37]。

2.3 催化剂的电催化析氧性能

在氧气饱和的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中进行电化学测试以评估 OER 活性。图 4a 为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$ 以 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率进行测试获得的 LSV 曲线。相

较于 $\delta\text{-MnO}_2$ ($10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位为 522 mV), $\alpha\text{-MnO}_2$ 具有更优的 OER 活性,其在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位为 444 mV 。通过 LSV 曲线计算得到相应的 Tafel 斜率(图 4b),用于进一步研究 OER 的动力学。OER 被认为是一个四步反应,每一步都伴随着电子转移。Tafel 斜率的减小表明随着 OER 速率的提高,表面反应的决速步骤得到了改善。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的 Tafel 斜率为 $115.7\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$,远小于 $\delta\text{-MnO}_2$ ($226.9\text{ mV}\cdot$

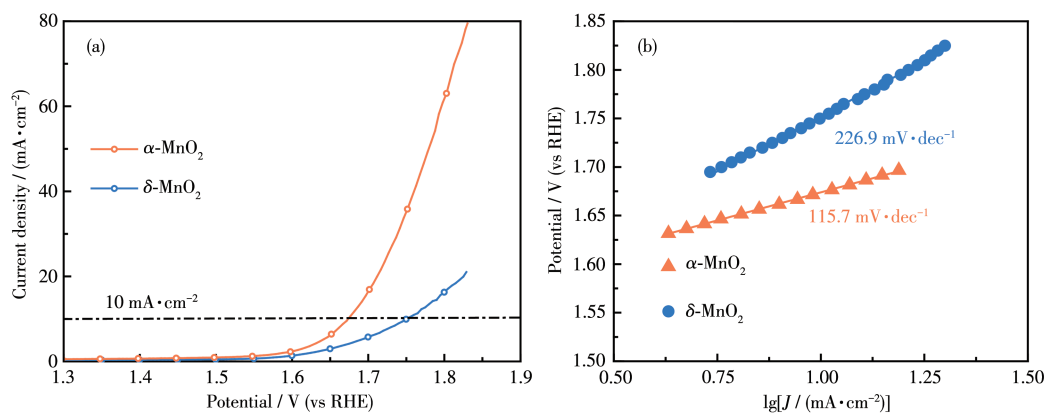


图4 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$ 在氧气饱和的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液、 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的(a) LSV 曲线和(b) Tafel 斜率曲线

Fig.4 (a) LSV curves and (b) Tafel plots of $\alpha\text{-MnO}_2$ and $\delta\text{-MnO}_2$ in O_2 -saturated $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solutions at a scan rate of $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

dec⁻¹),表明 α -MnO₂在催化OER过程中为涉及第一电子转移步骤和第二电子转移步骤的混合决速步骤, δ -MnO₂的决速步骤为第一电子转移步骤,说明 α -MnO₂在OER过程中的反应速率更快,更有利于OER反应^[38-40]。将制备的 α -MnO₂和 δ -MnO₂与近期文献报道的MnO₂类电催化剂的OER活性进行对比

(表1)可知, α -MnO₂具有较为优异的OER活性。

电化学活性面积(ECSA)是评价OER催化剂性能的另一个关键因素。ECSA的大小与双电层电容(C_{dl})呈正相关关系^[30]。在非法拉第区间1.13~1.34 V (vs RHE)记录样品在不同扫速下的CV曲线(图5a、5b),作电流密度差与扫速的关系图。通常来说,较

表1 不同MnO₂催化剂的OER性能比较

Table 1 Comparison of OER properties of the different MnO₂ catalysts

Catalyst	Electrolyte	Overpotential / mV (vs RHE)	Tafel slope / (mV · dec ⁻¹)	Ref.
α -MnO ₂	1.0 mol · L ⁻¹ KOH	444	115.7	This work
δ -MnO ₂	1.0 mol · L ⁻¹ KOH	525	226.9	This work
δ -MnO ₂	1.0 mol · L ⁻¹ KOH	780	240	[41]
Dandelion-like α -MnO ₂	0.1 mol · L ⁻¹ KOH	550	155	[42]
Urchin-like α -MnO ₂	0.1 mol · L ⁻¹ KOH	640	210	[42]
Co-EMD	1.0 mol · L ⁻¹ KOH	440	43.7	[43]
BiOMS-2	1.0 mol · L ⁻¹ KOH	780	—	[44]
CeOMS-2	1.0 mol · L ⁻¹ KOH	760	—	[44]
K _{0.01} [Co _{0.30} Mn _{0.70} O ₂]	1.0 mol · L ⁻¹ KOH	430	81	[41]
MnO ₂ -0IL	1.0 mol · L ⁻¹ KOH	570	124	[45]
MnO ₂ -0.5IL	1.0 mol · L ⁻¹ KOH	390	49	[45]
MnO ₂	1.0 mol · L ⁻¹ KOH	490	70	[46]

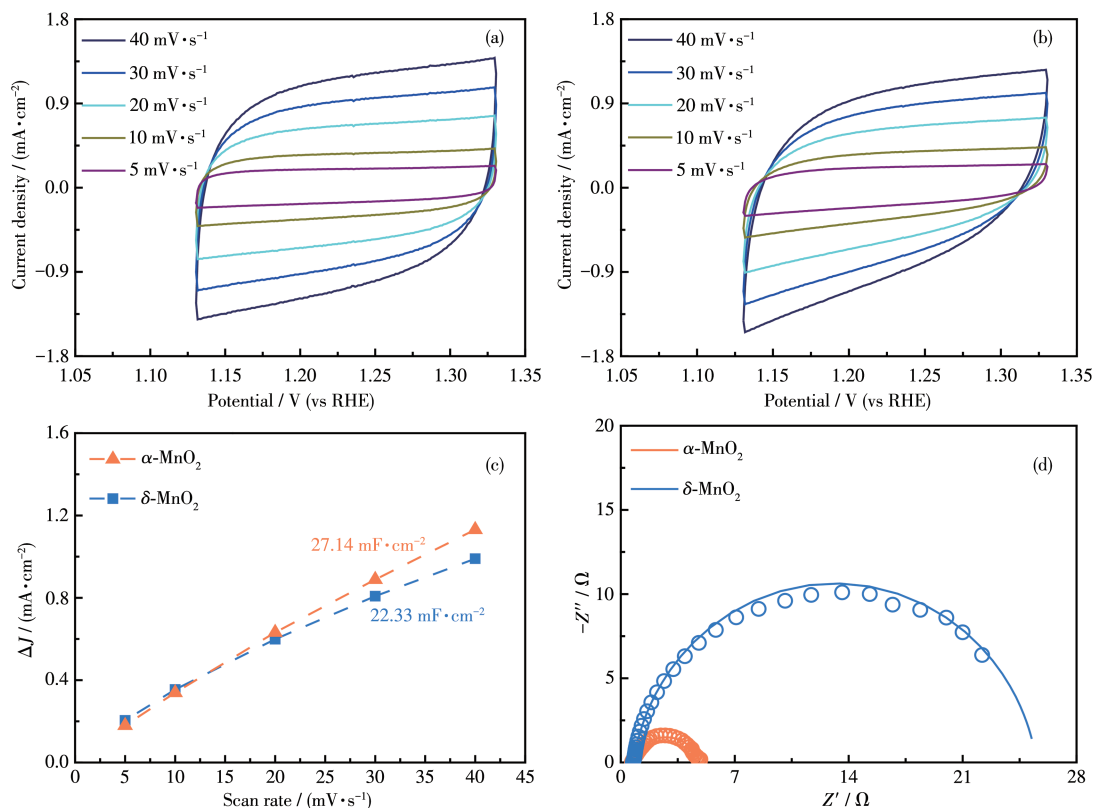


图5 (a) α -MnO₂和(b) δ -MnO₂在不同扫描速率下的CV图; α -MnO₂和 δ -MnO₂的(c) 双电层电容和(d) EIS谱图

Fig.5 CV curves at different scan rates of (a) α -MnO₂ and (b) δ -MnO₂; (c) Double-layer capacitances and (d) EIS spectra of α -MnO₂ and δ -MnO₂

大的 ECSA 意味着样品具备较好的电催化活性。如图 5c 所示, α -MnO₂ 拥有的 C_{dl} 为 $27.14 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 略高于 δ -MnO₂ ($22.33 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)。这可能是由于 α -MnO₂ 具有大量的边缘共享 di- μ -oxo 桥活性位点, 高的表面活性区为电解质和离子的扩散提供了具有活性位点的大的功能表面积和高的界面接触区^[42]。

通过 EIS 测试来分析催化剂的电极动力学和阻抗大小。图 5d 为 α -MnO₂、 δ -MnO₂ 在偏压为 0.55 V (vs Ag/AgCl) 下测得的基于 Nyquist 图的 EIS 谱图, 图中半圆的直径越大代表 OER 的反应阻抗越大。由 EIS 谱图可知, α -MnO₂ 的半圆直径比 δ -MnO₂ 的小, α -MnO₂ 的电荷转移阻力 (R_{ct}) 为 4.8Ω , 小于 δ -MnO₂ 的 R_{ct} (24.9Ω), 说明它拥有更快的电荷转移速率, 更有利于 OER 反应的进行。

图 6 为催化剂在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒电流密度下电极电位随时间变化的计时电位曲线。在电解过程中的前 30 min, δ -MnO₂ 比 α -MnO₂ 电位的上升幅度更大, 可能是由于 δ -MnO₂ 发生了严重的极化。经过 12 h 持续的电催化 OER 后, α -MnO₂ 的电位只上升了约 50 mV, 而 δ -MnO₂ 在经过 11 h 的电解反应后, 电位已上升至 2.4 V, 说明 α -MnO₂ 具有更好的稳定性。

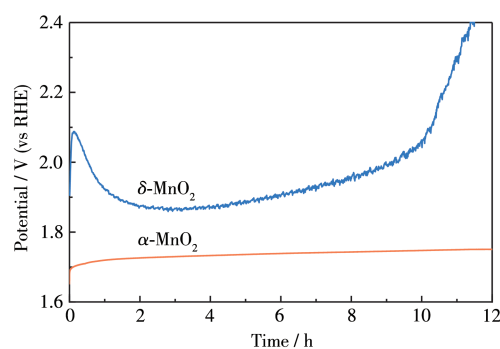


图 6 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的稳定性测试

Fig.6 Stability tests of α -MnO₂ and δ -MnO₂ under a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

较低的反应温度导致 δ -MnO₂ 结晶性较差, 在持续极化过程中, 较弱的 Mn—O 键容易断裂^[27], 导致稳定性弱。反应温度的提高促进 α -MnO₂ 的热力学稳定性提高, 表现出更优异的 OER 稳定性。

2.4 性能分析

采用 XPS 分析了 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 表面 Mn 和 O 元素的化学状态。图 7a 的全谱图显示 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 均含有 Mn、O、Na 和 K 元素。 α -MnO₂ 和

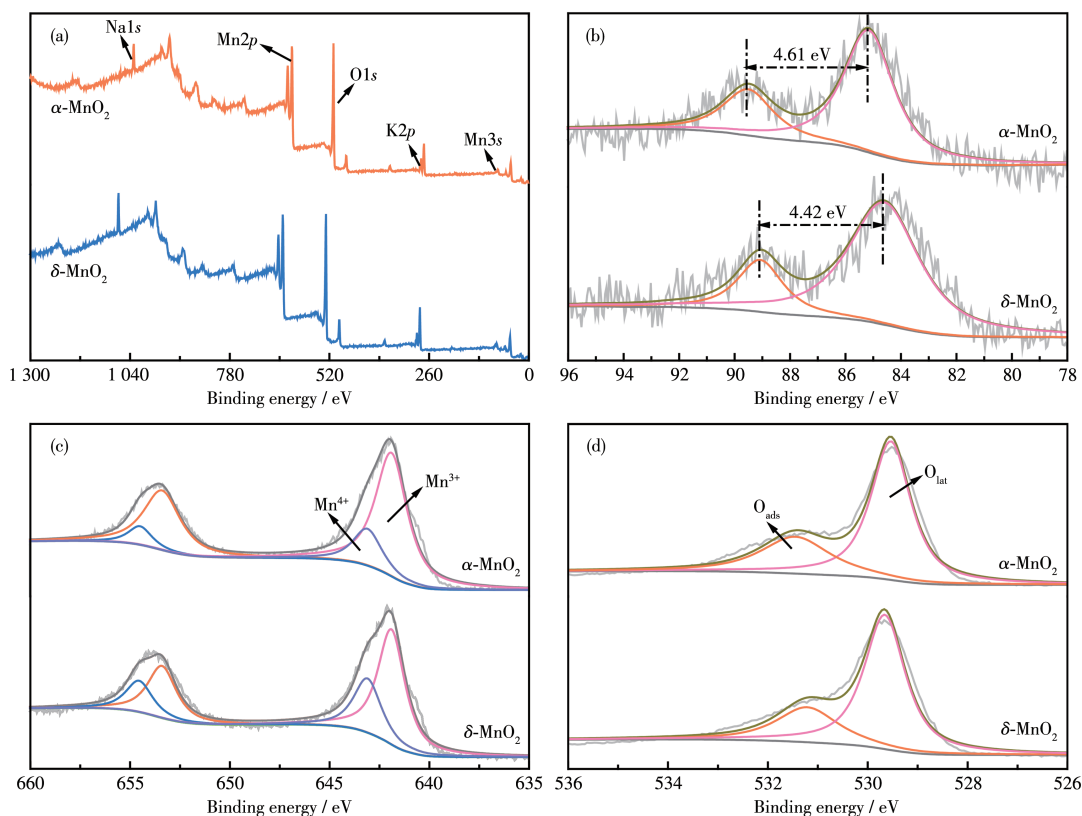


图 7 α -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 的 XPS 图: (a) 全谱图; (b) Mn 3s、(c) Mn 2p 和 (d) O 1s 高分辨谱图

Fig.7 XPS spectra of α -MnO₂ and δ -MnO₂: (a) survey spectrum; high-resolution spectra of (b) Mn 3s, (c) Mn 2p, and (d) O 1s

δ - MnO_2 的 $\text{Mn}3s$ XPS 谱图如图 7b 所示, α - MnO_2 的 $\text{Mn}3s$ 分裂能(ΔE)为 4.61 eV, 大于 δ - MnO_2 (4.42 eV)。 $\text{Mn}3s$ 的多重态分裂能随 Mn 的平均氧化态(AOS)的增加而降低, 根据 $\text{Mn}3s$ 的 ΔE , α - MnO_2 和 δ - MnO_2 的 AOS 分别计算为 3.77 和 3.97^[47-48]。 依据电中性原理, α - MnO_2 可能比 δ - MnO_2 含有更多的表面氧空位和 Mn^{3+} ^[49]。 图 7c 为 α - MnO_2 和 δ - MnO_2 的 $\text{Mn}2p$ XPS 谱图, 642 和 654 eV 处 2 个峰分别对应 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 的特征峰^[50]。 对 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 特征峰进行分峰拟合得到 641.9 和 643.1 eV 两个峰, 分别归属于 Mn^{4+} 和

Mn^{3+} ^[49], α - MnO_2 表面的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的比例为 3.45, 高于 δ - MnO_2 (2.09), 说明 α - MnO_2 表面具有更丰富的 Mn^{3+} 。 研究表明, 在碱性介质中, Mn^{3+} -OH 通过质子耦合电子转移过程转化为 Mn^{4+} -OH, 随后耦合 2 个相邻的末端氧原子释放 O_2 ^[51-52]。 催化剂表面富集的 Mn^{3+} 可以提高对 O^- 和 OH^- 双重基团的吸附效率, 从而促进 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的氧化还原循环, 有助于在 OER 中表现出优越特性^[28,42,53]。 从图 7d 的 $\text{O}1s$ 谱图中可以发现 2 个峰: 529.8 eV 处的峰对应晶格氧 (O_{lat}), 另一个 531.3 eV 的峰归属于表面吸附氧 (O_{ads})。

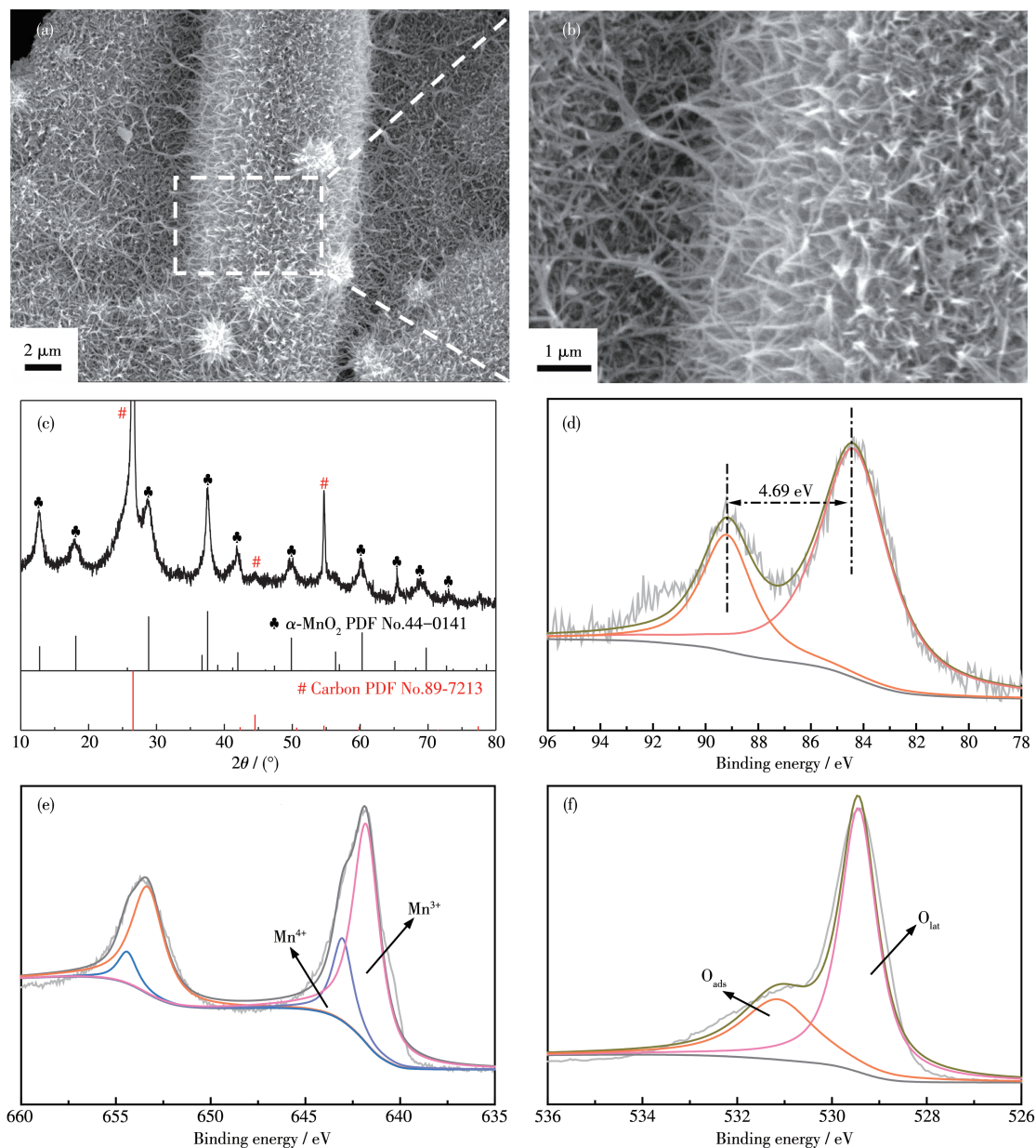


图 8 稳定性测试后 α - MnO_2 的 (a、b) 不同放大倍数 SEM 图、(c) XRD 图及 (d) $\text{Mn}3s$ 、(e) $\text{Mn}2p$ 、(f) $\text{O}1s$ 高分辨 XPS 谱图

Fig.8 (a, b) SEM images with different magnifications, (c) XRD pattern, and high-resolution (d) $\text{Mn}3s$, (e) $\text{Mn}2p$, (f) $\text{O}1s$ XPS spectra of α - MnO_2 after stability tests

根据拟合峰结果计算得 O_{ads} 和 O_{lat} 的比例依次为 $\alpha\text{-MnO}_2(0.455) > \delta\text{-MnO}_2(0.387)$, 这一顺序与 OER 催化活性一致, 表明适当提高反应温度和添加浓硫酸能有效增强高表面活性氧的含量。氧分子通常吸附在氧空位上, 表面吸附氧比晶格氧具有更高的表面迁移率, 对 OER 活性有关键影响^[54-55]。

为了进一步分析 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的 OER 性能, 在 12 h 稳定性测试后, 对 $\alpha\text{-MnO}_2$ 进行 SEM、XRD 和 XPS 表征, 结果如图 8 所示。从图 8a、8b 可以看出, 经过 12 h 稳定性测试后, $\alpha\text{-MnO}_2$ 仍然是纳米线阵列结构, 其形貌与 OER 测试前的相似。如图 8c 所示, XRD 峰信号与标准卡片(PDF No.44-0141)一一对应, 说明 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电极结构稳定性较好。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 在稳定性测试前后的 XPS 谱图无明显差别, 测试后 Mn3s 的 ΔE 为 4.69 eV, Mn2p 中 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的比例为 3.47, O1s 中 O_{ads} 与 O_{lat} 的比例为 0.454。这体现了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的热力学稳定性可能是其维持良好 OER 稳定性的主要因素之一。

3 结 论

综上所述, 通过水热反应、改变反应温度和适当添加浓硫酸, 成功合成 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线和 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片阵列。结果表明, 反应温度、添加浓硫酸对 MnO₂ 产物的晶相和形貌有显著的控制作用。排列整齐的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线阵列和 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片阵列能够提供良好的电子运输通道, 直立的复合纳米阵列结构大大减小了气泡与电极之间的接触区域, 有利于气泡的释放和离子的转移, 增大了催化剂材料与电解液接触的面积, 提高了 OER 活性和稳定性^[16]。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 表面具有更高含量的 Mn^{3+} 和氧空位, 有利于 OER 过程中活性物种的快速转变, 以及对 OH⁻ 的吸附能力的提高。相比于 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片(10 mA·cm⁻² 时过电位为 522 mV, Tafel 斜率为 226.9 mV·dec⁻¹), $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线的 OER 活性显著增强, 在 10 mA·cm⁻² 时过电位为 444 mV, Tafel 斜率 115.7 mV·dec⁻¹, 反应温度的升高增强了 MnO₂ 的热力学稳定性, 具有良好的长期耐久性。

参考文献:

- [1]Anantharaj S, Aravindan V. Developments and Perspectives in 3d Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Neutral and Near-Neutral Water Electrolysis. *Adv. Energy Mater.*, **2019**,**10**(1):1902666
- [2]Song J J, Wei C, Huang Z F, Liu C T, Zeng L, Wang X, Xu Z J. A Review on Fundamentals for Designing Oxygen Evolution Electrocatalysts. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**,**49**(7):2196-2214
- [3]Zeng K, Zheng X J, Li C, Yan J, Tian J H, Jin C, Strasser P, Yang R Z. Recent Advances in Non-Noble Bifunctional Oxygen Electrocatalysts toward Large-Scale Production. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**,**30**(27):2000503
- [4]Cai Z, Bi Y M, Hu E Y, Liu W, Dwarika N, Tian Y, Li X L, Kuang Y, Li Y P, Yang X Q, Wang H L, Sun X M. Single-Crystalline Ultrathin Co₃O₄ Nanosheets with Massive Vacancy Defects for Enhanced Electrocatalysis. *Adv. Energy Mater.*, **2018**,**8**(3):1701694
- [5]He K, Tadesse T T, Liu X, Zai J T, Li X H, Liu X J, Li W H, Ali N, Qian X F. Utilizing the Space-Charge Region of the FeNi-LDH/CoP p-n Junction to Promote Performance in Oxygen Evolution Electrocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**,**58**(34):11903-11909
- [6]Li X L, Lei H T, Liu J Y, Zhao X L, Ding S P, Zhang Z Y, Tao X X, Zhang W, Wang W C, Zheng X H, Cao R. Carbon Nanotubes with Cobalt Corroles for Hydrogen and Oxygen Evolution in pH 0-14 Solutions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**,**57**(46):15070-15075
- [7]Gao S S, Liu Y F, Xie Z Y, Qiu Y, Zhuo L C, Qin Y J, Ren J Q, Zhang S S, Hu G Z, Luo J, Liu X J. Metal-Free Bifunctional Ordered Mesoporous Carbon for Reversible Zn-CO₂ Batteries. *Small Methods*, **2021**,**5**(4):2001039
- [8]Liu H X, Peng X Y, Liu X J, Qi G C, Luo J. Porous Mn-Doped FeP/Co₃(PO₄)₂ Nanosheets as Efficient Electrocatalysts for Overall Water Splitting in a Wide pH Range. *ChemSusChem*, **2019**,**12**(7):1334-1341
- [9]Abrashov M V, Chernev P, Kubella P, Mohammadi M R, Pasquini C, Dau H, Zaharieva I. Origin of the Heat-Induced Improvement of Catalytic Activity and Stability of MnO_x Electrocatalysts for Water Oxidation. *J. Mater. Chem. A*, **2019**,**7**(28):17022-17036
- [10]Hang Y, Zhang C F, Luo X M, Xie Y S, Xin S, Li Y T, Zhang D W, Goodenough J B. $\alpha\text{-MnO}_2$ Nanorods Supported on Porous Graphitic Carbon Nitride as Efficient Electrocatalysts for Lithium-Air Batteries. *J. Power Sources*, **2018**,**392**:15-22
- [11]Guo C, Zhou Q H, Liu H M, Tian S, Chen B L, Zhao J, Li J F. A Case Study of $\beta\text{-}$ and $\delta\text{-MnO}_2$ with Different Crystallographic Forms on Ion-Storage in Rechargeable Aqueous Zinc Ion Battery. *Electrochim. Acta*, **2019**,**324**:134867
- [12]Cheng H, Xie J, Cao G S, Lu Y H, Zheng D, Jin Y, Wang K Y, Zhao X B. Realizing Discrete Growth of Thin Li₂O₂ Sheets on Black Phosphorus Quantum Dots - Decorated $\delta\text{-MnO}_2$ Catalyst for Long - Life Lithium-Oxygen Cells. *Energy Storage Mater.*, **2019**,**23**:684-692
- [13]Li A L, Ooka H, Bonnet N, Hayashi T, Sun Y M, Jiang Q K, Li C, Han H X, Nakamura R. Stable Potential Windows for Long-Term Electrocatalysis by Manganese Oxides Under Acidic Conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**,**58**(15):5054-5058
- [14]Meng Y T, Song W Q, Huang H, Ren Z, Chen S Y, Suib S L. Structure - Property Relationship of Bifunctional MnO₂ Nanostructures: Highly Efficient, Ultra-Stable Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction Reaction Catalysts Identified in Alkaline Media. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(32):11452-11464

- [15] Gupta P K, Bhandari A, Saha S, Bhattacharya J, Pala R G S. Modulating Oxygen Evolution Reactivity in MnO_2 through Polymorphic Engineering. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, **123**(36):22345-22357
- [16] Liang C W, Zou P C, Nairan A, Zhang Y Q, Liu J X, Liu K W, Hu S Y, Kang F Y, Fan H J, Yang C. Exceptional Performance of Hierarchical Ni-Fe Oxyhydroxide@NiFe Alloy Nanowire Array Electrocatalysts for Large Current Density Water Splitting. *Energy Environ. Sci.*, **2020**, **13**(1):86-95
- [17] 孙志裕, 曹帅, 黄小琴, 范小明, 杨则恒, 张卫新. 高效析氧电催化剂 Co_3O_4 @NiMn-LDH 异质结构阵列的制备. *无机化学学报*, **2020**, **36**(10):1899-1905
- SUN Z Y, CAO S, HUANG X Q, FAN X M, YANG Z H, ZHANG W X. Preparation of Co_3O_4 @NiMn-LDH Heterostructured Arrays as Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**, **36**(10):1899-1905
- [18] Niu S, Jiang W J, Tang T, Yuan L P, Luo H, Hu J S. Autogenous Growth of Hierarchical NiFe(OH)_x/FeS Nanosheet-On-Microsheet Arrays for Synergistically Enhanced High-Output Water Oxidation. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, **29**(36):1902180
- [19] Mi Y Y, Qiu Y, Liu Y F, Peng X Y, Hu M, Zhao S Z, Cao H Q, Zhuo L C, Li H Y, Ren J Q, Liu X J, Luo J. Cobalt-Iron Oxide Nanosheets for High-Efficiency Solar-Driven CO_2 - H_2O Coupling Electrocatalytic Reactions. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, **30**(31):2003438
- [20] Xiong X L, You C, Liu Z A, Asiri A M, Sun X P. Co-Doped CuO Nanoarray: An Efficient Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst with Enhanced Activity. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, **6**(3):2883-2887
- [21] Wang R, Wang Z, Xiang X J, Zhang R, Shi X F, Sun X P. MnO_2 Nanoarrays: An Efficient Catalyst Electrode for Nitrite Electroreduction toward Sensing and NH_3 Synthesis Applications. *Chem. Commun.*, **2018**, **54**(73):10340-10342
- [22] Xu W N, Liu G L, W C S, Hu C G, Xue W. A Novel β - MnO_2 Micro/Nanorod Arrays Directly Grown on Flexible Carbon Fiber Fabric for High-Performance Enzymeless Glucose Sensing. *Electrochim. Acta*, **2017**, **225**:121-128
- [23] Jiang Y Q, Ba D L, Li Y Y, Liu J P. Noninterference Revealing of "Layered to Layered" Zinc Storage Mechanism of δ - MnO_2 toward Neutral Zn-Mn Batteries with Superior Performance. *Adv. Sci.*, **2020**, **7**(6):1902795
- [24] Fan Z, Chen J H, Zhang B, Liu B, Zhong X X, Kuang Y F. High Dispersion of γ - MnO_2 on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays and Its Application in Supercapacitors. *Diamond Relat. Mater.*, **2008**, **17**(11):1943-1948
- [25] 徐斌, 余林, 叶文锦, 孙明, 程高, 廖菽欢. 不同形貌二氧化锰的制备及其电化学性能研究. *无机盐工业*, **2017**, **49**(10):42-45, 56
- XU B, YU L, YE W J, SUN M, CHENG G, LIAO S H. Study on Replication and Electrochemical Properties of Manganese Dioxide with Different Morphologies. *Inorganic Chemicals Industry*, **2017**, **49**(10):42-45, 56
- [26] Bi R, Liu G X, Zeng C, Wang X P, Zhang L, Qiao S Z. 3D Hollow Alpha- MnO_2 Framework as an Efficient Electrocatalyst for Lithium-Oxygen Batteries. *Small*, **2019**, **15**(10):1804958
- [27] Ji J, Lu X L, Chen C, He M, Huang H B. Potassium-Modulated δ - MnO_2 as Robust Catalysts for Formaldehyde Oxidation at Room Temperature. *Appl. Catal. B*, **2020**, **260**:118210
- [28] Zhao Y X, Chang C, Teng F, Zhao Y F, Chen G B, Shi R, Waterhouse G I N, Huang W F, Zhang T R. Defect-Engineered Ultrathin δ - MnO_2 Nanosheet Arrays as Bifunctional Electrodes for Efficient Overall Water Splitting. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, **7**(18):1700005
- [29] 张议洁, 刘乐然, 武昀, 赵斐, 刘光, 李晋平. 两步电沉积构建 NiFe/Ni₃S₂/NF 分级异质电极用于大电流密度析氧反应. *无机化学学报*, **2021**, **37**(3):499-508
- ZHANG Y J, LIU L R, WU Y, ZHAO F, LIU G, LI J P. Two-Step Electrodeposition Construction of NiFe/Ni₃S₂/NF Hierarchical Heterogeneous Electrode for Enhanced Oxygen Evolution Reaction at Large Current Densities. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2021**, **37**(3):499-508
- [30] Liu H X, Liu X J, Mao Z Y, Zhao Z, Peng X Y, Luo J, Sun X M. Plasma-Activated $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ Nanosheet Arrays with Co^{3+} -Rich Surfaces for Overall Water Splitting. *J. Power Sources*, **2018**, **400**:190-197
- [31] Portehault D, Cassaignon S, Nassif N, Baudrin E, Jolivet J P. A Core-Corona Hierarchical Manganese Oxide and Its Formation by an Aqueous Soft Chemistry Mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**(34):6441-6444
- [32] Liu Y, Yan D, Zhuo R F, Li S K, Wu Z G, Wang J, Ren P Y, Yan P X, Geng Z R. Design, Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Properties of Porous Birnessite-Type Manganese Dioxide Nanosheets on Graphene as a Hybrid Material for Supercapacitors. *J. Power Sources*, **2013**, **242**:78-85
- [33] Sinha A K, Pradhan M, Pal T. Morphological Evolution of Two-Dimensional MnO_2 Nanosheets and Their Shape Transformation to One-Dimensional Ultralong MnO_2 Nanowires for Robust Catalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, **117**(45):23976-23986
- [34] Xiao W, Wang D L, Lou X W. Shape-Controlled Synthesis of MnO_2 Nanostructures with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:1694-1700
- [35] Duan X C, Yang J Q, Gao H Y, Ma J M, Jiao L F, Zheng W J. Controllable Hydrothermal Synthesis of Manganese Dioxide Nanostructures: Shape Evolution, Growth Mechanism and Electrochemical Properties. *CrystEngComm*, **2012**, **14**(12):4196-4204
- [36] Truong T T, Liu Y Z, Ren Y, Trahey L, Sun Y G. Morphological and Crystalline Evolution of Nanostructured MnO_2 and Its Application in Lithium-Air Batteries. *ACS Nano*, **2021**, **6**(9):8067-8077
- [37] Cheng G, Yu L, Lan B, Sun M, Lin T, Fu Z W, Su X H, Qiu M Q, Guo C H, Xu B. Controlled Synthesis of α - MnO_2 Nanowires and Their Catalytic Performance for Toluene Combustion. *Mater. Res. Bull.*, **2016**, **75**:17-24
- [38] Zhao Y F, Zhang J Q, Wu W J, Guo X, Xiong P, Liu H, Wang G X. Cobalt-Doped MnO_2 Ultrathin Nanosheets with Abundant Oxygen Vacancies Supported on Functionalized Carbon Nanofibers for Efficient Oxygen Evolution. *Nano Energy*, **2018**, **54**:129-137

- [39]Fang Y H, Liu Z P. Tafel Kinetics of Electrocatalytic Reactions: From Experiment to First-Principles. *ACS Catal.*, **2014**,**4**(12):4364-4376
- [40]Sun S N, Sun Y M, Zhou Y, Shen J J, Mandler D, Neumann R, Xu Z J. Switch of the Rate-Determining Step of Water Oxidation by Spin-Selected Electron Transfer in Spinel Oxides. *Chem. Mater.*, **2019**,**31**(19):8106-8111
- [41]Mckendry I G, Thenuwara A C, Shumlas S L, Peng H W, Aulin Y V, Chinnam P R, Borguet E, Strongin D R, Zdilla M J. Systematic Doping of Cobalt into Layered Manganese Oxide Sheets Substantially Enhances Water Oxidation Catalysis. *Inorg. Chem.*, **2018**,**57**(2):557-564
- [42]Zheng X Y, Yu L, Lan B, Cheng G, Lin T, He B B, Ye W J, Sun M, Ye F. Three-Dimensional Radial α -MnO₂ Synthesized from Different Redox Potential for Bifunctional Oxygen Electrocatalytic Activities. *J. Power Sources*, **2017**,**362**:332-341
- [43]Fujimoto K, Ueda Y, Inohara D, Fujii Y, Nakayama M. Cobalt-Doped Electrolytic Manganese Dioxide as an Efficient Bifunctional Catalyst for Oxygen Evolution/Reduction Reactions. *Electrochim. Acta*, **2020**,**354**:136592
- [44]Mo Z, Xu H, Chen Z G, She X J, Song Y H, Lian J B, Zhu X W, Yan P C, Lei Y C, Yuan S Q, Li H M. Construction of MnO₂/Monolayer g-C₃N₄ with Mn Vacancies for Z-Scheme Overall Water Splitting. *Appl. Catal. B*, **2019**,**241**:452-460
- [45]Yan G B, Lian Y B, Gu Y D, Yang C, Sun H, Mu Q Q, Li Q, Zhu W, Zheng X S, Chen M Z, Zhu J F, Deng Z, Peng Y. Phase and Morphology Transformation of MnO₂ Induced by Ionic Liquids toward Efficient Water Oxidation. *ACS Catal.*, **2018**,**8**(11):10137-10147
- [46]Frydendal R, Paoli E A, Chorkendorff I, Rossmeisl J, Stephens I E L. Toward an Active and Stable Catalyst for Oxygen Evolution in Acidic Media: Ti-Stabilized MnO₂. *Adv. Energy Mater.*, **2015**,**5**(22):1500991
- [47]Jia J B, Zhang P Y, Chen L. Catalytic Decomposition of Gaseous Ozone over Manganese Dioxides with Different Crystal Structures. *Appl. Catal. B*, **2016**,**189**:210-218
- [48]陈丽雅, 程高, 刘冠良, 韩佳锡, 符淑钗, 韩胜博, 孙明, 蓝邦, 余林. 三维海胆状二氧化锰微球对电催化氧还原反应的晶型效应. *无机化学学报*, **2020**,**36**(3):458-466
- CHEN L Y, CHENG G, LIU G L, HAN J X, FU S C, HAN S B, SUN M, LAN B, YU L. Structure-Activity Relationship of Three-Dimensional Urchin-like MnO₂ Microspheres with Different Crystalline Phases for Oxygen Reduction Reaction. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**,**36**(3):458-466
- [49]Sun M, Li W P, Zhang B T, Cheng G, Lan B, Ye F, Zheng Y Y, Cheng X L, Yu L. Enhanced Catalytic Performance by Oxygen Vacancy and Active Interface Originated from Facile Reduction of OMS-2. *Chem. Eng. J.*, **2018**,**331**:626-635
- [50]Cheng G, Xie S L, Lan B, Zheng X Y, Ye F, Sun M, Lu X H, Yu L. Phase Controllable Synthesis of Three-Dimensional Star-like MnO₂ Hierarchical Architectures as Highly Efficient and Stable Oxygen Reduction Electrocatalysts. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**(42):16462-16468
- [51]Gu Y D, Yan G B, Lian Y B, Qi P W, Mu Q Q, Zhang C F, Deng Z, Peng Y. Mn^{III}-Enriched α -MnO₂ Nanowires as Efficient Bifunctional Oxygen Catalysts for Rechargeable Zn-Air Batteries. *Energy Storage Mater.*, **2019**,**23**:252-260
- [52]Huynh M, Bediako D K, Nocera D G. A Functionally Stable Manganese Oxide Oxygen Evolution Catalyst in Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(16):6002-6010
- [53]Takashima T, Hashimoto K, Nakamura R. Inhibition of Charge Disproportionation of MnO₂ Electrocatalysts for Efficient Water Oxidation under Neutral Conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**(44):18153-18156
- [54]Chen B, Miao H, Yin M M, Hu R G, Xia L, Zhang C F, Yuan J L. Mn-Based Spinel Evolved from Layered Manganese Dioxides at Mild Temperature for the Robust Flexible Quasi-Solid-State Zinc-Air Batteries. *Chem. Eng. J.*, **2021**,**417**:129179
- [55]Liu X J, Xi W, Li C, Li X B, Shi J, Shen Y L, He J, Zhang L H, Xie L, Sun X M, Wang P, Luo J, Liu L M, Ding Y. Nanoporous Zn-Doped Co₃O₄ Sheets with Single-Unit-Cell-Wide Lateral Surfaces for Efficient Oxygen Evolution and Water Splitting. *Nano Energy*, **2018**,**44**:371-377