

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

陈丽雅[#] 程 高[#] 刘冠良 韩佳锡 符淑钗 韩胜博 孙 明 蓝 邦 余 林^{*}
(广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

摘要: 采用水热法和高温煅烧法制备出了 3 种纯相(α , γ 和 β)的三维海胆状结构的 MnO_2 微球, 并系统地研究了它们的氧还原反应(ORR)性能。研究表明, 3 种 MnO_2 微球的 ORR 活性依次为: $\alpha\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$ 。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 微球具有最优的 ORR 性能, 其起始电位为 0.92 V(vs RHE), 在电流密度为 $-3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处的电位为 0.77 V(vs RHE)。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 微球优异的 ORR 活性主要归因于其具有更多的表面 Mn^{3+} 和氧空位和更好的导电性。

关键词: 氧还原反应; 海胆状 MnO_2 微球; 晶型效应; 电化学

中图分类号: O614.81 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2020)03-0458-09

DOI: 10.11862/CJIC.2020.048

Structure-Activity Relationship of Three-Dimensional Urchin-like MnO_2 Microspheres with Different Crystalline Phases for Oxygen Reduction Reaction

CHEN Li-Ya[#] CHENG Gao[#] LIU Guan-Liang HAN Jia-Xi
FU Shu-Chai HAN Sheng-Bo SUN Ming LAN Bang YU Lin^{*}

(School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Urchin-like MnO_2 microspheres with three different crystalline phases (α , γ and β) were prepared by hydrothermal and calcination methods, and the oxygen reduction reaction (ORR) properties were systematically studied. The results of electrocatalytic tests indicated that the ORR activities of these three MnO_2 microspheres followed a sequence: $\alpha\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$. The $\alpha\text{-MnO}_2$ sample exhibited the best electrocatalytic performance towards ORR with an onset potential of 0.92 V (vs RHE) and a potential of 0.77 V (vs RHE) at $-3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The superior ORR activity of urchin-like $\alpha\text{-MnO}_2$ microspheres was mainly related to the larger amount of Mn^{3+} , more surface oxygen vacancies and better conductivity. Specially, the Mn^{3+} could promote the dissociation of O-O bond and conduce to one-electron transfer to adsorbed oxygen, thereby accelerating the exchange of $\text{O}_2^{2-}/\text{OH}^-$ that regarded as the rate-limiting step of the ORR.

Keywords: oxygen reduction reaction; urchin-like MnO_2 microspheres; structure-activity relationships; electrochemistry

0 引 言

为满足可持续发展的需求,探索高效、稳定、经济的储能体系对新能源的大范围使用至关重要^[1-3]。金属-空气电池因其较低的成本和较高的理论能量

密度被认为是最具应用前景的储能器件之一^[4]。然而,其阴极缓慢的氧还原反应降低了金属-空气电池的能量转化效率^[5-6]。目前,贵金属(如铂基催化剂)催化剂在 ORR 中占主要地位,但其昂贵的价格、稀缺的储量以及差的耐久性阻碍了它们的大规模应

收稿日期:2019-10-14。收修改稿日期:2019-12-06。

国家自然科学基金(No.21576054)和广东省科技创新战略专项基金(No.2018A030310563)资助项目。

[#] 共同第一作者。

^{*} 通信联系人。E-mail: gych@gdut.edu.cn

用^[7-9]。因此,开发高效、廉价以及储量丰富的非贵金属电催化剂迫在眉睫。其中,过渡金属(Fe、Co、Ni、Mn等)氧化物因其优异的性能引起了科学工作者的广泛关注^[10-11]。MnO₂因价格低廉、催化性能良好成为最具前景的 ORR 电催化剂之一^[12]。

MnO₂ 由[MnO₆]八面体单元组成,通过不同的连接方式可以形成多种晶型,如 α -MnO₂、 β -MnO₂、 γ -MnO₂、 ϵ -MnO₂、 λ -MnO₂ 和 δ -MnO₂^[13]。据报道,ORR 活性与 MnO₂ 的晶型密切相关^[14]。Cao 等研究了 ORR 活性与 5 种晶型的 MnO₂ 催化剂(δ -、 λ -、 β -、 α -和 γ -MnO₂)之间的关系,它们的 ORR 活性顺序为: α - $\approx$ δ - $>$ γ - $>$ λ - $>$ β -MnO₂^[15]。Zhang 等通过微波辅助水热法制备了不同晶型的 MnO₂,发现其 ORR 活性依次为: α -MnO₂ 纳米棒 $>$ γ -MnO₂ 纳米片 $>$ β -MnO₂ 八面体 $>$ δ -MnO₂ 微球^[16]。Meng 等合成了不同晶型的 MnO₂ 纳米结构,并将其用作 ORR 催化剂,电化学测试的结果为: α -MnO₂ 纳米棒 $>$ 非晶态 MnO₂ 纳米粒子 $>$ β -MnO₂ 纳米纤维 $>$ δ -MnO₂ 纳米花^[17]。上述文献报道的 ORR 活性和 MnO₂ 晶型间关系的结果不尽相同,可能是基于不同形貌下的研究对催化性能产生了一定的影响。

众所周知,纳米结构的形貌对催化活性有巨大的影响^[18]。特别是三维(3D)分层纳米结构,在多相催化反应中表现出优异的性能^[19]。例如,Liu 等报导了海胆状 Co₃O₄ 微球具有显著的氧析出(OER)活性,在 10 mA $\cdot$ cm⁻² 时的过电位为 308 mV,低于 Co₃O₄ 纳米颗粒和纳米片^[20]。Lu 等也报导了 3D 花状 ZnO 的光催化性能明显优于 ZnO 纳米片、纳米棒及纳米颗粒^[21]。这是因为与 1D 和 2D 纳米结构相比,3D 分层的纳米结构可以减少聚集,暴露更多的活性位点。另一方面,它们独特的边缘和尖端被认为是催化剂的活性中心,可以有效地促进电子转移,展现出更好的催化活性^[22]。

受以上研究的启发,我们采用水热法和煅烧法合成了纯相的 3D 海胆状结构的 α -MnO₂、 γ -MnO₂ 和 β -MnO₂ 微球,并运用 X 射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱仪(Raman)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)以及透射电子显微镜(TEM)等表征它们的结构和形貌。电化学测试结果表明,样品的 ORR 活性依次为: α -MnO₂ $>$ γ -MnO₂ $>$ β -MnO₂,这是由不同晶型之间的 Mn³⁺ 含量,吸附 O₂ 的能力和电子转移阻力的差异所导致的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MnSO₄·H₂O,分析纯,广州化学试剂厂;K₂S₂O₈,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;K₂SO₄,分析纯,广州化学试剂厂;(NH₄)₂S₂O₈,分析纯,广州化学试剂厂;KMnO₄,分析纯,广州化学试剂厂;浓硫酸(98%(w/w)),分析纯,广州化学试剂厂;浓盐酸(35%(w/w)),分析纯,广州化学试剂厂。

X'Pert3 Powder 型 X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical),Cu 靶 K α 辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 10°~70°,扫描速度为 5° $\cdot$ min⁻¹;激光共聚焦拉曼仪(英国 Renishaw inVia),激光波长为 532 nm,功率 50 mW;SU8220 型场发射扫描电子显微镜(SEM,日本 Hitach),加速电压 15 kV;Taloz F200S 型场发射透射电子显微镜(捷克 FEI),加速电压 200 kV;ASAP 2020 型全自动快速比表面与孔隙度分析仪(美国 Micromeritics),多点氮气吸脱附法,在液氮(77 K)下测试;Thermo Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱(英国 Thermo Fisher),单色化 Al K α (1 486.6 eV)为 X 射线源,束斑为 400 μm ,结合能用 Cl 1s(284.8 eV)标定;在 CHI-760E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)和 Zennium 电化学工作站(德国 Zahner 公司)上进行电化学测试。

1.2 催化剂的制备

α -MnO₂ 微球的合成:取 0.34 g MnSO₄、0.54 g K₂S₂O₈、0.35 g K₂SO₄ 以及 0.5 mL 的浓硫酸加入装有 15 mL 去离子水的反应釜中,搅拌 30 min,形成澄清透明的溶液,之后将反应釜放入 140 °C 的恒温箱中,反应 12 h,将得到的黑色产物离心,用去离子水和无水乙醇交替清洗 3 遍,60 °C 下干燥 12 h。

γ -MnO₂ 微球的合成:1.35 g MnSO₄ 和 1.83 g (NH₄)₂S₂O₈ 加入 30 mL 去离子水中,搅拌 30 min 后放入 80 °C 的恒温箱中反应 10 h,将得到的黑色产物离心,用去离子水和无水乙醇交替清洗 3 遍,60 °C 下干燥 12 h。

β -MnO₂ 微球的合成:将上述 γ -MnO₂ 微球放入马弗炉中,在 350 °C 下焙烧 4 h。

1.3 电化学测试方法

使用 CHI-760E 型电化学工作站在三电极体系下进行氧还原活性的测试。工作电极为负载催化剂的玻碳电极,参比电极为 Ag/AgCl(3.5 mol $\cdot$ L⁻¹ KCl),

对电极为 Pt 箔(1 cm×1 cm)。取 1.5 mg 催化剂、3.5 mg 碳分散到含 950 μL 乙醇和 50 μL Nafion (5%(w/w))的混合溶液中,超声 30 min,形成催化剂的浆液。吸取上述浆液 8 μL 滴到旋转圆盘电极(RDE, 0.196 cm^2)或 10 μL 滴到旋转环盘电极(RRDE, 0.247 cm^2)上,在 60 $^\circ\text{C}$ 的恒温箱中干燥 2 min。循环伏安曲线和极化曲线均在 O_2 饱和的 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 电解液中进行测试,扫速分别为 50 和 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电压范围为 0.2~0.7 V (vs Ag/AgCl)。将催化剂压片,采用 Zahner-Zennium 电化学工作站在两电极体系下对催化剂的导电性进行测试。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌分析

三种 MnO_2 的结构如图 1(a)所示,其 XRD 图如图 1(b)所示。在 140 $^\circ\text{C}$ 的水热反应温度下所制备样品的衍射峰都能与四方相的 $\alpha\text{-MnO}_2$ (PDF No.44-0141)相对应;80 $^\circ\text{C}$ 的水热反应温度下制备的样品完全对应于斜方晶系的 $\gamma\text{-MnO}_2$ (PDF No.14-0644);在 350 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 $\gamma\text{-MnO}_2$ 得到的样品为四方相的 $\beta\text{-MnO}_2$ (PDF No.24-0735)。以上结果表明,我们合成了 3 种不同晶型的 MnO_2 ,这 3 种 MnO_2 样品的 XRD 图均未发现其他杂相,且其尖锐的峰形说明它们具有良好的结晶性。

Raman 光谱用于进一步确定 3 种 MnO_2 样品的结构。图 1(c)显示 $\alpha\text{-MnO}_2$ 样品具有 5 个拉曼峰,其特征拉曼峰在 581 和 639 cm^{-1} 处,归属于垂直于

$[\text{MnO}_6]$ 八面体双链方向的 Mn-O 键的伸缩振动,说明该样品为具有 2×2 隧道的四方相结构^[23-25]。 $\gamma\text{-MnO}_2$ 样品有 2 个位于 578 和 652 cm^{-1} 处的高频拉曼峰,被认为是具有 1×1 和 1×2 隧道的正交相结构的特征拉曼信号^[26]。 $\beta\text{-MnO}_2$ 有 1 个位于 663 cm^{-1} 处的很强的拉曼信号,归属于 $[\text{MnO}_6]$ 八面体金红石结构中的伸缩振动,表明其具有独特 1×1 隧道的四方相结构^[23]。

采用 FESEM 技术研究 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 以及 $\beta\text{-MnO}_2$ 的形貌。由图 2(a,c,e)可以看出,所有的样品都呈现出均匀的海胆状微球形貌, $\alpha\text{-MnO}_2$ 微球的直径是 2~4 μm ,稍微小于 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 微球(3~5 μm)。此外,通过增加 FESEM 的放大倍数可以发现, $\alpha\text{-MnO}_2$ 微球表面的纳米棒与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 微球的纳米棒有所区别。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 是由直径 40~60 nm,长度 0.5~1 μm 的射线状纳米棒组成(图 2b),而 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 微球表面的纳米棒显得更细更短,其直径和长度分别为 20~40 nm 和 300~600 nm。

通过 TEM 和 HRTEM 技术进一步分析 3 种 MnO_2 微球的微观结构,如图 3 所示。从图 3(a,c,e)中可以观察到 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 样品典型的海胆状形貌,与 FESEM 的结果一致。图 3b 显示晶面间距是 0.69 nm,与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的(110)面对应;图 3d 显示 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的晶面间距是 0.40 nm,与其(120)面相吻合;图 3f 展现的 $\beta\text{-MnO}_2$ 的晶面间距为 0.31 nm,对应于(110)晶面。上述 HRTEM 的结果均能与 XRD 图的晶面对应,这进一步说明制备的 3 种 MnO_2 样品均是纯相。

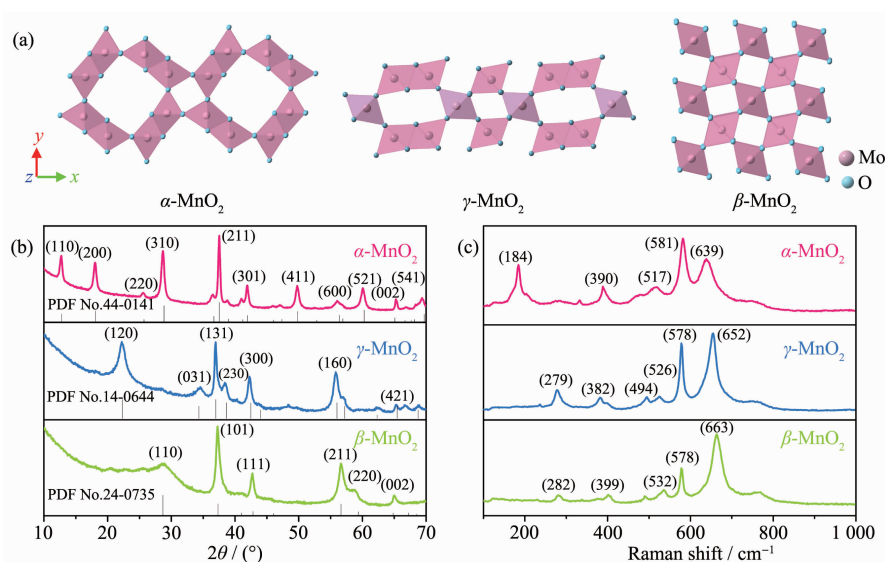


图 1 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 及 $\beta\text{-MnO}_2$ 的(a)结构示意图、(b) XRD 图和(c) Raman 光谱图

Fig.1 (a) Structural illustrations, (b) XRD patterns and (c) Raman spectrum of $\alpha\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$ and $\beta\text{-MnO}_2$

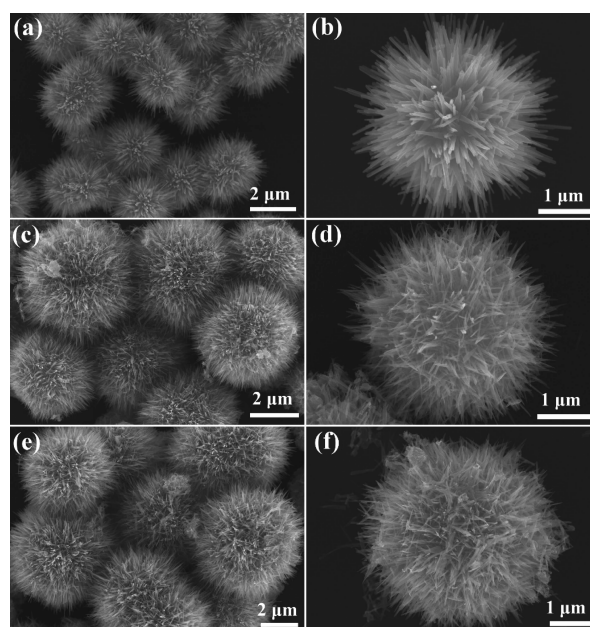


图 2 (a, b) α - MnO_2 (c, d) γ - MnO_2 和(e, f) β - MnO_2 在低分辨率和高分辨率下的 FESEM 图

Fig.2 FESEM images of α - MnO_2 (a, b), γ - MnO_2 (c, d) and β - MnO_2 (e, f) at low magnification and high magnification

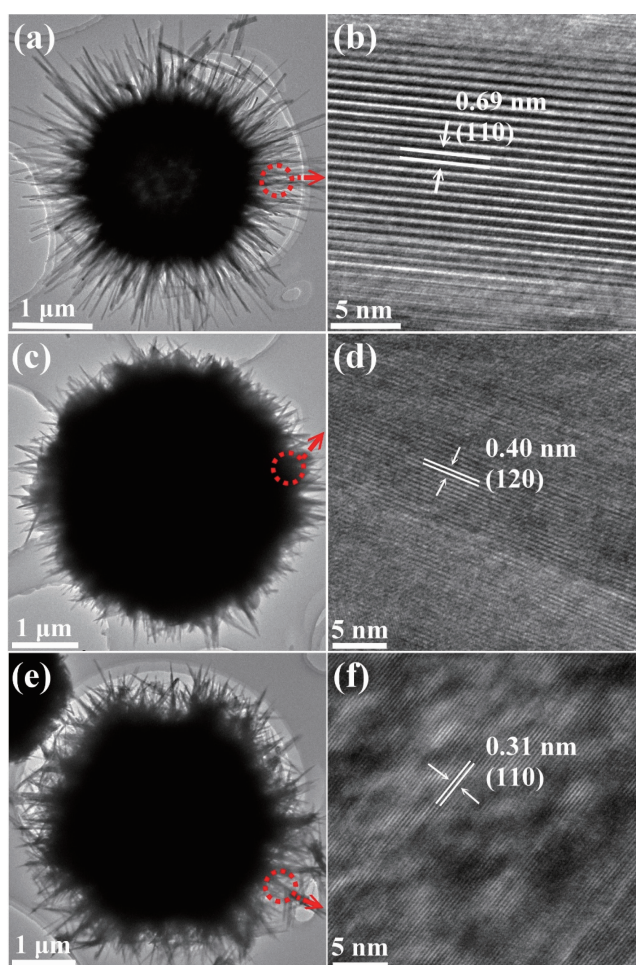


图 3 α - MnO_2 (a, b), γ - MnO_2 (c, d)及 β - MnO_2 (e, f)的 TEM (a, c, e)和 HRTEM 图 (b, d, f)

Fig.3 TEM (a, c, e) and HRTEM images (b, d, f) of α - MnO_2 (a, b), γ - MnO_2 (c, d) and β - MnO_2 (e, f)

2.2 电化学测试

三种 MnO_2 微球和商用 20%(w/w) Pt/C 催化剂的 ORR 性能在氧气或者氮气饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中测试。图 4a 为 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 微球的循环伏安曲线。由图可知,在氮气饱和的条件下没有还原峰的出现,而在氧气饱和的条件下有一个明显的还原峰,说明 3 个样品均发生了氧还原反应。图 4b 为在 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、氧气饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中测试的线性扫描伏安曲线(LSV)。该图表明 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 微球有相同的起始电位 E_{onset} ($\sim 0.92 \text{ V}$) 和极限电流密度 E_{limit} ($\sim 5.20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 优于 $\beta\text{-MnO}_2$ (0.91 V 和 $4.94 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 略

差于 Pt/C (1.0 V 和 $5.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。它们的半波电位 $E_{1/2}$ 的顺序分别为: Pt/C (0.85 V) $>$ $\alpha\text{-MnO}_2$ (0.77 V) $>$ $\gamma\text{-MnO}_2$ (0.74 V) $>$ $\beta\text{-MnO}_2$ (0.72 V)。K-L(Koutecky-Levich) 曲线(图 4c)由不同转速下的电流密度计算获得。根据拟合的结果可知,3 种 MnO_2 与 Pt/C 都有良好的线性关系,且斜率相近,电子转移数 n 都接近 4,说明了它们均发生了准四电子还原过程。催化过程中的电子转移数和过氧化氢产率($y_{\text{H}_2\text{O}_2}$)分别由盘电流和环电流计算获得(图 4d)。Pt/C 的 n 值和 $y_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 分别为 3.93 和 3.65%, $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 的 n 值分别为 3.83、3.73 和 3.68,与 K-L 方程的结果吻合,进一步证明它们是近四电子还原的催化过程。并且,

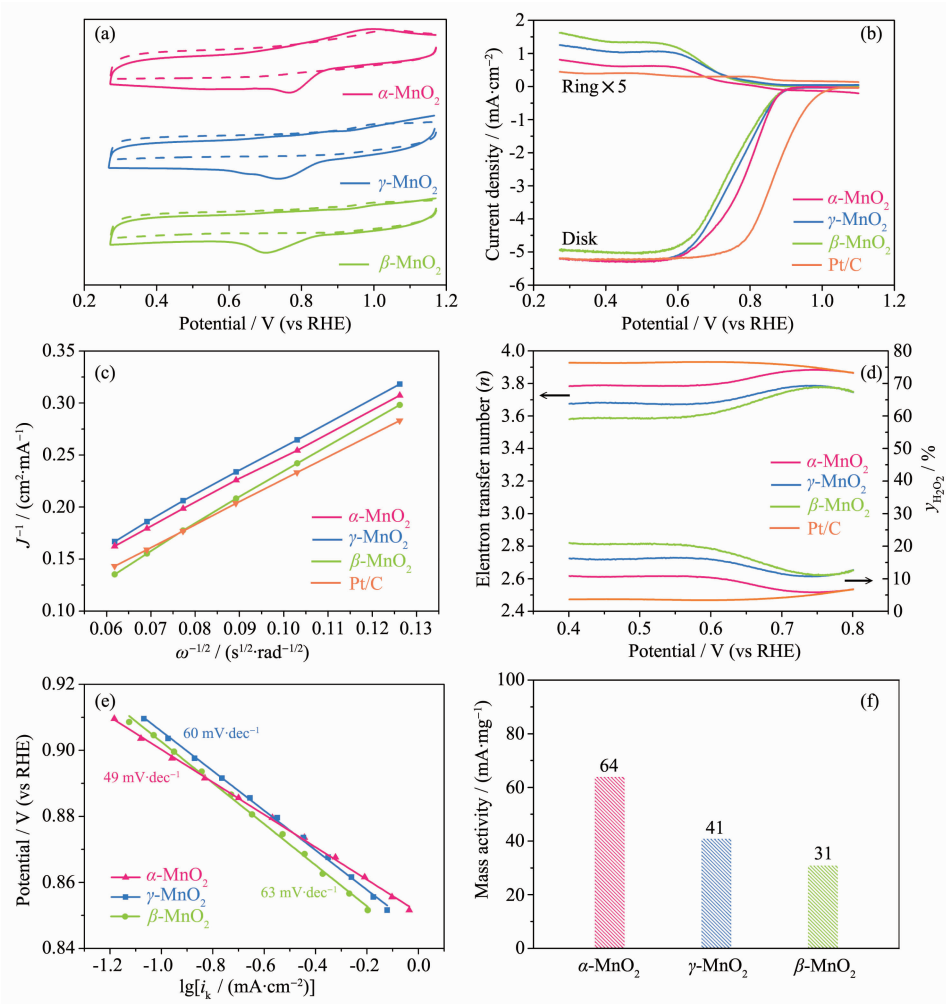


图 4 (a) 在氧气(实线)和氮气(虚线)饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中测得的 CV 曲线; (b) 在扫速 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 转速 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下的 LSV 曲线; (c) 在固定电位 0.4 V 下获得的 K-L 曲线; (d) 电子转移数和过氧化氢产率; (e) 经质量传输校正过后的 Tafel 斜率; (f) 质量活性

Fig.4 (a) CV curves in O_2 (solid line) and N_2 saturated (dash line) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH electrolyte; (b) LSVs with a sweep rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ at $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; (c) K-L plots at applied potential of 0.4 V ; (d) Electron transfer number (n) and peroxide yields ($y_{\text{H}_2\text{O}_2}$) relative to the total product; (e) Tafel plots obtained by mass transfer correction of voltammetry data; (f) Mass kinetic activity

在电位区间为 0.4~0.8 V 内 α - MnO_2 的平均过氧化氢产率约为 8.34%, 低于 γ - MnO_2 (~13.47%) 和 β - MnO_2 (~15.99%), 这说明 α - MnO_2 微球具有较好的 ORR 性能。3 种 MnO_2 样品的 Tafel 曲线如图 4e 所示。 α - MnO_2 的 Tafel 斜率为 $49 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 小于 γ - MnO_2 ($59 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) 和 β - MnO_2 ($63 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) 的, 说明 α - MnO_2 的动力学过程更有利于电催化氧还原反应的进行^[27]。由图 4f 的质量活性比较可知, α - MnO_2 具有最高的质量活性 ($64 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$), 进一步说明了其较

优异的电化学性能。表 1 总结了最近报道的 ORR 电催化剂的性能。由表可知, 所制备的 α - MnO_2 微球与其他形貌的 MnO_2 相比具有较好的 ORR 性能, 相较于其他金属氧化物或者碳材料也有明显的优势。

采用计时电流曲线评价这 3 种 MnO_2 样品的稳定性。在连续极化 12 h 之后, α - MnO_2 的电流保持率维持在 88.2%, 而 γ - MnO_2 和 β - MnO_2 的则分别保持在 87.9% 和 76.5%, 说明 α - MnO_2 具有良好的电催化反应稳定性。

表 1 最近报道的 ORR 电催化剂的性能总结

Table 1 Summary of electrochemical performance of recently reported ORR catalysts

Catalyst	$E_{\text{onset}} / \text{V}$ (vs RHE)	$E_{1/2} / \text{V}$ (vs RHE)	Loading / ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Reference
α - MnO_2	0.92	0.77	0.061	This work
Hydrogenated- MnO_2	0.92	0.77	0.088	[28]
Nanoporous- MnO_2 -nanosheets	0.90	0.77	0.153	[29]
α - MnO_2 nanowires	0.94	0.72	0.085	[27]
Fe/ $\text{Fe}_2\text{C}_3\text{C}/\text{N}-\text{C}$	0.90	0.72	0.490	[30]
MnSe	0.91	0.68	0.081	[31]
Mesoporous- $\text{CoMn}_2\text{O}_4/\text{CNT}$	0.93	0.71	0.041	[32]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$	0.84	0.68	0.400	[33]
Nitrogen and phosphorus co-doped Graphene nanoribbons	0.90	0.77	0.408	[34]
$\text{Co}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	0.77	0.63	0.135	[35]

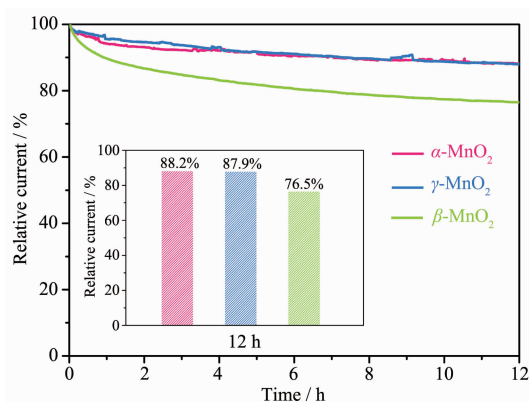


图 5 在固定电位 0.5 V 下测得的计时电流曲线

Fig.5 Chronoamperometric curves with a constant potential of 0.5 V

2.3 性能分析

从图 6 可以看出, 这 3 种样品的氮气吸附-脱附等温线属于 II 型等温线, 并在相对压力 0.6~1.0 之间伴有 H3 型回滞环^[36]。根据 BET 方程计算的结果, γ - MnO_2 的比表面积为 $91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 大于 α - MnO_2 ($47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 以及 β - MnO_2 ($58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的。通常来说, 拥有大比表面积的催化剂可以暴露更多的活性位点以促进

O_2 的吸附和 O-O 键的解离, 从而具有更好的催化活性^[37]。然而, 3 种样品的 ORR 活性顺序为: α - $\text{MnO}_2 > \gamma$ - $\text{MnO}_2 > \beta$ - MnO_2 , 说明比表面积不是影响 MnO_2 微球的 ORR 活性的主要因素。

通过计算样品的双电层电容 (EDLC) 来评估电化学活性面积 (ECSA), 更大的 EDLC 意味着更大的

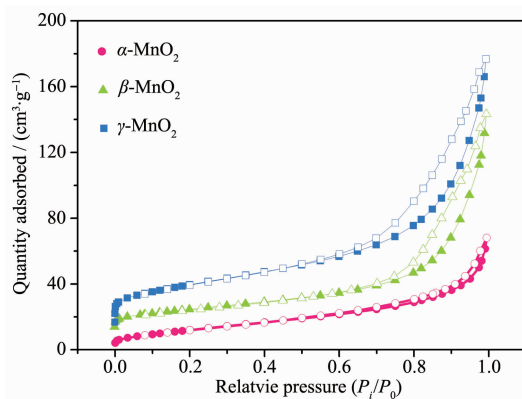


图 6 α - MnO_2 , γ - MnO_2 和 β - MnO_2 的氮气吸附-脱附等温线

Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of α - MnO_2 , γ - MnO_2 and β - MnO_2

ECSA。如图 7 所示,在 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中,在双电层电容区域(1.07~1.21 V)记录不同扫速下的 CV 曲线。通过对 1.12 V 下的平均电流密度与扫描速率进行线性拟合,获得的斜率即为 EDLC。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 的 EDLC 分别为 8、9.5 和 $9 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$,与比表面积的趋势一致。通常来说,较大的 ECSA 也与比表面积一样被期望使样品具有较好的催化活性。然而, $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 微球没有表现出与面积正相关的电催化活性,这说明并非所有基于 EDLC 计算得到的电化学表面积都参与了 ORR,因为并非所有电化学表面都为 ORR 提供了气、液、固三相区^[38]。

用 XPS 确定这 3 种 MnO_2 样品的元素组成和化学价态。图 8a 显示的 $\text{Mn}2p$ 谱图在 642.3 eV 处的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 和在 654 eV 处的 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 的双重分裂峰的结合能隙为 11.7 eV,与之前报道的结果一致^[39-40]。 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 可分出在 642.2 和 643.6 eV 附近的 2 个峰,分别对应为 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} ^[41-42]。根据拟合结果, $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 的 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 的比例分别

为 1.86、1.68 和 1.53,这说明 $\alpha\text{-MnO}_2$ 中存在更多的 Mn^{3+} 。 $\text{Mn}3s$ 谱图(图 8b)对 Mn 的价态更为敏感,可以用该谱图的双重分裂能(ΔE)来计算 MnO_2 的平均氧化态(AOS)^[43]。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 相应的 AOS 分别为 3.57、3.62 和 3.88,再次表明 $\alpha\text{-MnO}_2$ 中的 Mn^{3+} 最多。据报道,填充到 Mn^{3+} 的 e_g 轨道中的单电子是影响 ORR 活性的主要因素^[44]。因为 Mn^{3+} 的 e_g 轨道中的电子可以帮助 O-O 键的断裂并增加单电子从 Mn^{3+} 转移到吸附氧的可能性,从而加速 $\text{O}_2^{2-}/\text{OH}^-$ 的交换(被认为是 ORR 的速率限制步骤)^[45]。此外, Mn^{3+} 的存在还可以提高转移电子数和 OH^- 相对于 HO^{2-} 的比例^[44]。因此, MnO_2 中 Mn^{3+} 的含量是控制 ORR 动力学的关键因素。较低的 AOS 也表明 MnO_2 中存在氧空位^[45]。图 8c 中的 $\text{O}1s$ 谱图可以拟合为位于 529.8 和 531.5 eV 处的 2 个峰,分别属于晶格氧(O_{lat})和表面氧(O_{ads})^[28,46]。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 的 $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{lat}}$ 浓度分别为 0.58、0.56 和 0.54。较高的 O_{ads} 浓度对应于更强的吸附 O_2 的能力,即具有更好的 ORR 动力学。

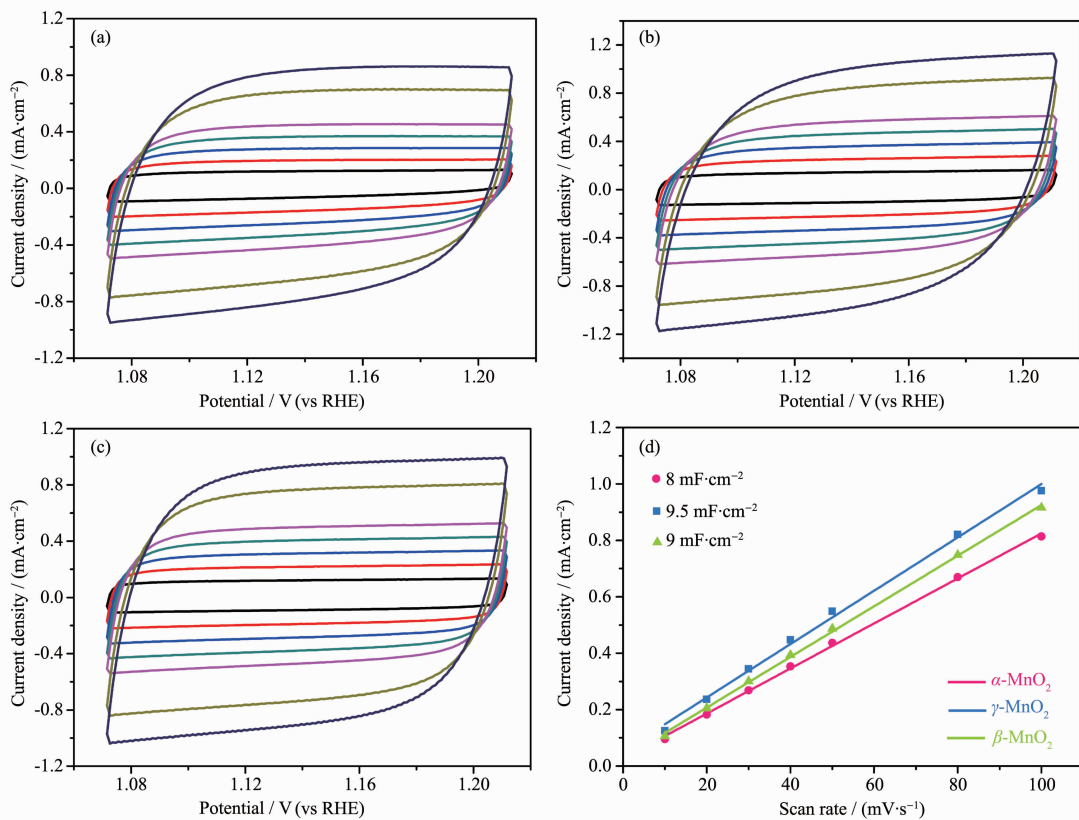
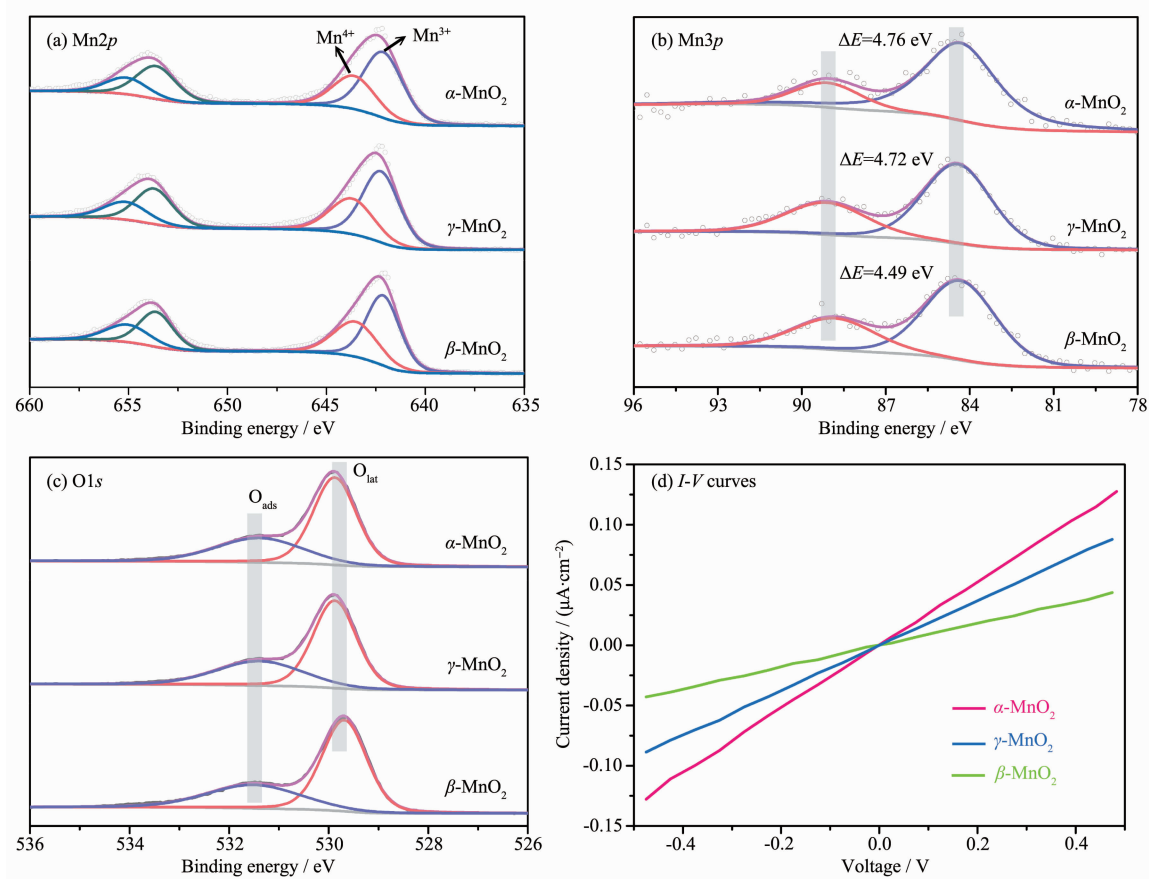


图 7 (a) $\alpha\text{-MnO}_2$, (b) $\gamma\text{-MnO}_2$, (c) $\beta\text{-MnO}_2$ 在不同扫描速率(10, 20, 30, 40, 50, 80, 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)下的 CV 曲线;
(d)在 1.12 V 下电流密度与扫描速率的关系

Fig.7 CV curves of (a) $\alpha\text{-MnO}_2$, (b) $\gamma\text{-MnO}_2$ and (c) $\beta\text{-MnO}_2$ at various scan rates (10, 20, 30, 40, 50, 80, 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$);
(d) Dependence of current density as a function of scan rate at a potential of 1.12 V

图8 α - MnO_2 、 γ - MnO_2 和 β - MnO_2 的 XPS 谱图以及导电性Fig.8 XPS spectra and conductivity of α - MnO_2 , γ - MnO_2 and β - MnO_2

据报道,氧空位的存在可以改变 MnO_2 的电子结构和质子嵌入,从而提高导电性^[47-48]。采用两电极测试(I - V)来分析 MnO_2 的导电性,图 8d 显示了 3 种 MnO_2 的 I - V 曲线。显然, α - MnO_2 微球的电流密度增加最快,表明其电子转移的阻力最小,导电性最好。

3 结论

对 3 种不同晶型的 3D 海胆状 MnO_2 微球在碱性条件下的 ORR 性能进行了系统的研究发现,3 种 MnO_2 样品的 ORR 活性与其晶体结构密切相关,活性顺序为 α - $\text{MnO}_2 > \gamma$ - $\text{MnO}_2 > \beta$ - MnO_2 , 尤其是 α - MnO_2 通过近四电子还原的方式表现出优异的 ORR 性能。通过一系列的表征说明, Mn^{3+} 含量、吸附 O_2 的能力和电子转移阻力是影响 MnO_2 氧还原性能的主要因素。

参考文献:

[1] Jin H Y, Guo C X, Liu X, et al. *Chem. Rev.*, **2018**,**118**:6337-6408

[2] Zhang W, Lai W Z, Cao R. *Chem. Rev.*, **2017**,**117**:3717-3797
 [3] Hosseini-Benhangi P, Kung C H, Alfantazi A, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:26771-26785
 [4] Xia W, Mahmood A, Liang Z B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**:2650-2676
 [5] Ge X M, Sumboja A, Wu D, et al. *ACS Catal.*, **2015**,**5**:4643-4667
 [6] Hu C G, Dai L M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**:11736-11758
 [7] Lv L, Zha D C, Ruan Y J, et al. *ACS Nano*, **2018**,**12**:3042-3051
 [8] Yan X C, Jia Y, Chen J, et al. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**:8771-8778
 [9] FENG Yan(冯艳), WU Jian-Bo(吴剑波), ZHANG Xiao-Ling(张晓玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(4):569-579
 [10] Osgood H, Devaguptapu S V, Xu H, et al. *Nano Today*, **2016**,**11**:601-625
 [11] Wang Y, Li J, Wei Z D. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**:8194-8209
 [12] Mosa I M, Biswas S, El-Sawy A M, et al. *J. Mater. Chem. A*,

- 2016,4**:620-631
- [13]Liu B, Sun Y L, Liu L, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2018,28**: 1704973
- [14]Cheng F Y, Su Y, Liang J, et al. *Chem. Mater.*, **2010,22**: 898-905
- [15]Cao Y L, Yang H X, Ai X P, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2003,557**:127-134
- [16]Zhang X H, Li B X, Liu C Y, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2013, 48**:2696-2701
- [17]Meng Y T, Song W Q, Huang H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014,136**:11452-11464
- [18]Duan J J, Chen S, Dai S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2014,24**: 2072-2078
- [19]Cheng G, Yu L, He B B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017,409**: 223-231
- [20]Liu S X, Zhang R, Lv W X, et al. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2018,13**:3843-3854
- [21]Lu H B, Wang S M, Zhao L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011, 21**:4228-4234
- [22]Zhong X, Sun Y Y, Chen X L, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016,26**:5778-5786
- [23]Gao T, Fjellvag H, Norby P. *Anal. Chim. Acta*, **2009,648**: 235-239
- [24]Cheng S, Yang L F, Chen D C, et al. *Nano Energy*, **2014,9**: 161-167
- [25]Gao T, Glerup M, Krumeich F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008,112**:13134-13140
- [26]Julien C, Massot M, Rangan S, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2002,33**:223-228
- [27]Lei K X, Cong L, Fu X R, et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2016, 3**:928-933
- [28]Zhang T R, Cheng F Y, Du J, et al. *Adv. Energy. Mater.*, **2015,5**:1400654
- [29]Zhang T R, Ge X M, Zhang Z, et al. *ChemCatChem*, **2018, 10**:422-429
- [30]Gu L Z, Jiang L H, Jin J T, et al. *Carbon*, **2015,82**:572-578
- [31]Liu X, Du J, Li C, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015,3**:3425-3431
- [32]Ma T Y, Zheng Y, Dai S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014,2**: 8676-8682
- [33]Xiao J W, Kuang Q, Yang S H, et al. *Sci. Rep.*, **2013,3**:2300
- [34]Wang J, Wu Z X, Han L L, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2016, 27**:597-601
- [35]Niu Y L, Huang X Q, Zhao L, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng*, **2018,6**:3556-3564
- [36]Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. *Pure Appl. Chem.*, **2015,87**:1051-1069
- [37]Song W Q, Ren Z, Chen S Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016,8**:20802-20813
- [38]Lee S H, Nam G, Sun J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016,55**:8599-8604
- [39]Lei K X, Han X P, Hu Y X, et al. *Chem. Commun.*, **2015, 51**:11599-11602
- [40]Tang X F, Li Y G, Chen J L, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007,103**:250-256
- [41]Hou J T, Li Y Z, Liu L L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013,1**: 6736-6741
- [42]Li H J, Qi G S, Tana, et al. *Appl. Catal. B*, **2011,103**:54-61
- [43]Galakhov V, Falub M, Bartkowski S, et al. *Phys. Rev. B*, **2002,65**:113102
- [44]Stoerzinger K A, Risch M, Han B H, et al. *ACS Catal.*, **2015,5**:6021-6031
- [45]Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N, et al. *Nat. Chem.*, **2011,3**:546-550
- [46]Zeng Y X, Lai Z Z, Han Y, et al. *Adv. Mater.*, **2018,30**: 1802396
- [47]Li L, Feng X H, Nie Y, et al. *ACS Catal.*, **2015,5**:4825-4832
- [48]Cheng F Y, Zhang T R, Zhang Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013,52**:2474-2477