

二元层状钴掺杂锰氧化物的制备及电催化性能研究

龙霞

中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙
Email: lx15073174603@163.com

收稿日期: 2021年3月26日; 录用日期: 2021年4月21日; 发布日期: 2021年4月28日

摘要

锰在地球上的储量丰富、毒性低, 且其层状结构具有强可调性, 具备巨大的应用潜力。然而不恰当的电子结构和较低的导带水平阻碍了其在电催化水裂解中的应用, 缺陷工程是提高 MnO_2 电子电导率和电催化性能的重要策略。本文以层状二氧化锰为基体, 通过固相烧结掺杂不同比例钴元素制备了一系列二元锰钴氧化物, 作为非贵金属OER催化剂。其中 $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 二元层状锰钴氧化物材料在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处表现出最佳性能, 过电势降低至 380 mV , Tafel斜率低至 $55 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 优于锰钴单金属氧化物催化剂以及其他二元层状锰钴氧化物。外源元素掺杂提高了本征电子电导率, 增加氧化还原活性中心浓度, 加速离子扩散和电荷存储转移, 从而达到降低过电位的目的。

关键词

二元锰钴氧化物层状材料, 纳米片, 电催化, OER

Preparation and Electrocatalytic Performance of Binary Layered Cobalt-Doped Manganese Oxide

Xia Long

School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan
Email: lx15073174603@163.com

Received: Mar. 26th, 2021; accepted: Apr. 21st, 2021; published: Apr. 28th, 2021

Abstract

Manganese is abundant on the earth, because of its low toxicity and strong adjustable layer structure; it has huge application potential. However, improper electronic structure and low conduction band level hinder its application in electrocatalytic water splitting. Defect engineering is an important strategy to improve the electronic conductivity and electrochemical performance of MnO_2 . In this paper, a series of binary manganese cobalt oxides were prepared by solid-phase sintering doped with different proportion of cobalt on layered manganese dioxide as non-noble metal OER catalyst. The $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ binary layered manganese cobalt oxide material shows the best performance at $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, with overpotential reduced to 380 mV and Tafel slope as low as $55 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, which is better than the single metal oxide catalyst and other binary layered oxides. Exogenous element doping improves the intrinsic electronic conductivity, increases the concentration of redox active centers, accelerates ion diffusion and charge transfer, and thus achieves low overpotential.

Keywords

Binary Manganese Cobalt Oxide Layered Material, Nanosheet, Electrocatalysis, OER

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着石油危机的爆发, 能源问题引起了广泛关注。过度开采化石燃料加速了传统不可再生能源的枯竭, 带来了一些严重的环境问题, 甚至气候变化。开发新型能源, 转变能源结构, 发展可持续、清洁能源的储存转换系统日益迫切。氢气以其高能量密度、无二次污染吸引了广泛关注, 成为最具发展前景的能源[1] [2]。采用可再生电能实现电化学水分解制氢有着显著优势, 是一种绿色、有前景的产氢方法[3] [4]。然而, 水分解过程中的析氧反应(碱性条件下: $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$)动力学缓慢, 导致电化学能量转换过程商业化仍然存在巨大的技术挑战[5] [6]。传统的贵金属基催化剂材料如 RuO_2 、 IrO_2 等具有较高的析氧活性[7], 但其成本高、储量稀缺, 阻碍了其在水电解中的实际应用。因此, 开发成本低、储量丰富、催化活性高的非贵金属基电催化剂具有重要现实意义。

过渡金属基(如 Ni、Mn、Co 和 Fe)材料因其在碱性电解液下具有高稳定性, 且环境友好, 受到广泛关注[8] [9] [10]。Mn 的地球储量丰富、毒性低, 而层状结构具有强可调性, 使得层状锰氧化物成为研究热点[11] [12]。但不恰当的电子结构和较低的导带水平阻碍了其在电催化水裂解中的应用。提高 MnO_2 电子电导率和电化学性能的策略之一是缺陷工程, 即外源元素掺杂或制造空位提高本征电子电导率[12] [13], 增加氧化还原活性中心浓度, 加速离子扩散和电荷存储转移, 从而达到降低过电位的目的。近年来, Akila C.等采用类似方法在 MnO_2 中引入 Ni、Co、Cu 等元素, 结果表明 Co 插层的 MnO_2 具有最好的电催化析氧(OER)性能。2018 年, Yang 及其同事研究了不同过渡金属阳离子插层的层状二氧化锰的催化活性和长期稳定性, 得到了较薄的数层二氧化锰纳米片, 实现了过电位的降低[14]。可见外源元素的掺入是一种有效提高 MnO_2 电化学性能的方法。

受上述研究的启发, 本文制备了以 $\delta\text{-MnO}_2$ 为基体的钴掺杂锰氧化物层状材料($\text{Na-Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$)。利

用了一种简单直接的合成方法，固相烧结，将锰盐和钴盐溶于去离子水中，搅拌成均一溶液，预热后在空气氛围中直接高温烧结，使其结晶形成二元钴掺杂的锰氧化物层状材料($\text{Na-Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$)。作为对照组，一元钴氧化物及层状锰氧化物也通过同样的方法合成。通过成分调控研究不同比例 Co 掺杂后层状锰氧化物材料的电化学性能变化。研究发现，Co 掺杂使二元氧化物层状材料的元素分布得到优化，电催化活性提高。随着 Co 掺入量的增加，过电位由 563.5 mV ($\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) 降低至 383.5 mV ($\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)。这对于加快缓慢动力学的电解水过程，促进低成本、储量丰富的锰基催化剂在电化学领域的应用具有重要意义。

2. 实验步骤

2.1. $\text{Na-Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的合成

本研究中的所有化学试剂和溶剂都是分析级的，无需进一步提炼纯化，采用固相烧结合成该二元层状氧化物。首先，将 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_3 溶于去离子水中，进行磁力搅拌至混合均匀后于烘箱烘干。烘干后使用研钵研磨至混合均匀，在 300℃ 的马弗炉中空气氛围下预热 20 h 使有机成分分解，然后在 700℃~800℃ 的马弗炉中空气氛围下进行固相烧结，保温 20 h 后急冷，得到黑色粉末状 $\text{Na-Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 层状材料。

2.2. 结构表征

用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Miniflex 600)对所制备样品进行物相分析，测试靶材为铜靶， $K\alpha$ 辐射， $\lambda = 0.154184$ nm，40 kV/15 mA；用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Sirion 200, 15 kV)、透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2F20)和选区电子衍射仪(SAED)对其形态和微观结构进行了观察。样品的化学成分由附在 FESEM 仪器上的能量色散 X 射线光谱仪(EDS)分析。用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi)分析元素价态。

2.3. 电化学性能测量

所有电化学测量均在 CHI 760E 电化学工作站(上海仪器仪表有限公司)标准三电极系统中进行。其中 Hg/HgO 为参比电极，石墨棒为对电极，并将滴有活性物质的 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 碳纸作为工作电极，选用 1M KOH (PH = 13.5)作为电解质。本研究中的所有电位均参照可逆氢电极进行校准($E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.098 + 0.059 \text{ pH}$)。将 5 mg 催化剂粉末分散于 1 mL 乙醇与去离子水(体积比为 1:1)的混合溶液中，加入 10 μL 10 wt% nafion 水溶液制备催化剂溶液。将混合的悬浊液超声 1 小时，然后搅拌 6 小时，以获得均一溶液。取 100 μL 催化剂溶液滴在碳纸上烘干作为工作电极，本研究中催化剂的负载量统一为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。采用循环伏安法(CV)循环 30 次进行活化，然后进行 95% 的电阻补偿，在为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度下测量极化曲线(LSV)。塔菲尔(Tafel)曲线用于表征极化曲线中低过电位下的线性部分，采用 Tafel 方程进行拟合($\eta = a + b \times \log j$ ，其中 η 为过电位， j 为电流密度， b 为 Tafel 斜率)。在 1.34~1.44 V 的电势窗口下，用循环伏安图(CVs)测量了电化学活性表面积(ECSAs)，扫描速率为 20、40、60、80 和 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。通过绘制 1.4 V vs RHE 下的充放电电流密度($\delta j = j_a - j_c$ ，其中 j_a 和 j_c 分别是阳极和阴极电流密度)与扫描速率的差异曲线，估计双层电容(C_{dl})。拟合直线的斜率约为双层电容 C_{dl} 的两倍，可用来表示 ECSA。在 0.7 V vs Hg/HgO 的电位下进行电化学阻抗(EIS)测试，频率范围为 0.1~100,000 Hz，交流电压振幅为 5 mV。

3. 结果与讨论

3.1. 物相分析

图 1 为固相烧结 20 h，制备的不同 Co 含量的二元氧化物层状材料 $\text{Na-Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的 X 射线衍射图

(XRD)。由图 1(a)可以看出,随着 Co 含量的增加,层状锰钴氧化物的峰位保持基本一致,且与报道过的钴锰氧化物相符[15] [16]。说明此次实验成功将 Co 元素嵌入层状锰氧化物的主体板层,结晶性良好。在 15.8° 出现最强衍射峰对应(003)晶面, 31.9° 对应(006)晶面,都属于层级衍射峰,揭示了产物在 c 轴方向具有晶体择优取向的层状特征,与文献报道一致[17]。 36.9° , 37.6° , 和 65.8° , 67.4° 处分别对应于(101), (102)和(110), (113)晶面,属于面内衍射峰。由图 1(b)可见作为对照组采取同样方法制备的一元氧化物在同样的角度也出现了明显的层级衍射峰,而面内衍射与二元氧化物不同,证明 Co 元素的引入使得主体板层的变化了,而层状结构得到保留。

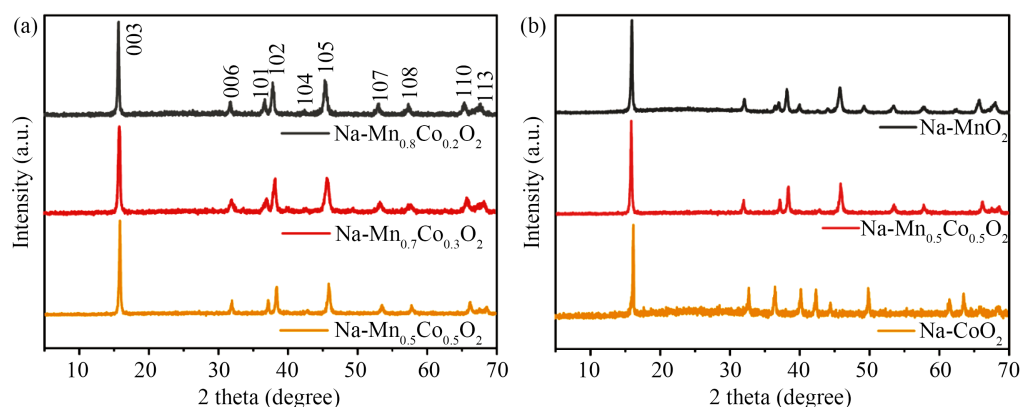


Figure 1. (a) The XRD pattern of $\text{Na-Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$; (b) The XRD pattern of Na-MnO_2 , $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ and Na-CoO_2

图 1. (a) $\text{Na-Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱; (b) Na-MnO_2 , $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 和 Na-CoO_2 的 XRD 图谱

3.2. 结构与形貌表征

通过扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能量色散谱(EDS),对所合成的样品进行表面微观形貌的观察和元素组成分析。图 2 为不同比例 Co 掺杂的层状锰钴氧化物的 SEM 图像和 EDS 图谱。为方便对比,图 a-c 的放大倍率保持一致。由图 2(a)可见,锰钴比例为 4:1 时产物的宽度约为 200~300 nm,而纵向尺寸远小于横向尺寸,纳米块尺寸分布较为均匀。图 2(b)展示了锰钴比例为 7:3 时的产物形貌,对比图 2(a),可以发现纳米块的横向尺寸有所减小,约为 100~200 nm,纵向尺寸没有很大的变化。当钴含量进一步增加至锰钴比例达到 1:1 时,由其 SEM 形貌图可观察到更为细碎的块体,横向尺寸仅数十到 100 nm。这说明了随着钴掺杂量的增加,二元层状锰钴氧化物的横向尺寸逐渐减小, $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 的横向尺寸甚至小于 100 nm。选取两种比例的产物 $\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 测试 X 射线能量色散谱,分析样品表面成分,由 EDS 图谱(图 2(d), 图 2(e))可知固相烧结得到的产物元素比例与期望基本相符。 $\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 中锰、钴的原子比分别为 29.3%和 7.5%; $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 中锰、钴的原子比分别为 16.1%和 19.8%。选取锰钴比例为 1:1 的 $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 进行透射电子显微分析(TEM)、选取电子衍射(SAED)及高分辨透射显微分析(HRTEM),同时测试了元素分布(Mapping)。将粉末样品溶于乙醇中超声使其分散均匀然后滴于碳支持膜上制备透射样品,测试结果如图 3 所示。 $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 的 TEM 图像如图 3(a)所示,从图中可以看出, $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 的横向尺寸约为 100 nm,厚度约为 10 nm,呈现板层结构。图 3(b)是其选区电子衍射图像(SAED),图中零散分布的衍射斑连接成衍射环表明二元层状锰钴氧化物的多晶特性,并且三个明显的圆环分别对应于六方晶系 $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 的(101), (105)以及(110)晶面。图 3(c)展示了其高分辨透射电镜图(HRTEM),从图中可观察到明显两种间距的条纹。如图所示,测量并计算可得上方大区域走向一致的明显条纹晶面间距约为 0.25 nm,对应于(101)晶面。此外,测得左下方边缘处的大条

纹晶面间距约为 0.55 nm，对应于层状锰钴氧化物材料主体板层单层厚度，清晰地表明了材料的层叠结构，这与 XRD 测试的结果是一致的。为了更直观地表征材料各元素(Na、Mn、Co、O)分布情况，我们测试了其元素分布图，如图 3(d)所示。从图中可以看到，在纳米片中所有元素都均匀分布，进一步证实了元素 Co 的成功掺杂。

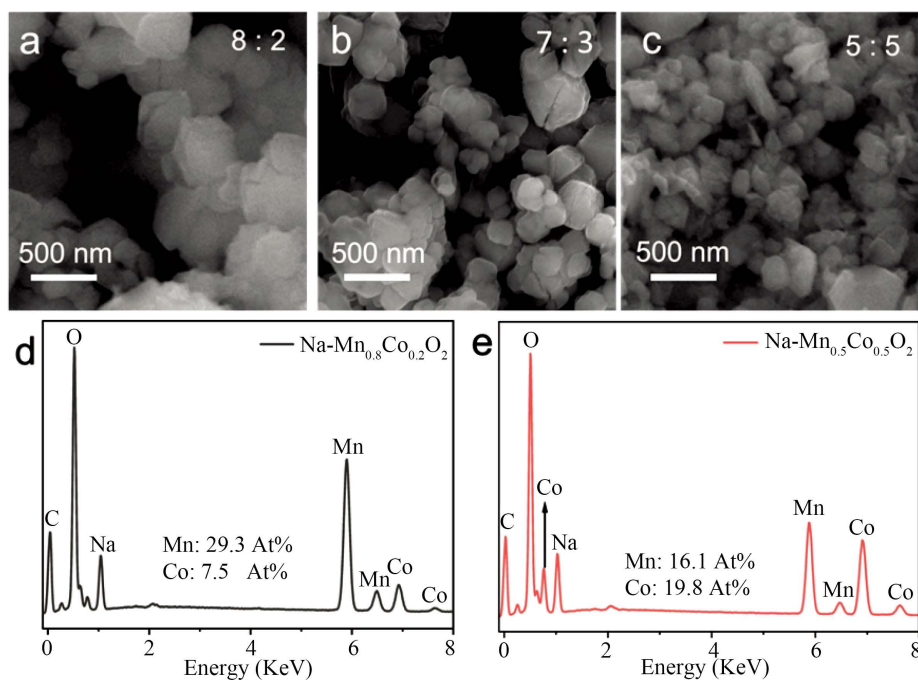


Figure 2. The SEM image of (a) $\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, (b) $\text{Na-Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ and (c) $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$; The EDS pattern of (d) $\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, (e) $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$

图 2. (a) $\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, (b) $\text{Na-Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 和 (c) $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 的 SEM 图像; (d) $\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, (e) $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 的 EDS 图谱

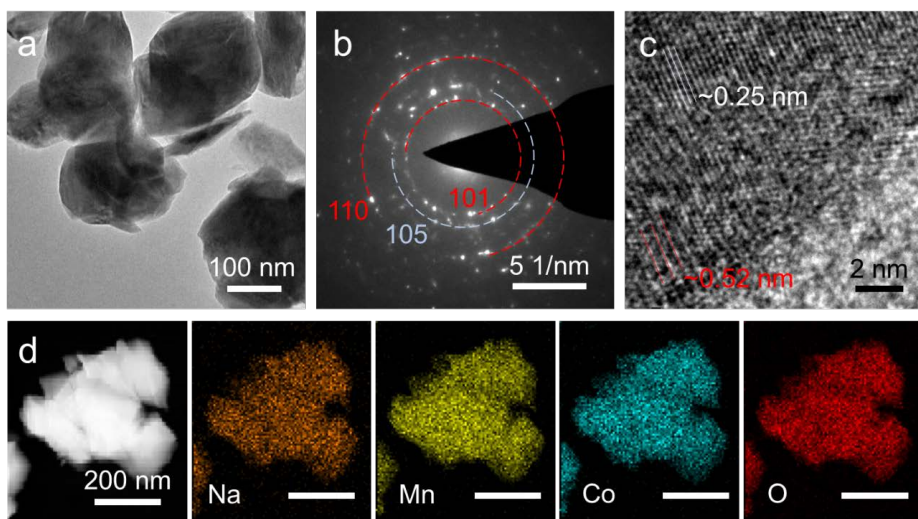


Figure 3. (a) The TEM, (b) The SAED, (c) The HRTEM image and (d) The HADDF image and elemental distribution of $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$

图 3. $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 的 (a) TEM 图像, (b) SAED 衍射图像, (c) HRTEM 图像和 (d) HADDF 图像及元素分布图

3.3. 元素价态分析

采用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了钴掺杂的锰氧化物层状材料样品表面的化学信息, 分析各金属离子氧化态及价态变化, 如图 4 所示为 $\text{Na-Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}$ 的 XPS 图谱。宽扫图谱(图 4(a))探测到 O、Mn、Co、Na 等元素。Mn 2p 高分辨图谱(图 4(b))可被拟合为两个高自旋轨道双峰, 其中位于 641.9 eV 和 653.4 eV 的一对结合能峰分别对应于 Mn^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道; 类似地, 位于较高结合能 643.1 eV 和 654.6 eV 的一对结合能峰分别对应于 Mn^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道[18]。图 4(b)展示了 Co 2p 的细扫图谱, 位于 780.3 eV 和 795.3 eV 处的两个峰分别对应于 Co^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 位于 781.2 eV 和 797.1 eV 处的一对峰对应于 Co^{2+} , 并伴有一对卫星峰[19]。图 4(c)为二元锰钴氧化物地的 O 1s 高分辨光谱, 在约 531.1 eV 及 533.1 eV 两处的峰分别对应于 M-OH (M 代表金属元素)和 H_2O 中的氧。特别的, 在 529.7 eV 处的峰为晶格氧, 即 M-O-M (M 代表金属元素) [20]。Co 离子掺入前, 由化学式 Na-MnO_2 可推测 Mn 离子的主要价态为正三价, 而从掺杂后 Mn2p 的光电子能谱图中可以看出 Mn^{4+} 占比面积超过一半, 且由 Co 的 XPS 光谱中可得存在二价 Co 离子, 这说明随着 Co 离子的掺入, Mn 离子的化合价呈升高趋势, 这样的电子重排很有可能对 OER 过程产生积极的影响。

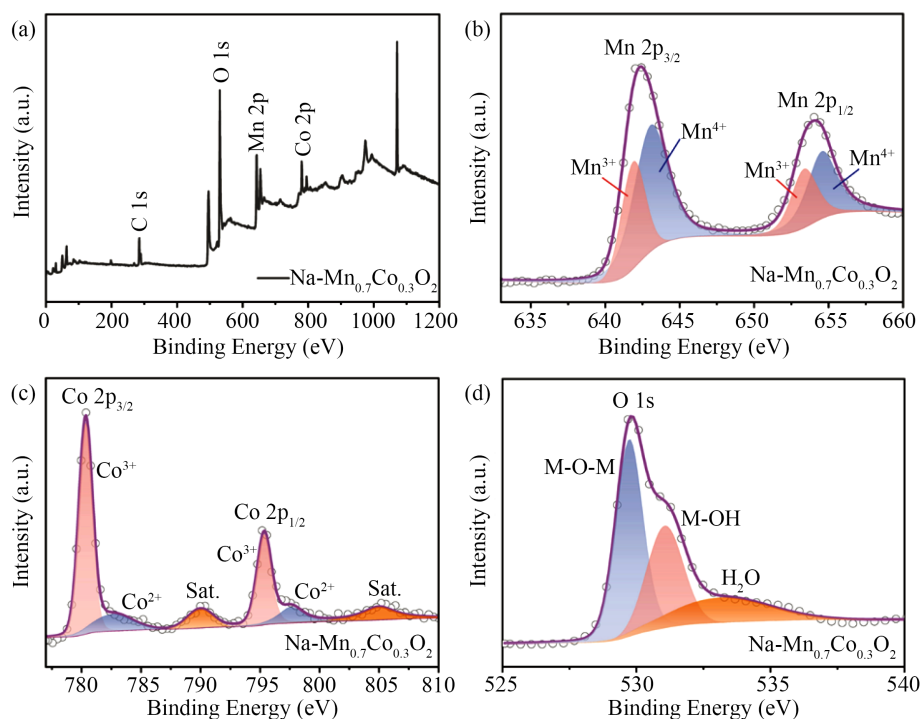


Figure 4. XPS spectra of $\text{Na-Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$: (a) wide-scan, (b)~(d) Detailed Mn 2p, Co 2p and O 1s
图 4. $\text{Na-Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 的 XPS 图谱: (a) 全谱, (b)~(d) Mn 2p, Co 2p 和 O 1s

3.4. 电催化性能测试

在三电极体系中测定了不同锰钴比例催化剂的 OER 性能。图 5(a)展示了在 1.4~1.8 V (vs. RHE) 的电势下 iR 校正后, 以 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率获得的极化曲线(LSV)。通过比较它们在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的 OER 过电位来判断性能优劣, 过电位由公式 $\eta_{\text{OER}} = (E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V}) \times 1000$ 算得, 其值反映在图 5(b)中的直方图中。从 LSV 曲线来看, 纯锰氧化物催化剂在测量区间的电流响应太低, 近似于一条直线, 电流密度没有达到 $10 \text{ mV}\cdot\text{cm}^{-2}$; 而 $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 氧化物催化剂在 1.58 V 的电势下达到 $10 \text{ mV}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 低

于 $\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ 氧化物(1.79 V)和 $\text{Na-Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 氧化物(1.70 V), 同时也低于纯钴氧化物催化剂(1.69 V), 表明 $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 是上述样品中 OER 性能最佳的催化剂, 在相同的电势下有着最高的电流响应。图 5(b)直观地描绘了上述催化剂在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位, $\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na-Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 和 Na-CoO_2 的过电位分别为 563.5、469.5、458.5 和 383.5 mV。三种 Mn-Co 氧化物层状材料的催化性能均明显高于单金属 Mn 氧化物催化剂, 表明 Co 掺杂有利于提高 Mn 氧化物的 OER 性能。可以推测, Co 掺杂带来的过电位降低可归因于 Mn 和 Co 之间的协同作用。图 5(c)描述了四种催化剂的塔菲尔斜率, 可表征 OER 动力学, 是评价 OER 性能的另一个重要参数。从图中可以看出, $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 的塔菲尔斜率最低, 为 $55 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 而 $\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{Na-Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 的塔菲尔斜率分别为 $218 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $101 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 而单金属锰氧化物催化剂的塔菲尔斜率明显远远大于上述三种二元氧化物。塔菲尔斜率可用于表征电催化反应速率, 斜率越小, 反应过程中电子转移的速度越快, 电流随电压增加的速率越高, 催化剂活性越高。因此, 超低的塔菲尔斜率进一步证实了 Co 掺杂对于 Mn 氧化物 OER 活性的增益效果。为了进一步研究各催化剂的电导率, 在 1.59 V (vs. RHE)的工作电位下对各种电催化剂的电化学交流阻抗谱(EIS)进行了测量。如图 5(d)中的奈奎斯特图所示, 四种催化剂的交流阻抗谱均显示明显的半圆, 将其通过如图 5(c)插图所示的等效电路模型进行拟合。Rs 代表溶液电阻, 与测量体系的外阻有关, Rct 代表电荷转移电阻, 与电荷在催化剂表面的传输有关。这四种催化剂具有相似的 Rs 值说明实验条件基本相同。可以看出, Na-MnO_2 的电荷转移电阻很大, 高达 700Ω , 掺杂后的转移电阻分别降至约 300Ω ($\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$), 35Ω ($\text{Na-Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$)和 8Ω ($\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$)。可以看出, Co 掺杂对催化活性产生积极影响, 且当钴锰含量增加到 3:7 时, 材料的催化性能发生较大的改变, 导电性提升明显, 比例为 1:1 时阻抗甚至降到了个位数。

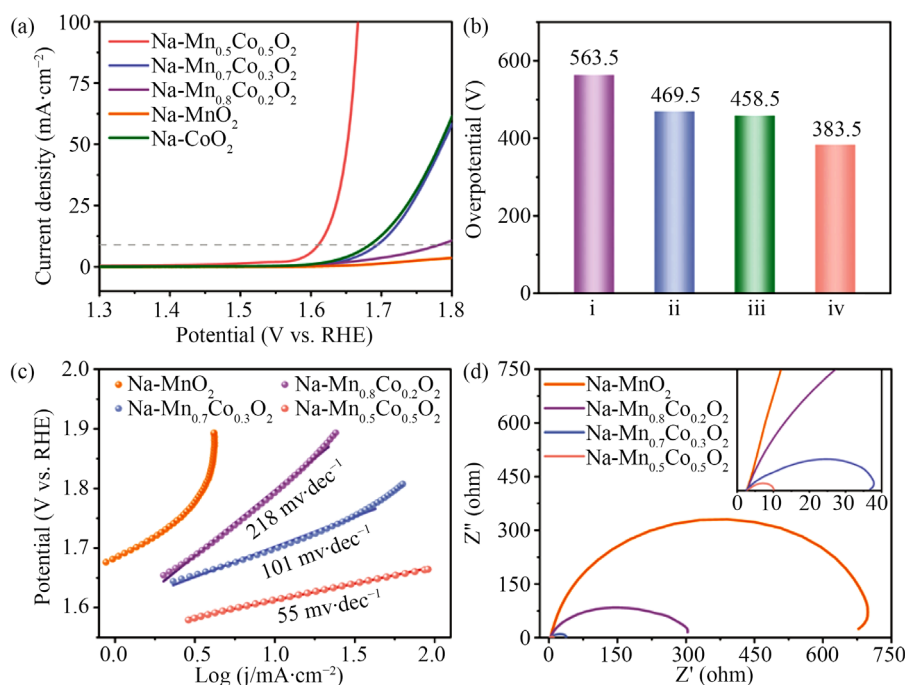


Figure 5. (a) OER linear sweep voltammetry (LSV) curves of different catalysts in 1 M KOH; (b) Overpotential profiles of different catalysts at $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (i) $\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, (ii) $\text{Na-Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$, (iii) Na-CoO_2 , (iv) $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$; (c) Tafel plots; (d) Nyquist plots

图 5. (a) 不同催化剂在 1 M KOH 中的极化曲线(LSV); (b) $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位: (i) $\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, (ii) $\text{Na-Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$, (iii) Na-CoO_2 , (iv) $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$; (c) 塔菲尔斜率; (d) 奈奎斯特曲线

最后, 通过电化学活性面积(ECSA)来评估每种催化剂中活性位点的数量, 进一步揭示催化性能明显提升的原因。图 6 为不同催化剂在相同的电压区间和一系列不同的扫描速率下进行循环伏安测试得到的 CV 曲线。它们呈现出对称的类矩形形状, 表明在测试区间内表现出的电容主要为双电层电容。通常认为, ECSA 与双电层电容(C_{dl})呈线性关系, 因此用 C_{dl} 代表 ECSA 对催化剂的电化学活性面积进行对比分析。以扫描区间中点处的充放电电流密度差值为纵坐标, 扫描速度为横坐标作图, 对得到的数据进行线性拟合所得的斜率值即为 C_{dl} 。如图 6(d)所示, $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Na-Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{Na-Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的 C_{dl} 分别为 5.23、1.75 和 0.19 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可见, $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 具有最大的电化学活性面积, 表现出最好的 OER 催化活性。

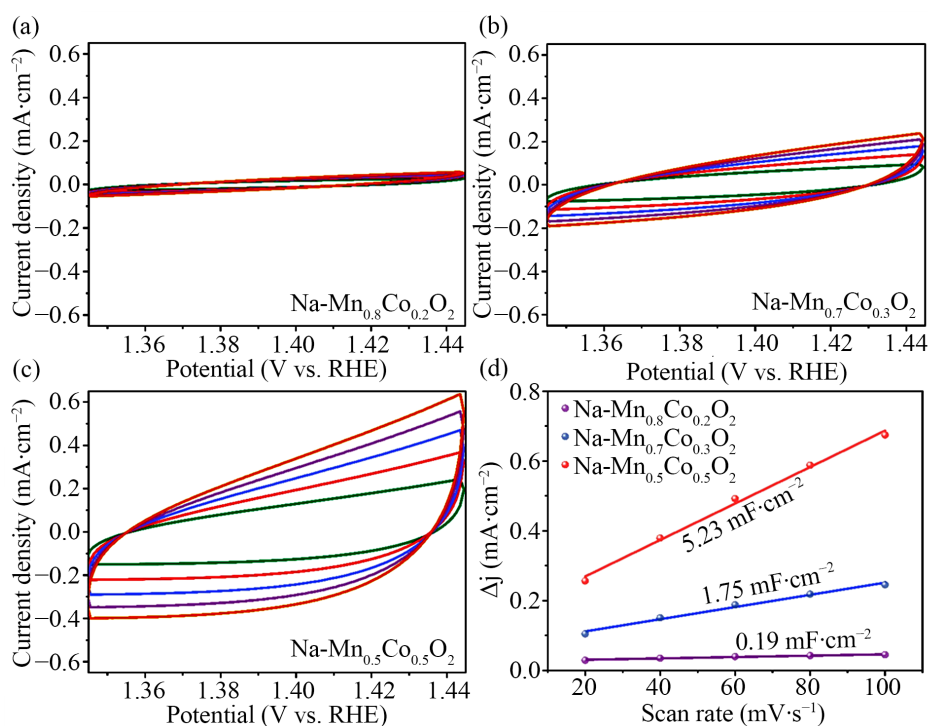


Figure 6. (a)~(c) The cycle voltammograms (CV) curves of $\text{Na-Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$; (d) Δj plotted against the scan rate of different catalysts

图 6. (a)~(c) 不同扫描速率下得到 $\text{Na-Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的 CV 曲线; (d) 不同催化剂充放电电流密度差值与扫描速率的关系图

4. 结论

总之, 本研究制备了二元层状锰钴氧化物($\text{Na-Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$)纳米片, 其厚度约数十纳米, 横向尺寸随着钴含量的增加而减小, 约 100~500 nm 不等。掺杂后的二元氧化物可维持与 $\delta\text{-MnO}_2$ 类似的层状结构, 且其 OER 催化性能得到较大提升。其中层状 $\text{Na-Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 纳米片呈现出最优的 OER 催化性能, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 过电位降低至 383 mV。说明掺杂达到一定比例后, 两种不同元素的协同作用使得催化剂中活性位点的数量大大增加, 阻抗降低, 电子传输速度得到提高, 有利于增强材料的电催化活性。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(51874357)。

参考文献

- [1] Zhang, W., Lai, W. and Cao, R. (2017) Energy-Related Small Molecule Activation Reactions: Oxygen Reduction and Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions Catalyzed by Porphyrin- and Corrole-Based Systems. *Chemical Reviews*, **117**, 3717-3797. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00299>
- [2] Seh, Z.W., Kibsgaard, J., Dickens, C., *et al.* (2017) Combining Theory and Experiment in Electrocatalysis: Insights into Materials Design. *Science*, **355**, eaad4998. <https://doi.org/10.1126/science.aad4998>
- [3] Dey, S., Naidu, B.S. and Rao, C. (2015) $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Ln = Lanthanide, A = Ca, Sr) Perovskites Exhibiting Remarkable Performance in the Thermochemical Generation of CO and H_2 from CO_2 and H_2O . *Chemistry*, **21**, 7077-7081. <https://doi.org/10.1002/chem.201500442>
- [4] Meredig, B. and Wolverton, C. (2009) First-Principles Thermodynamic Framework for the Evaluation of Thermochemical H_2O - or CO_2 -Splitting Materials. *Physical Review*, **80**, 245119. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.245119>
- [5] Jin, S., May, K.J., Gasteiger, H.A., *et al.* (2012) A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles. *ChemInform*, **43**, No. 11. <https://doi.org/10.1002/chin.201211009>
- [6] Wang, H.Z., Zhou, M., Choudhury, P. and Luo, H. (2019) Perovskite Oxides as Bifunctional Oxygen Electrocatalysts for Oxygen Evolution/Reduction Reactions—A Mini Review. *Applied Materials Today*, **16**, 56-71. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.05.004>
- [7] Seitz, L.C., Dickens, C.F., Nishio, K., *et al.* (2016) A Highly Active and Stable IrOx/SrIrO₃ Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Science*, **353**, 1011-1014.
- [8] Wan, H., Liu, X.H., Wang, H.D., *et al.* (2019) Recent Advances in Developing High-Performance Nanostructured Electrocatalysts Based on 3d Transition Metal Elements. *Nanoscale Horizons*, **4**, 789-808. <https://doi.org/10.1039/C8NH00461G>
- [9] Meng, Y., Song, W., Huang, H., *et al.* (2014) Structure-Property Relationship of Bifunctional MnO_2 Nanostructures: Highly Efficient, Ultra-Stable Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction Reaction Catalysts Identified in Alkaline Media. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 11452-11464. <https://doi.org/10.1021/ja505186m>
- [10] Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., *et al.* (2017) Electrocatalysis for the Oxygen Evolution Reaction: Recent Development and Future Perspectives. *Chemical Society Reviews*, **46**, 337-365. <https://doi.org/10.1039/C6CS00328A>
- [11] Mao, L., Mohan, S. and Mao, Y. (2019) Delafossite CuMnO_2 as an Efficient Bifunctional Oxygen and Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst for Water Splitting. *Journal of the Electrochemical Society*, **166**, H233-H242. <https://doi.org/10.1149/2.1181906jes>
- [12] Kim, S.-J., Kim, I.Y., Patil, S.B., *et al.* (2014) Composition-Tailored 2D $\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ Nanosheets and Their Reassembled Nanocomposites: Improvement of Electrode Performance upon Ru Substitution. *Chemistry—A European Journal*, **20**, 5132-5140. <https://doi.org/10.1002/chem.201304009>
- [13] Cheng, F., Zhang, T., Zhang, Y., *et al.* (2013) Enhancing Electrocatalytic Oxygen Reduction on MnO_2 with Vacancies. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 2474-2477. <https://doi.org/10.1002/anie.201208582>
- [14] Yang, Y., Su, X., Zhang, L., *et al.* (2019) Intercalating MnO_2 Nanosheets with Transition Metal Cations to Enhance Oxygen Evolution. *ChemCatChem*, **11**, 1689-1700. <https://doi.org/10.1002/cctc.201802019>
- [15] Feng, Q., Kanoh, H. and Ooi, K. (1999) Manganese Oxide Porous Crystals. *Journal of Materials Chemistry*, **9**, 319-333.
- [16] Sakai, N., Fukuda, K., Ma, R. and Sasaki, T. (2018) Synthesis and Substitution Chemistry of Redox-Active Manganese/Cobalt Oxide Nanosheets. *Chemistry of Materials*, **30**, 1517-1523. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04068>
- [17] Ma, R., Bando, Y., Zhang, L. and Sasaki, T. (2004) Layered MnO_2 Nanobelts: Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Measurements. *Advanced Materials*, **16**, 918-922. <https://doi.org/10.1002/adma.200306592>
- [18] Babu, D.D., Huang, Y., Anandhababu, G., *et al.* (2017) Mixed-Metal-Organic Framework Self-Template Synthesis of Porous Hybrid Oxyphosphides for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 38621-38628. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13359>
- [19] Liu, S., Shackery, I., Patil, U.M., *et al.* (2017) Hierarchical MnCo-Layered Double Hydroxides@Ni(OH)₂ Core-Shell Heterostructures as Advanced Electrodes for Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 1043-1049. <https://doi.org/10.1039/C6TA07842G>
- [20] Nappini, S., Matruglio, A., Naumenko, D., *et al.* (2017) Graphene Nanobubbles on TiO_2 for In-Operando Electron Spectroscopy of Liquid-Phase Chemistry. *Nanoscale*, **9**, 4456-4466. <https://doi.org/10.1039/C6NR09061C>