

# La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>电催化剂的制备及析氧性能研究

邵晨冬, 张小静, 李鑫, 张义强\*, 王戈明

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2024年1月12日; 录用日期: 2024年2月9日; 发布日期: 2024年2月22日

## 摘要

本文采用溶胶凝胶法成功制备了不同Sr掺杂的La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO, x = 0, 0.15, 0.33, 0.55) 钙钛矿型电催化剂, 分析了LSMO钙钛矿的晶体结构和微观形貌, 利用XPS技术表征了LSMO样品的Mn离子价态和含氧类型, 使用电化学工作站进行了循环伏安法、线性扫描伏安法和交流阻抗法等测试, 研究了LSMO电催化剂的析氧反应(OER, oxygen evolution reaction)性能。结果表明: 随着Sr掺杂量的增加, 样品的XRD衍射峰峰强逐渐变弱, 平均晶粒尺寸逐渐下降, 吸附氧和Mn<sup>4+</sup>的含量逐渐增加; 且当x = 0.55时, LSMO具有最优的OER性能: 在1.7 V vs RHE的电位下具有1.04 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度, 244 mV·dec<sup>-1</sup>的Tafel斜率和0.92 mF·cm<sup>-2</sup>的双电层电容。本研究为钙钛矿锰氧化物电催化剂的应用奠定了一定的理论和研究基础。

## 关键词

钙钛矿, 镧锶锰氧, 溶胶凝胶法, 析氧反应

# Preparation and Oxygen Evolution Performance of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> Electrocatalyst

Chendong Shao, Xiaojing Zhang, Xin Li, Yiqiang Zhang\*, Geming Wang

School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Jan. 12<sup>th</sup>, 2024; accepted: Feb. 9<sup>th</sup>, 2024; published: Feb. 22<sup>nd</sup>, 2024

## Abstract

In this paper, different Sr doped La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO, x = 0, 0.15, 0.33, 0.55) perovskite type electrocatalysts have been successfully prepared by Sol-Gel method. The crystal structure and microstructure of LSMO perovskite have been analyzed. And the Mn ion valence and oxygen type of

\*通讯作者。

LSMO samples have been characterized by XPS technology. Cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry and AC impedance spectroscopy have been used to study the performance of LSMO electrocatalyst for oxygen evolution reaction (OER). The results show that with the increase of Sr doping amount, the XRD diffraction peak intensity of the sample gradually weakens, the average grain size gradually decreases, and the content of adsorbed oxygen and  $Mn^{4+}$  gradually increases; And at  $x = 0.55$ , LSMO has optimal OER performance: a current density of  $1.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  at a potential of  $1.7 \text{ V vs RHE}$ , a Tafel slope of  $244 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , a  $C_{dl}$  of  $0.92 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ . This study lays a theoretical and research foundation for the application of perovskite manganese oxide electrocatalysts.

## Keywords

Perovskite, LSMO, Sol-Gel Method, OER

Copyright © 2024 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

近几年, 钙钛矿型过渡金属氧化物成为双功能电催化剂的研究热点。因其钙钛矿结构具备如热稳定性、离子电导率、电子结构、结构可调性强等优点, 使其在电化学领域具有广泛的应用前景[1] [2]。一般而言, 典型的钙钛矿氧化物表现为  $ABO_3$  的组成方式, 其中 A 是稀土金属(镧系元素, 如 La、Pr、Gd; 或碱土金属, 如 Sr、Ba), B 是过渡金属(过渡金属元素, 如: Mn、Co、Fe、Ni、Cr 等)。其中, La-Mn-O 体系由于其独特的成分调节方式而表现出丰富的理化性质, 引发学术界的普遍关注[3] [4]。

目前, 贵金属电催化剂表现出优异的 OER 性能, 但由于其高成本和不可再生的存储量, 导致其无法在工业上进行大规模使用。基于此, 开发具有低成本、易制备和高性能的 OER 新型电催化材料显得尤为重要。LaMnO<sub>3</sub> 钙钛矿氧化物由于 Mn-O 键较弱的共价性导致其 OER 性能并不突出。然而, 当在 LaMnO<sub>3</sub> 的 A 位掺入碱土金属后, 引起表面组分变化, 会提升 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 钙钛矿氧化物的 OER 性能。因此, 本研究采用溶胶凝胶法成功制备了一系列不同 Sr 掺杂量的钙钛矿型 LSMO 电催化剂, 通过分析其晶体结构、微观形貌、表面化学状态和含氧类型, 研究了 LSMO 电催化剂 OER 性能和微结构之间的关系, 为开发高性能 LSMO 电催化剂奠定了研究基础。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验设备及实验试剂

本文所涉及的实验设备见表 1, 实验试剂见表 2。

Table 1. Experimental facilities

表 1. 实验设备

仪器及设备名称	规格	生产厂家
超声波清洗机	KQ-50E	昆山超声仪器
恒温水浴锅	DF-101S	巩义市予华
电化学工作站	CHI660e	上海辰华仪器
微量天平	MS105DU	梅特勒-托利多

续表

玻碳电极	AFETPT	PINE 公司
Ag/AgCl 电极	F0DR-0024	PINE 公司
Pt 片电极	AFCTR	PINE 公司
真空干燥箱	DHG-9146A	上海精宏实验设备
高温箱式炉	KSL-1700X	合肥科晶科技有限公司

Table 2. Experimental reagents

表 2. 实验试剂

试剂名称	化学等级	生产厂家
六水合硝酸镧(La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	AR	上海麦克林生化科技有限公司
硝酸锰(Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	50 wt%, AR	国药集团化学试剂公司
硝酸锶(Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	AR	国药集团化学试剂公司
无水柠檬酸(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	AR	上海麦克林生化科技有限公司
氨水(NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O)	AR	国药集团化学试剂公司
PEG-2000(HO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> H)	CP	国药集团化学试剂公司
Nafion	5 wt%	美国 DuPont
氢氧化钾(KOH)	AR	国药集团化学试剂公司

## 2.2. LSMO 制备

首先, 按照化学计量比称量硝酸镧、硝酸锰和硝酸锶并溶解于 100 ml 去离子水中; 然后, 加入表面活性剂 PEG-2000 和络合剂柠檬酸并在磁力搅拌机中搅拌均匀(PEG-2000/金属离子/柠檬酸摩尔比 = 0.018:1:2), 并缓慢滴加氨水调节 pH 至 6.5。待搅拌均匀后, 将烧杯放入 90℃ 恒温水浴锅中搅拌加热, 当溶液蒸发成黄色凝胶状时, 将其放入 140℃ 真空干燥箱中干燥 12 小时可得黑色前驱体; 其次, 将黑色前驱体充分研磨后, 放入在高温箱式炉中 220℃ 保温 1 h, 再升温至 700℃ 并保温 4 h; 最后, 待样品自然降温至室温后, 经充分研磨即可得到 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0、0.15、0.33、0.55), 将其分别标记为 LSMO0、LSMO15、LSMO33 和 LSMO55。

## 2.3. 电极测试及电化学测试

电极制备及电化学测试采用如下方法: 首先, 将玻碳电极表面冲洗干净, 先用 3 μm 的氧化铝粉末对其进行抛光, 再用 50 nm 的氧化铝粉末进行二次抛光; 然后, 用移液枪移取 750 μl 的去离子水、250 μl 的异丙醇和 100 μl 的 Nafion 溶液, 再称量 10 mg 的 LSMO 粉末和 2 mg 的导电炭黑, 将其混合后超声 1 h 使其混合均匀。最后, 用微量移液枪移取 3 μl 的溶液, 滴加在玻碳电极表面, 放入 60℃ 真空干燥箱中干燥 10 min。本文的电化学实验, 使用上海辰华电化学工作站在 1 M KOH 溶液中进行。

## 3. 实验结果与分析

### 3.1. 晶体结构与表面形貌

为探究不同 Sr 掺杂量对 LSMO 晶体结构的影响, 我们对样品进行了 XRD 测试, 结果如图 1 所示。所制备 LSMO 样品的特征衍射峰与标准卡片 PDF#50-0299 吻合, 在 22.88°、32.4°、32.68°、40°、46.66° 和 57.92° 衍射峰所对应的晶面分别为(012)、(110)、(104)、(202)、(024)和(214), 证实所制得的 LSMO 均

形成了三方钙钛矿结构。其中, 当  $x > 0.15$  时, 出现少量杂质相  $\text{SrCO}_3$ , 这是由于在高温烧结过程中  $\text{Sr}^{2+}$  与络合剂分解产生的碳元素反应而产生。结合 Scherrer 公式  $D = K\lambda/B\cos\theta$ , 可计算出 LSMO 粉末的平均晶粒尺寸分别为 23 nm、20 nm、17 nm、16 nm。随着 Sr 掺杂量的增加, 样品的平均晶粒尺寸逐渐减小; 同时, XRD 衍射峰的位置和峰强也发生相应的变化, 这是由于  $\text{Sr}^{2+}$  的离子半径大于  $\text{La}^{3+}$ , 在 A 位部分掺杂  $\text{Sr}^{2+}$  后, 晶面间距  $d$  逐渐变大。根据布拉格衍射方程  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , 晶面间距  $d$  增大将导致  $\theta$  减小, 因此衍射峰会向小角度偏移。此外, LSMO 钙钛矿结构中的 A-O-A 键的键长也会因为掺杂而发生变化, 导致 Mn-O-Mn 键角的扭曲和  $\text{MnO}_6$  八面体的不匹配, 从而发生 Jahn-Teller (JT) 畸变, 使结晶性变差, 具体表现为平均晶粒尺寸减小和衍射峰峰强减弱。XRD 结果证实溶胶凝胶法成功制备了不同 Sr 掺杂量的 LSMO 粉体。

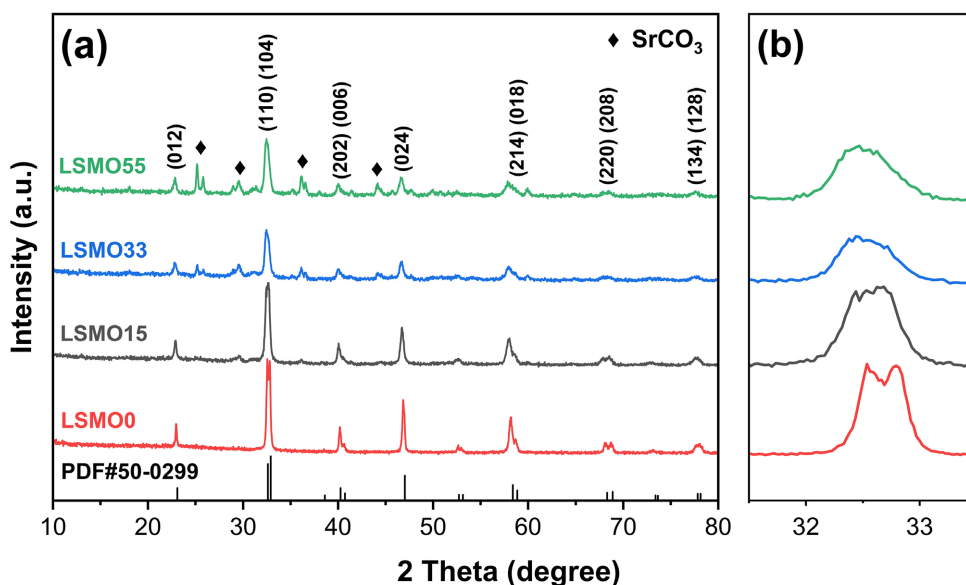
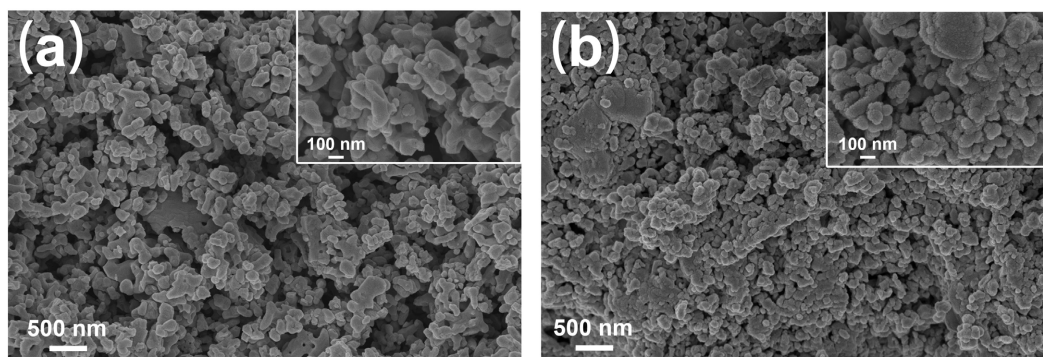
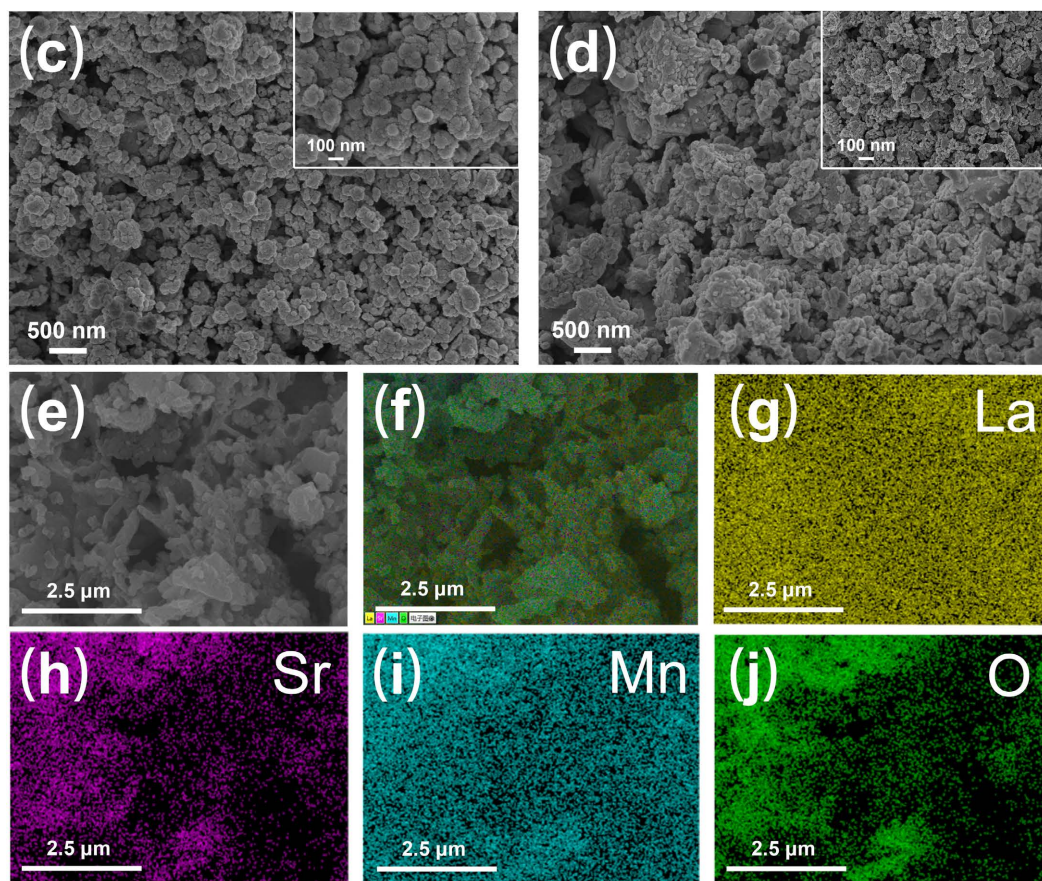


Figure 1. XRD patterns of LSMO

图 1. LSMO 的 XRD 图谱

LSMO 样品的表面形貌, 如图 2(a)~(d)所示。由图可知, LSMO0 颗粒形状不规则且颗粒间存在较为明显的团聚现象, 分布不均匀, 整体呈现出致密、松散的颗粒聚合物状形态。LSMO15 和 LSMO33 的颗粒形状更加规则, 分布更加均匀。随着 Sr 掺杂量的增加, LSMO55 的颗粒形状团聚现象加重。这说明少量的 Sr 掺杂能够使 LSMO 的颗粒分布更加均匀, 但过量的掺杂将导致样品颗粒的团聚现象变严重。根据图 2(e)~(j)的 LSMO15 的元素分布图可以看出, 样品中的 La、Sr、Mn 和 O 元素均匀的分布在样品表面。





**Figure 2.** FESEM patterns at different magnifications of LSMO: (a) LSMO0; (b) LSMO15; (c) LSMO33; (d) LSMO55; (e)~(j) the elemental mapping patterns of LSMO15

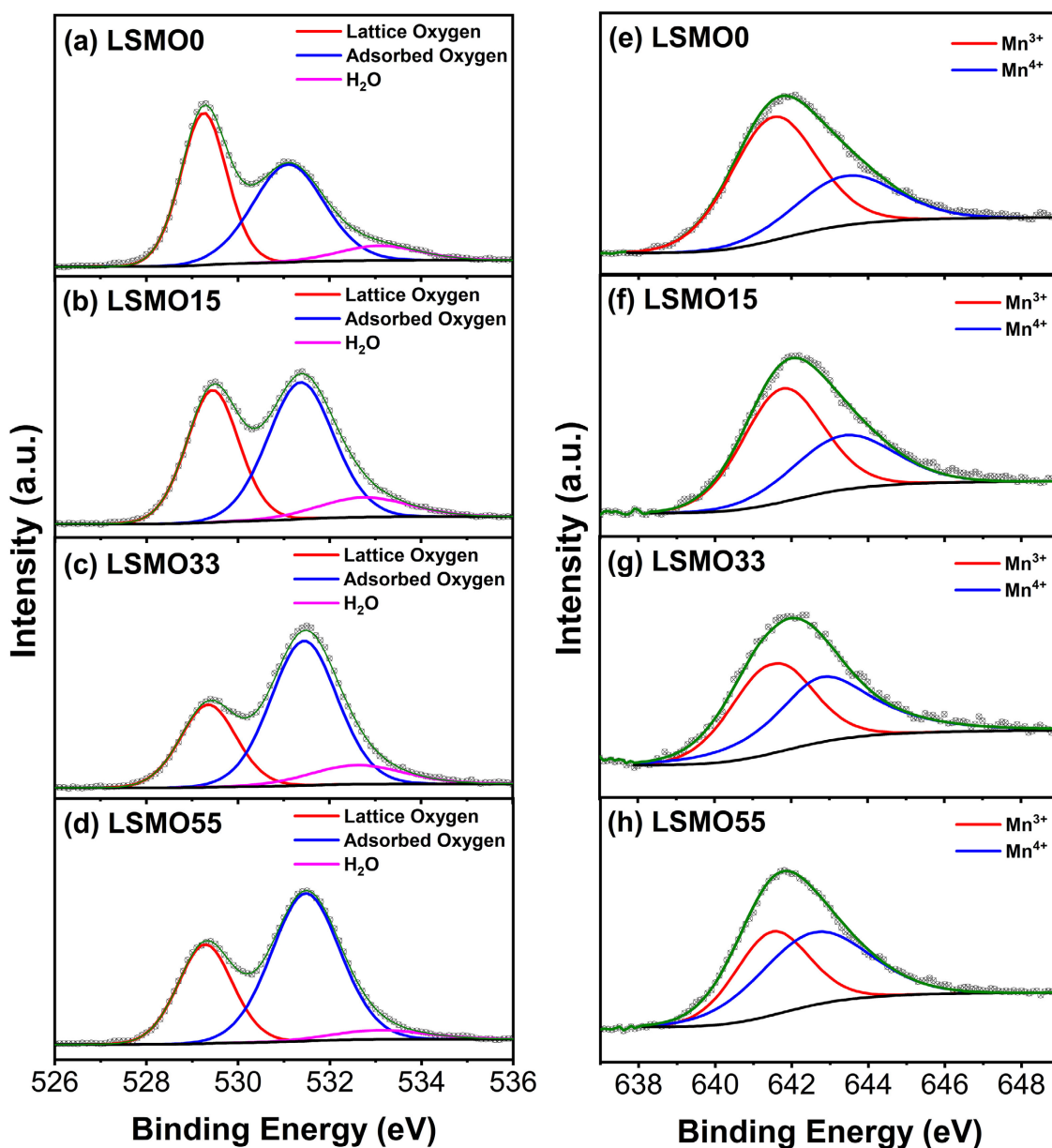
**图 2.** 样品的 FESEM 图像: (a) LSMO0; (b) LSMO15; (c) LSMO33; (d) LSMO55; (e)~(j) LSMO15 的元素分布图

### 3.2. XPS 分析

在钙钛矿结构中, 当 A 位的  $\text{La}^{3+}$  被  $\text{Sr}^{2+}$  取代后, 为了保持电荷守恒, B 位的  $\text{Mn}^{3+}$  会向  $\text{Mn}^{4+}$  转换。为研究不同 Sr 掺杂量的 LSMO 样品中 Mn 离子的价态变化和含氧类型, 本文利用 XPS 技术对所制备的 LSMO 样品进行了表面化学分析。通过对 LSMO 样品的 O 1s 轨道进行分峰拟合, 结果见图 3(a)~(d) 所示。由图可知, O 1s 轨道有三个特征峰, 位于 529.3 eV 附近的拟合峰归属于钙钛矿表面与 La-O 和 Mn-O 成键相关的晶格氧(Lattice Oxygen); 位于 531.1 eV 附近的拟合峰对应于吸附氧(Adsorbed Oxygen), 如归属于表面缺陷位点或羟基的 O-和 OH-基团; 而位于 532.7 eV 附近的拟合峰则归属于样品表面物理或化学吸附的水分子( $\text{H}_2\text{O}$ ) [5]。从表 3 可知 LSMO 样品中  $\text{O}_{\text{ads}}$  的相对含量分别为 46.06%、50.76%、60.00% 和 61.83%。随着 Sr 掺杂量的增加, 样品中吸附氧的相对含量逐渐增加, 钙钛矿氧化物表面吸附氧含量的增加会增强其表面 Mn-O 键的共价度。而 Mn-O 键共价度越高越有利于 OER 的限速步骤中含氧中间产物 ( $\text{O}_2^-$  和  $\text{O}^{2-}$ ) 与活性位离子之间的电荷转移, 进而增强 OER 性能[6]。通过对 LSMO 样品的 Mn 2p<sub>3/2</sub> 轨道进行分峰拟合, 结果见图 3(e)~(h)。由图可知, Mn 2p<sub>3/2</sub> 有两个位于 641.6 eV 和 643.4 eV 附近的特征峰, 分别对应于  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  的结合能[7]。从表 3 可知, 随着 Sr 掺杂量的增加, LSMO 样品中的  $\text{Mn}^{4+}$  含量逐渐增加。研究表明,  $\text{Mn}^{4+}$  的氧化性要显著高于  $\text{Mn}^{3+}$ 。根据 Hardin 的 OER 催化机理, LSMO 表面具有高含量的  $\text{Mn}^{4+}$  有利于反应过程中  $\text{HO}_2$  发生歧化反应产生氧气从而提高样品的析氧性能[8]。

**Table 3.** Peak fitting data of O 1s and Mn 2p<sub>3/2</sub> orbitals in LSMO  
**表 3.** LSMO 样品的 O 1s 和 Mn 2p<sub>3/2</sub> 轨道的分峰拟合数据

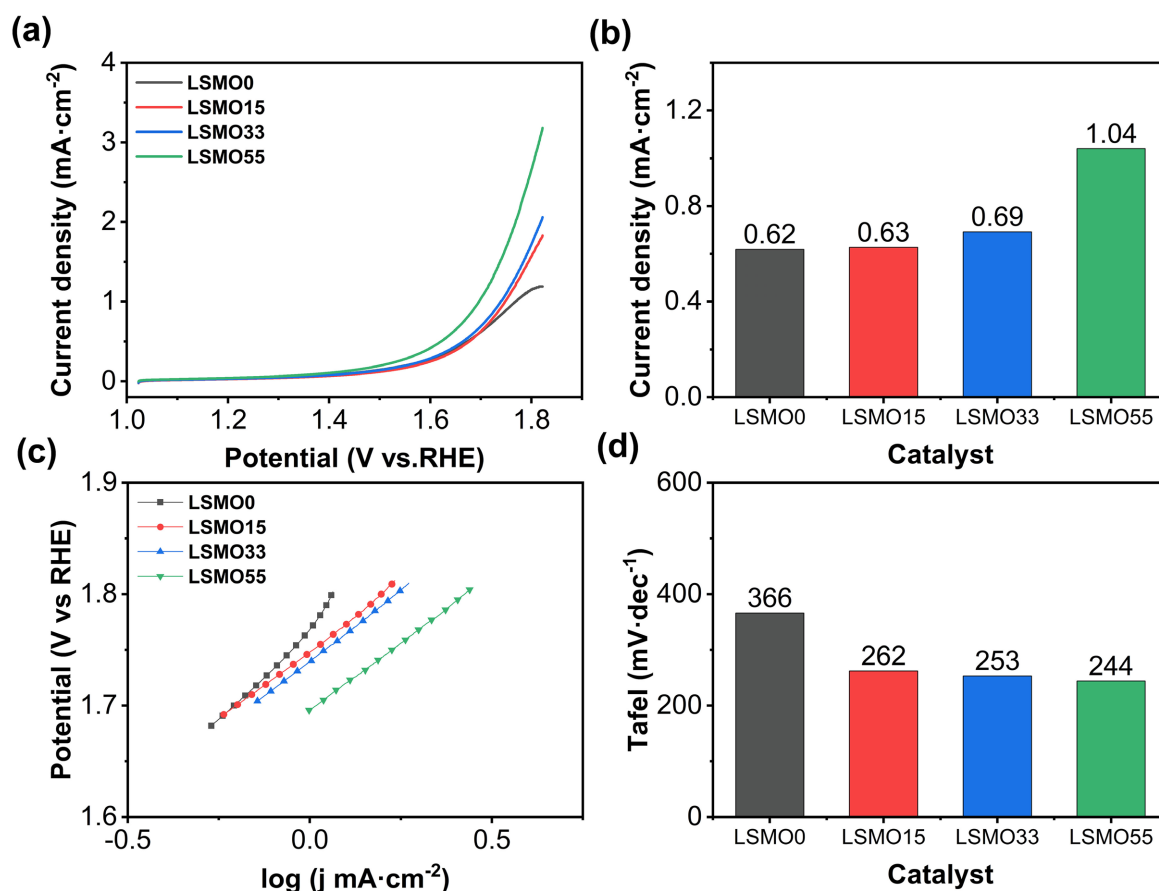
样品	O 1s			Mn 2p <sub>3/2</sub>	
	O <sub>latt</sub> (%)	O <sub>ads</sub> (%)	O <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (%)	Mn <sup>3+</sup> (%)	Mn <sup>4+</sup> (%)
LSMO0	46.14	46.06	7.80	68.23	31.77
LSMO15	39.12	50.76	10.11	62.61	37.39
LSMO33	28.88	60.00	11.12	50.40	49.60
LSMO55	32.92	61.83	5.25	43.60	56.40



**Figure 3.** (a)–(d) The O 1s XPS spectra of LSMO; (e)–(h) The Mn 2p<sub>3/2</sub> XPS spectra of LSMO  
**图 3.** (a)–(d) LSMO 样品的 O 1s XPS 图谱; (e)–(h) LSMO 样品的 Mn 2p<sub>3/2</sub> XPS 图谱

### 3.3. OER 性能

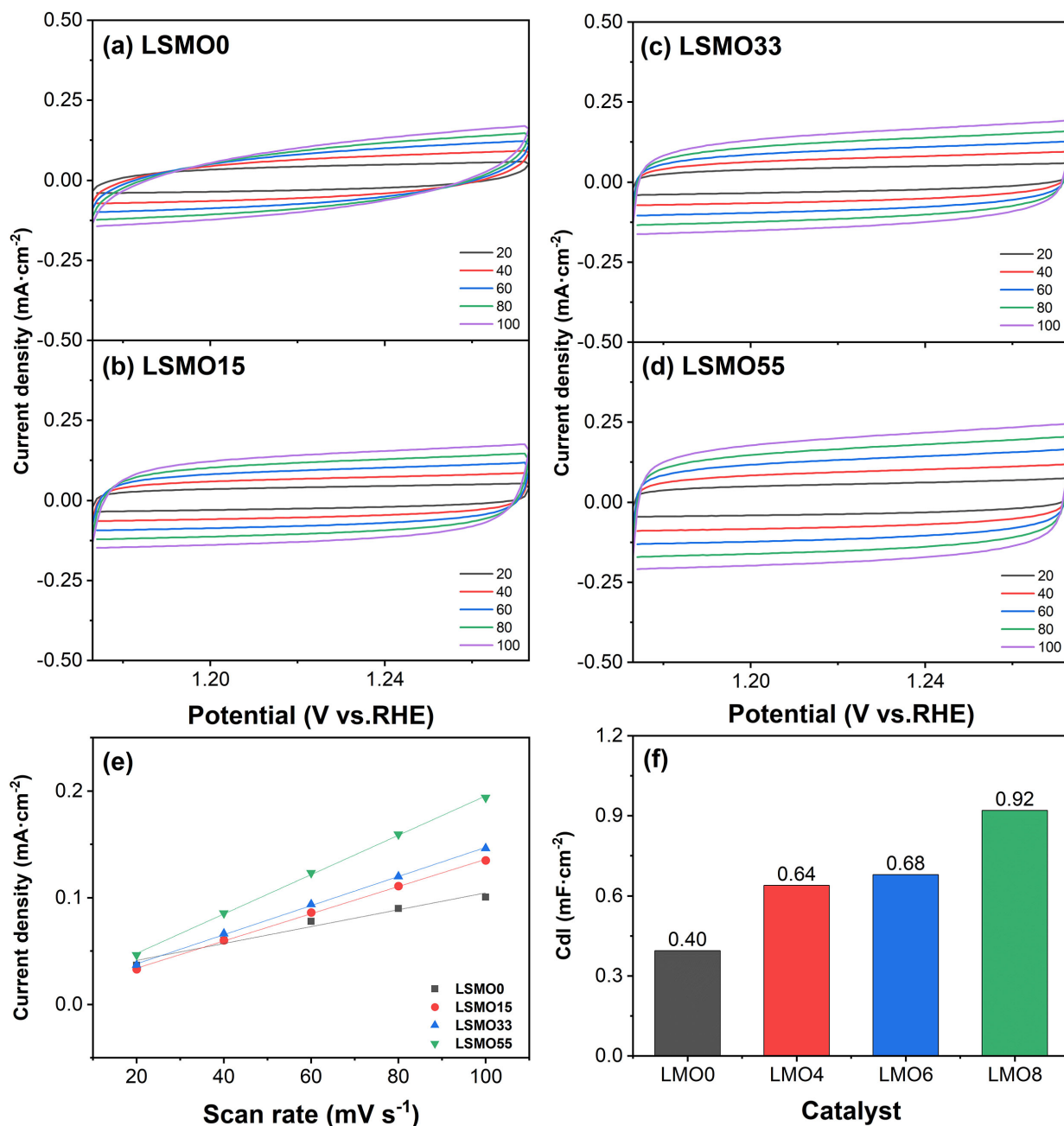
为探究不同 Sr 掺杂量对 LSMO 电催化剂 OER 性能的影响, 本文使用线性扫描伏安法对其进行电化学测试, 所得到的 LSV 曲线如图 4(a)所示。由图可知, LSMO55 具有最佳的电子转移速率, 表现出最优秀的电催化性能。为了评价不同样品的催化反应活性, 本文通过 LSV 曲线来比较不同样品在 1.7 V vs RHE 的外加电位下的电流密度, 其结果如图 4(b)所示。LSMO0、LSMO15、LSMO33 和 LSMO55 在 1.7 V vs RHE 下的电流密度分别为 0.62、0.63、0.69 和 1.04  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。通过对其 LSV 曲线的拟合可进一步得到如图 4(c)、图 4(d)所示的 Tafel 斜率图和 Tafel 斜率柱状图。从 Tafel 斜率柱状图可以观察到, 随着 Sr 掺杂量的增加, Tafel 斜率的变化趋势与样品在 1.7 V vs RHE 的电流密度的变化趋势相一致。LSMO55 具有最低的 Tafel 斜率, 代表其电荷转移速率更快, 催化效率更高。结合前文 XPS 分析, LSMO55 具有最多含量的吸附氧和高氧化性的  $\text{Mn}^{4+}$ , 从而增强其自身的催化反应活性, 这也与电化学测试结果相吻合。



**Figure 4.** OER performance of LSMO catalysts with different Sr doping levels in 1 M KOH solution: (a) LSV; (b) Current density of 1.7 V vs RHE; (c) Tafel; (d) Bar chart of Tafel

**图 4.** LSMO 催化剂在 1 M KOH 溶液中的 OER 性能: (a) LSV 曲线; (b) 1.7 V vs RHE 的电流密度; (c) Tafel 斜率; (d) Tafel 斜率柱状图

图 5(a)~(d)为 LSMO 催化剂在不同扫速下的电压 - 电流密度图。通过对其进行拟合, 可得到如图 5(e)所示的扫速 - 电流密度图, 其斜率为  $2C_{dl}$ , 而电化学活性面积( $\text{ECSA} = C_{dl}/C_s$ ,  $C_s$  为固定值)可以由双电层电容( $C_{dl}$ )估算。由此可知, LSMO55 具有最大的双电层电容, 代表其单位面积下提供的电化学活性位点最多。



**Figure 5.** (a)~(d) Voltage current density plots of LSMO catalyst at different scanning speeds; (e) Scanning rate current density plot of LSMO catalyst; (f) Bar chart of  $C_{dl}$

**图 5.** (a)~(d) LSMO 催化剂在不同扫速下的电压 - 电流密度图; (e) LSMO 催化剂的扫速 - 电流密度图; (f)  $C_{dl}$  柱状图

本研究对催化剂进行了电化学交流阻抗测试, 来深入探究其表面的离子扩散和电荷转移, 其结果如图 6 所示。其中, 高频区的半圆弧代表氧化还原过程中的电荷转移电阻( $R_{ct}$ ), 主要源于电解液和电极界面发生的电荷转移, 其直径大小代表电荷转移电阻的大小。半圆直径越大催化剂的电荷转移电阻就越大, 具体表现为离子从溶液扩散到电极表面的阻力越大[9]。从图中可以观察到, LSMO55 具有最小的直径, 代表 LSMO55 具有最小的电荷转移电阻( $R_{ct}$ ), 离子从溶液扩散到电极表面的阻力最小, 能够更顺利地进行电化学反应。



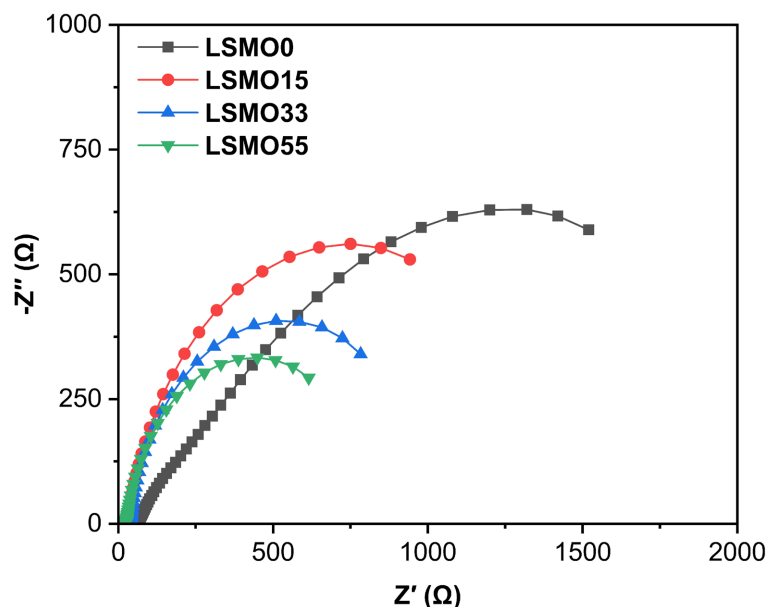


Figure 6. Nyquist plots of LSMO catalyst  
图 6. LSMO 催化剂的能奎斯特图

#### 4. 结论

本文通过溶胶凝胶法成功制备了一系列不同 Sr 掺杂量的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.15, 0.33, 0.55$ ) 钙钛矿型电催化剂。随着 Sr 掺杂量的增加, LSMO 的 XRD 衍射峰峰强逐渐变弱, 平均晶粒尺寸逐渐下降, 吸附氧和  $\text{Mn}^{4+}$  的含量逐渐增加; Sr 掺杂能促进 LSMO 的颗粒分布更均匀, 但过量的掺杂将导致样品颗粒的团聚现象变严重。LSMO55 具有高含量的吸附氧和高氧化性的  $\text{Mn}^{4+}$ , 增强了其自身的催化反应活性, 展现出最优异的 OER 性能。

#### 基金项目

本研究受武汉工程大学研究生教育创新基金项目(NO: CX2022257)资助。

#### 参考文献

- [1] Xu, X., Su, C., Zhou, W., *et al.* (2016) Co-Doping Strategy for Developing Perovskite Oxides as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Science*, **3**, 1500187. <https://doi.org/10.1002/advs.201500187>
- [2] Mefford, J.T., Kurilovich, A., Saunders, J., *et al.* (2019) Decoupling the Roles of Carbon and Metal Oxides on the Electrocatalytic Reduction of Oxygen on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  Perovskite Composite Electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**, 3327-3338. <https://doi.org/10.1039/C8CP06268D>
- [3] Mefford, J.T., Hardin, W.G., Dai, S., *et al.* (2014) Anion Charge Storage through Oxygen Intercalation in  $\text{LaMnO}_3$  Perovskite Pseudocapacitor Electrodes. *Nature Materials*, **13**, 726-732. <https://doi.org/10.1038/nmat4000>
- [4] Malavasi, L. (2008) Role of Defect Chemistry in the Properties of Perovskite Manganites. *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 3295-3308. <https://doi.org/10.1039/b800099a>
- [5] Ashok, A., Kumar, A., Ponraj, J., *et al.* (2021) Enhancing the Electrocatalytic Properties of  $\text{LaMnO}_3$  by Tuning Surface Oxygen Deficiency through Salt Assisted Combustion Synthesis. *Catalysis Today*, **375**, 484-493. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.065>
- [6] Suntivich, J., May, K.J., Gasteiger, H.A., *et al.* (2011) A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles. *Science*, **334**, 1383-1385. <https://doi.org/10.1126/science.1212858>
- [7] Sun, N., Liu, H., Yu, Z., *et al.* (2016) Mn-doped  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  Perovskite Catalysts with Enhanced Performances for Non-Aqueous Electrolyte  $\text{Li-O}_2$  Batteries. *RSC Advances*, **6**, 13522-13530. <https://doi.org/10.1039/C5RA25289J>

- 
- [8] Hardin, W.G., Mefford, J.T., Slanac, D.A., *et al.* (2014) Tuning the Electrocatalytic Activity of Perovskites through Active Site Variation and Support Interactions. *Chemistry of Materials*, **26**, 3368-3376.  
<https://doi.org/10.1021/cm403785q>
- [9] Wang, X.W., Zhu, Q.Q., Wang, X.E., *et al.* (2016) Structural and Electrochemical Properties of  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  Powder as an Electrode Material for Supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, **675**, 195-200.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.048>