

Ag 掺杂 γ -MnO₂ 酸性电催化析氧反应研究

徐志强^{1,2}, 孙艺萌^{1,2}, 王小梅¹, 刘博^{1,2}, 宗旭^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所 催化基础国家重点实验室, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 高性能酸性电解水催化剂的开发是质子交换膜电解水技术的重要研究方向. 我们通过将 Ag 掺杂到 γ -MnO₂ (MO) 中, 获得了高性能 Ag-MnO₂ (AMO) 酸性析氧电催化剂. Ag 的掺杂优化了 MO 的电子结构, 提高了 MO 的析氧反应活性. 最优催化剂获得 10 mA·cm⁻² 电流密度的过电位为 398 mV, 比 MO 降低了 28 mV. 此外, Ag 的掺杂提高了 MO 的反应稳定性. 最优催化剂在 100 mA·cm⁻² 的大电流密度下可稳定运行 500 h 以上, 在高达 500 mA·cm⁻² 的电流密度下也可稳定运行 50 h 以上, 是目前在大电流密度工作条件下最稳定的非贵金属酸性析氧电催化剂之一.

关键词: 电解水; 酸性析氧反应; γ -MnO₂; Ag 掺杂; 非贵金属

中图分类号: O643.32; O646.54

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.03.004

酸性质子交换膜 (PEM) 电解水技术是实现“双碳”目标的重要支撑技术. 酸性电解水制氢反应包含析氧反应 (OER) 和析氢反应 (HER) 两个半反应, 其中 OER 涉及 4 电子、4 质子转移过程, 反应动力学过程缓慢, 是电解水制氢反应的瓶颈^[1-2]. 因此, 开发高性能酸性析氧催化剂是当前电解水制氢领域的研究热点. 目前, 研究人员^[3-5] 已开发了基于贵金属 Ir 和 Ru 的酸性析氧电催化剂. 但这些贵金属价格昂贵, 制约了 PEM 电解水技术的大规模应用, 因此开发高性能非贵金属酸性析氧电催化剂具有重要研究意义.

目前, 人们^[6-11] 已开发了基于金属 Co 和 Mn 的酸性析氧电催化剂. 其中, Mn 基催化剂在酸性溶液中具有良好稳定性, 受到研究人员的广泛关注. Nocera 课题组^[12] 最早报道了“活化的” δ -二氧化锰 (MnO₂) 电催化剂, 该催化剂在酸性溶液 (pH 0.3~3.0) 中在 540 mV 过电位下可获得 0.1 mA·cm⁻² 的电流密度, 并可稳定工作 8 h. 2019 年, 我们^[11] 曾报道 γ -MnO₂ 电催化剂, 在 pH 2.0 的硫酸溶液、10 mA·cm⁻² 的电流密度下可稳定工作 8 000 h 以上, 是当时报道的最稳定的非贵金属酸性析氧电催化

剂. 近期, 我们^[9] 以氯化锰 (MnN_{0.84}) 为前驱体, 制备了氧化锰/氯化锰/锰的自支撑复合电极. 在 1.0 mol·L⁻¹ 的硫酸溶液中, 该电极在 100 mA·cm⁻² 的高电流密度下可稳定工作 300 h 以上, 进一步拓宽了 Mn 基催化剂的稳定工作电位区间.

此外, 为了提升 Mn 基电催化剂在酸性析氧反应中的稳定性, 研究者尝试将其它酸性溶液中稳定的金属元素 (Ti^[13], Sb^[14], Nb^[15], Si^[16-17] 等) 掺杂到 Mn 基催化剂体系中. 例如, Rossmeisl 课题组^[13] 在金红石相 MnO₂ 的 (120) 面溅射一层钛 (Ti) 掺杂的 MnO₂, 显著降低了该催化剂在酸性析氧反应时的质量损失. Gregoire 课题组^[14] 报道在金红石相锰锑 (Mn-Sb) 混合氧化物中 Sb 元素可稳定酸性析氧反应中的 Mn³⁺, 从而提高了催化剂的活性和稳定性. Kumta 课题组^[15] 通过浸渍、煅烧的方法将铌 (Nb) 掺入 α -MnO₂ 晶格中, 发现 Nb-O 键具有比 Mn-O 键更强的键解离能, 对于提高催化剂的稳定性具有重要作用. 上述研究虽然对于提升 Mn 基酸性电解水催化剂的稳定性具有指导意义, 但这些工作所报道催化剂都存在过电位较高 (>500 mV @ 10 mA·cm⁻²)、稳定性研究仅限于低电流密度 (<100

收稿日期: 2024-04-21; 修回日期: 2024-05-25.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21872142, 22179015, 22102065), 兴辽英才项目 (XLYC1807196)(National Natural Science Foundation of China (21872142, 22179015, 22102065) and Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC1807196)).

作者简介: 徐志强 (1992-), 男, 博士研究生, 从事酸性析氧电催化剂研究. Tel: 0411-84379005, E-mail: zqxu@dicp.ac.cn (Xu Zhi-qiang (1992-), male, Ph.D. candidate, mainly engaged in the research of electrocatalysts for oxygen evolution reaction in acidic media, Tel: 0411-84379005, E-mail: zqxu@dicp.ac.cn).

* 通信联系人, E-mail: xuzong@dlmu.edu.cn.

mA·cm⁻²) 工作条件等问题. 因而, 开发可在大电流密度下 (>500 mA·cm⁻²) 稳定工作的 Mn 基电催化剂具有重要的应用和科学价值.

我们通过将 Ag 元素掺杂到 MnO₂ 催化剂获得在大电流密度下长时间稳定运行的酸性析氧电催化剂 Ag-MnO₂(AMO). 研究表明, 经过优化的 AMO 电催化剂在 1.0 mol·L⁻¹ 的硫酸溶液中仅需 398 和 498 mV 的过电位即可获得 10 和 100 mA·cm⁻² 的电流密度, 这比 γ -MnO₂(MO) 电极的过电位分别降低了 28 和 70 mV. 此外, Ag 的掺杂提高了 MO 催化剂在酸性析氧反应中的稳定性. 在 100 mA·cm⁻² 的大电流密度下最优催化剂可稳定运行 500 h 以上, 甚至在高达 500 mA·cm⁻² 的电流密度下该催化剂也可稳定运行 50 h 以上. 该工作为优化 Mn 基电催化剂在酸性析氧反应中的性能提供了新的思路.

1 实验部分

1.1 主要试剂

硝酸锰水溶液 (50%(质量分数) Mn(NO₃)₂, 国药), 硝酸银 (AgNO₃, 99%, alfa), 导电玻璃 (FTO, 14 Ω , Nippon Sheet Glass), 丙酮 (分析纯, 国药), 无水乙醇 (分析纯, 国药), 去离子水 (18.2 M Ω ·cm, Purelab Ultra).

1.2 电极制备

将 AgNO₃ 溶解于 4.3 mol·L⁻¹ 的 Mn(NO₃)₂ 溶液中, 获得具有不同 AgNO₃ 含量的 Mn(NO₃)₂ 前驱混合溶液. 将 FTO 导电玻璃置于加热台, 加热至目标温度 (200~400 $^{\circ}$ C), 然后取 20 μ L 的 Mn(NO₃)₂ 溶液或 Mn(NO₃)₂-AgNO₃ 混合溶液分 4 次滴加到 FTO 表面, 并在该温度下持续焙烧 6 h, 反应结束后自然冷却至室温. 根据混合溶液中 Mn 与 Ag 的不同摩尔比例 (1 : 0, 1 : 1, 1 : 7.5 和 1 : 15), 将由对应混合溶液制备的电极标记为 MO、1AMO、7.5AMO 和 15AMO.

1.3 电化学测试

测试采用 CHI660E 电化学工作站, 采用三电极体系, 工作电极为 MO 或者 AMO, 对电极为铂网, 参比电极为 Ag/AgCl (饱和 KCl), 电解液为 1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液. 文中测试电位均采用以下公式进行转换: $E_{\text{RHE}}(\text{V}) = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.198 + 0.059 \times \text{pH}$. 线性伏安法 (LSV) 的扫描速率为 5 mV·s⁻¹, iR 补偿为 90%. 在 1.3~1.5 V 的电位区间内进行不同扫速下的循环伏安法 (CV) 测试, 计算双电层电容 (C_{dl}). 交流

阻抗测试 (EIS) 的频率区间为 0.02~10⁵ Hz, 振幅为 5 mV. 采用计时电位法 (CP) 分别在 10、100 和 500 mA·cm⁻² 的电流密度下观察电压的变化来评价催化剂的稳定性.

1.4 表征分析

采用 Perkin Elmer 热重差热分析仪 (Diamond TG/DTA) 分析样品在空气下随温度变化的重量变化; 采用 Rigaku X 射线衍射仪 (D/Max-2500/PC) 对样品的晶体结构进行分析, 扫描速率为 5 ($^{\circ}$)·min⁻¹, 10 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ 扫描; 采用 FEI 扫描电子显微镜 (Quanta 200F, SEM) 和 JEOL 场发射电子显微镜 (JEM-F200, TEM) 获取样品的微观信息; 采用 Thermo Fisher 光电子能谱仪 (ESCALab 250xi) 进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定, 用于表征催化剂表面的元素组成及价态; 采用 Agilent 在线色谱 (7890A) 与电化学工作站连用, 用于计算电化学反应的法拉第效率 (FE); 采用 Shimadzu 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICPS-8100) 来测定溶液中的离子浓度.

2 结果与讨论

图 1(a) 为采用热分解法制备 AMO 电极的过程示意图. 为了认识该过程, 我们首先对 AgNO₃、Mn(NO₃)₂ 以及 Mn(NO₃)₂-AgNO₃ 混合物 (7.5AMO) 分别进行了热重分析 (TGA). 从图 1(b)-(d) 中可以看出, 在约 145 $^{\circ}$ C 之前 Mn(NO₃)₂ 发生第 1 个阶段的快速失重过程, 主要对应于 Mn(NO₃)₂ 中结晶水的流失; 在 145~220 $^{\circ}$ C 之间, Mn(NO₃)₂ 发生了第 2 个阶段的快速失重过程, 对应于其自身发生分解反应生成 γ -MnO₂ ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2$). 对于 AgNO₃, 在 365~446 $^{\circ}$ C 之间发生了明显的自身分解反应并迅速失重, 反应最终剩余质量为初始质量的 63.4%(质量分数), 与 AgNO₃ 中 Ag 的原子质量分数 63.5% 一致, 证明 AgNO₃ 的最终分解产物为金属 Ag ($2\text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$). 对于 7.5AMO, 其在 150~190 $^{\circ}$ C 之间发生了急速失重, 在 190~275 $^{\circ}$ C 之又发生了持续的缓慢失重, 与 Mn(NO₃)₂ 的热失重曲线有所不同. 由于此温度区间 AgNO₃ 不能发生分解反应 (图 1(c)), 因此我们推断 AgNO₃ 的存在, 参与并影响了 Mn(NO₃)₂ 分解为 MnO₂ 的反应过程. 由于我们发现 300 $^{\circ}$ C 处理温度下制备的 AMO 电极表现出最为优异的酸性析氧反应 (OER) 催化活性 (图 1(e)), 在后续研究中我们主要研究了该温度下制备的电极.

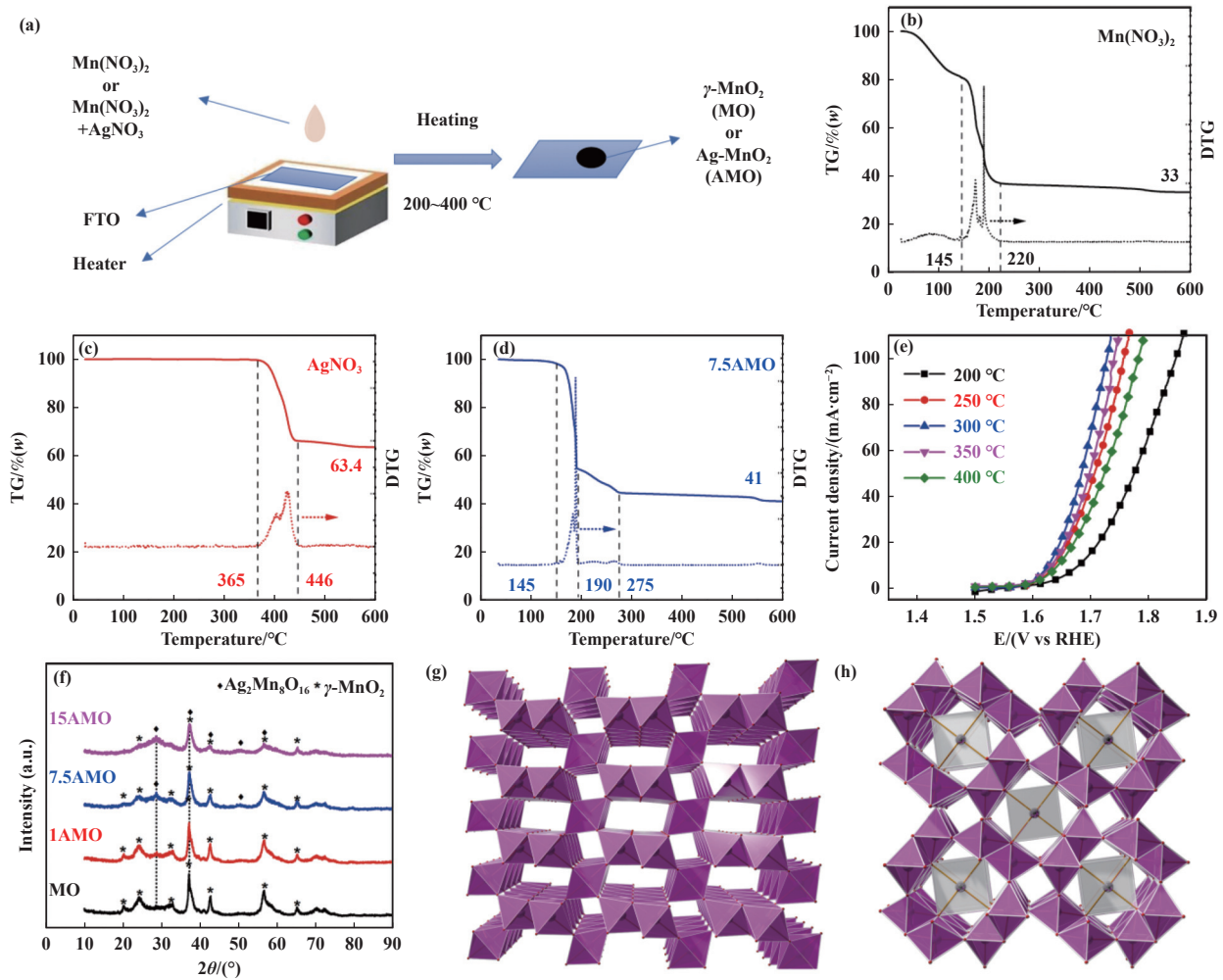


图 1 (a) MO 及 AMO 电极的制备过程示意图; (b) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、(c) AgNO_3 以及 (d) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\text{-AgNO}_3$ (7.5AMO) 的热重分析曲线和差热分析曲线; (e) 不同温度下合成的 7.5AMO 电极的线性伏安曲线; (f) MO 及 AMO 的 XRD 谱图; (g) $\gamma\text{-MnO}_2$ 和 (h) $\text{Ag}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 的晶体结构示意图

Fig.1 (a) Schematic illustration for the preparation processes of MO and AMO electrodes; TG and DTA curves of (b) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, (c) AgNO_3 and (d) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\text{-AgNO}_3$ (7.5AMO); (e) LSV curves of 7.5AMO electrodes for OER synthesized at different temperatures; (f) XRD patterns of MO and AMO; crystal structures of (g) $\gamma\text{-MnO}_2$ and (h) $\text{Ag}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$

我们采用 X 射线衍射 (XRD) 技术对 300 °C 制备的电极进行了物相分析. 如图 1(f) 所示, MO 电极在 $2\theta = 24.1^\circ$ 、 32.8° 、 37.1° 、 42.6° 、 56.5° 和 65.1° 具有衍射峰, 分别对应于 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的 (110)、(130)、(021)、(121)、(221) 和 (002) 晶面^[11]. 对于 MnO_2 晶体, 其基本骨架单元是锰氧八面体 MnO_6 . MnO_6 通过共顶和共边的方式可形成 MnO_6 链, 这些 MnO_6 链再次共顶连结可构筑一维、二维和三维结构, 从而形成具有不同孔隙和隧道结构的 MnO_2 晶体^[18-20]. 其中 $\gamma\text{-MnO}_2$ 是一类由 $\beta\text{-MnO}_2$ 与 $R\text{-MnO}_2$ 沿 b 轴方向交叉生长堆积而成的具有 1×2 隧道结构的晶体 (图 1(g)). 对于 1AMO, 其 XRD 谱图与 MO 的 XRD

谱图没有明显区别; 随着 Ag 掺入量的增加, 7.5AMO 在 $2\theta = 28.9^\circ$ 处出现一个新的、弥散宽泛的衍射峰, 并且 15AMO 在此处的衍射峰更强, 该衍射峰可能对应于新的物相 $\text{Ag}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (JCPDS 29-1143), 并且所有样品的 XRD 谱图中未发现 Ag 或 Ag_2O 的衍射峰. $\text{Ag}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 是一类 Hollandite 型隧道锰氧化物^[21-23], 由 2×2 共边的八面体 MnO_6 链构成, 链与链之间通过八面体 MnO_6 顶点的氧原子相连构成一维隧道. Ag^+ 占据了锰氧八面体所形成的立方笼的一个面上, 形成了四配位环境 (图 1(h)). XRD 谱图中 $2\theta = 28.9^\circ$ 的衍射峰弥散宽泛的原因可能是由于 Hollandite 型材料存在着各种结构缺陷, 如晶格扭曲、

位错、堆垛和李晶等,长程无序的晶体结构会导致衍射峰在一定范围内发生偏移,使衍射峰变宽。

我们接着采用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 表征所得催化剂的形貌结构. 如图 2(a)–(c) 所示, 对于 MO 电极, γ -MnO₂ 为直径

20~30 nm 的类球形纳米颗粒, 并具有清晰的晶格条纹. 对于 7.5AMO, 其形貌结构与 MO 没有明显差异 (图 2(d)–(f)). 元素分析结果表明 Ag、Mn 和 O 元素在催化剂颗粒中均匀分布 (图 2(h)–(j)), Ag 元素没有明显团聚现象。

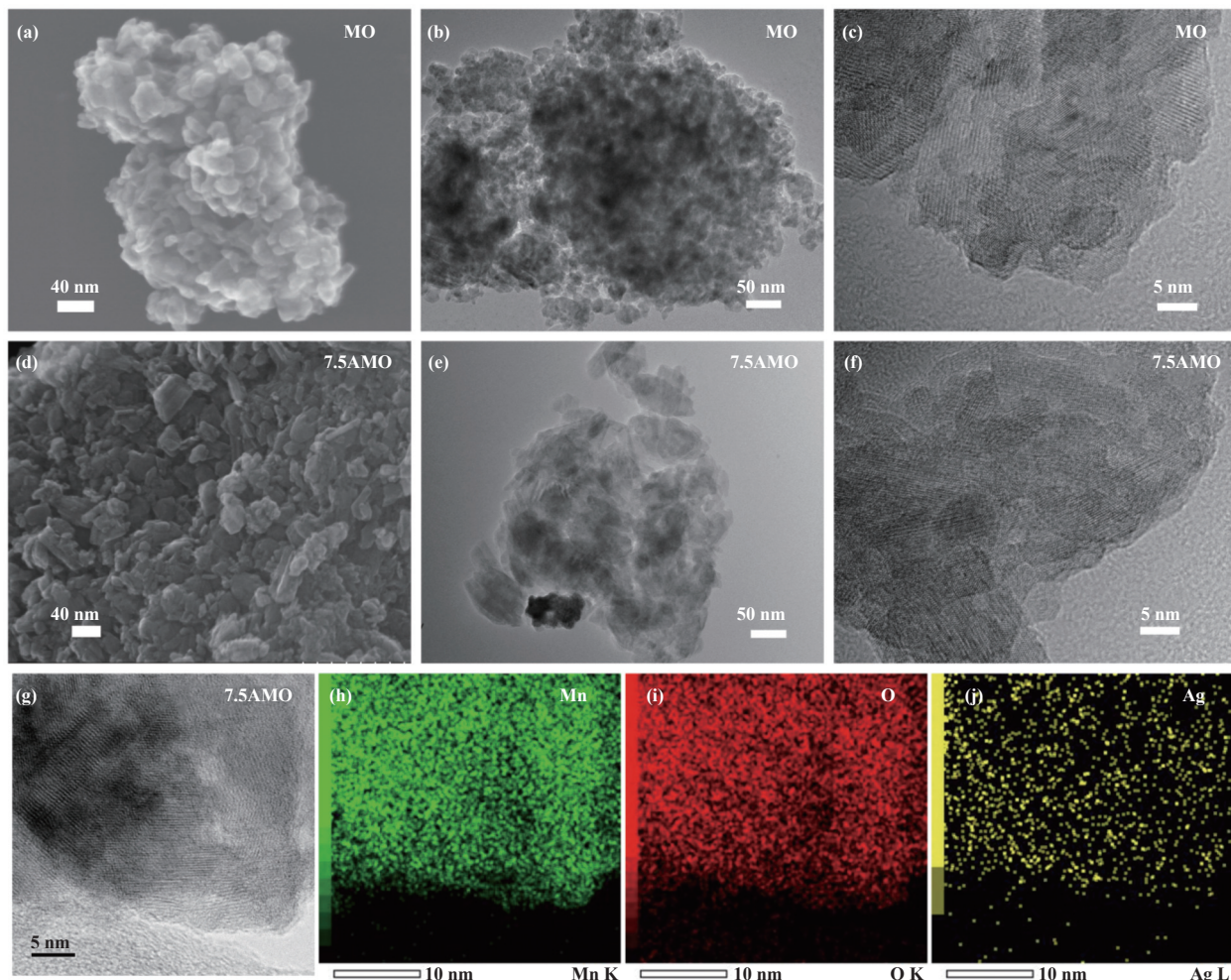


图 2 MO 和 7.5AMO 的 ((a), (d)) 扫描电镜图、((b), (e)) 透射电镜图和 ((c), (f)) 高分辨透射电镜图; ((g)–(j)) 7.5AMO 的元素分布图

Fig.2 (a), (d) SEM images, (b), (e) TEM images and (c), (f) HRTEM images of MO and 7.5AMO, respectively; (g)–(j) elemental mapping analysis of 7.5AMO

为了获得催化剂的表面物理化学状态信息, 我们采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 MO 及 7.5AMO 电极进行了表征. 通过对 Mn $2p_{3/2}$ 进行多重分裂分峰拟合 (图 3(a)), 我们可以估算出 Mn 的多个价态的含量^[21,23]. 其中 MO 的 (Mn²⁺+Mn³⁺)/Mn⁴⁺ 的比例为 1 : 1.68, 7.5AMO 中这一比例为 1 : 1.42, 表明 Ag 掺杂增加了低价锰 (Mn³⁺) 的比例. 对于 Mn 元素, 由于 Mn 的 3s 电子与 3d 电子之间的平行自旋耦合效应会导致 Mn 3s 出现独特的裂

分峰, 因此可以根据裂分峰的结合能差值 (ΔE_{3s}) 估算材料中 Mn 的平均价态^[24–25]. 例如 MnO₂ 的裂分峰结合能差值为 4.78 eV, Mn₃O₄ 的为 5.50 eV. 从图 3(b) 可知, MO 电极的 ΔE_{3s} 为 4.83 eV, 与 MnO₂ 的 ΔE_{3s} 差值接近, 进一步说明其主要成分为 γ -MnO₂. 7.5AMO 电极的 ΔE_{3s} 为 4.91 eV, 也说明该电极结构主要以 γ -MnO₂ 为主. 由于 7.5AMO 表面比 MO 表面存在更高比例的 Mn³⁺, 因此可能更有利于析氧反应的发生^[26–27]. 7.5AMO 的 Ag 3d 谱图 (图 3(c))

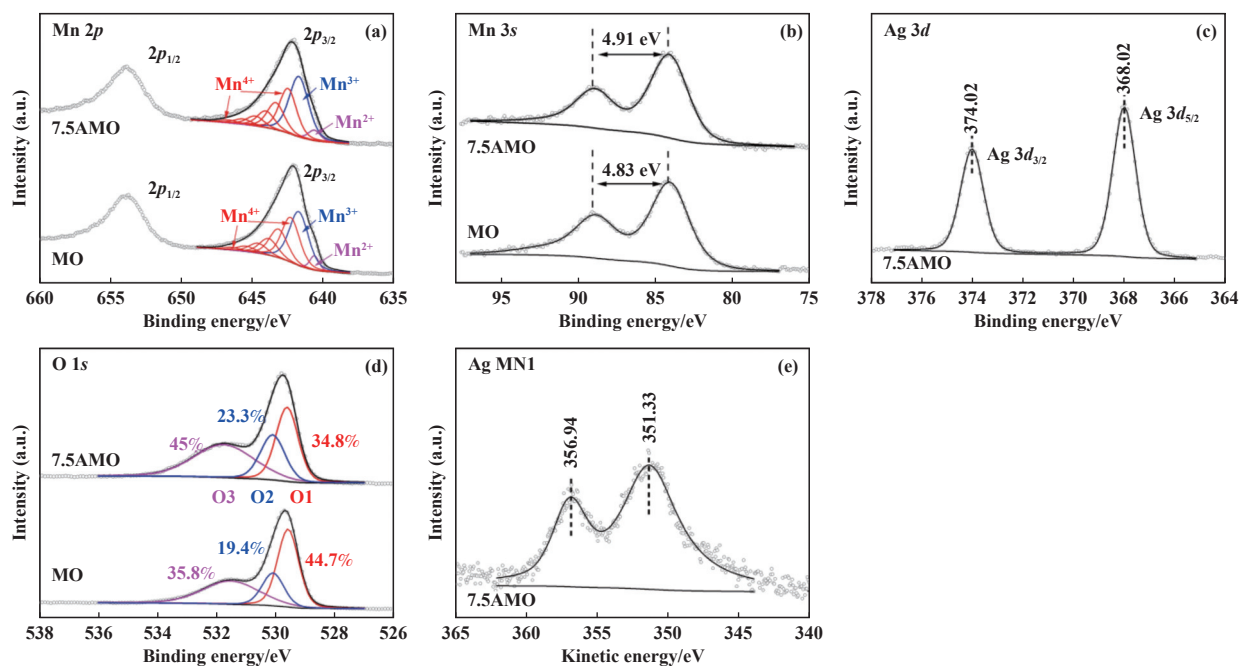


图 3 MO 及 7.5AMO 的 (a) Mn 2p, (b) Mn 3s, (c) Ag 3d 和 (d) O 1s 的高分辨 XPS 谱图; (e) 7.5AMO 的 Ag MN₁ 俄歇谱

Fig.3 The high-resolution XPS spectra for (a) Mn 2p, (b) Mn 3s, (c) Ag 3d and (d) O 1s of MO and 7.5AMO;

(e) Ag MN₁ of 7.5AMO

中存在两个尖峰, 分别是结合能位于 368.02 eV 的 Ag 3d_{5/2} 和 374.02 eV 的 Ag 3d_{3/2}. 由于 Ag⁰ 和 Ag⁺ 的 Ag 3d_{5/2} 的能级和峰宽相近^[28-30], 为了更好的判断 Ag 的化学态, 我们进一步表征了 Ag 的俄歇电子能谱 (图 3(e)). 研究发现^[31-32], 在不同的化学状态下, 由于单个俄歇跃迁涉及 3 个电子和多体效应, 因此 X 射线激发的 Ag MN₁ 俄歇峰将比 Ag 3d 峰表现出更大的位移和形状变化. Ag MN₁ 俄歇谱中存在两个动能值分别为 356.94 和 351.33 eV 的峰, 前者的动能值与 Ag 3d_{5/2} 结合能值相加可以得到修正的俄歇参数 (α'), 该参数避免了核电干扰, 仅与 Ag 的化学态相关. 7.5AMO 中俄歇参数 (α') 为 724.94 eV. 文献报道^[28], Ag 和 Ag₂O 俄歇参数分别为 726.1 和 724.4 eV, 因此 7.5AMO 中的 Ag 物种为 Ag⁺. 在 O 1s 能谱图 3(d) 中, 每个样品都有 3 个典型的 XPS 峰 (O1、O2 和 O3), 它们位于 529.6、530.1 和 531.6 eV, 分别对应晶格氧、氧缺陷和表面吸附氧^[33-34]. 通过对比不同样品的谱图可知, 氧缺陷 (O2 峰) 的占比由 MO 的 19.4% 提高到了 7.5AMO 23.3%, 说明 7.5AMO 中 Ag 元素的掺入提升了氧缺陷的浓度, 从而有可能提高 OER 反应活性^[35].

在分析了所制备电极的物理化学信息后, 我们对其电催化析氧性能进行了测试. 由图 4(a) 和 (b) 的 LSV 曲线可以看出, MO、1AMO、7.5AMO 和

15AMO 电极在反应电流密度为 10 mA·cm⁻² 时, 其过电位分别为 426、426、398 和 402 mV; 反应电流密度为 100 mA·cm⁻² 时, 其过电位分别为 568、554、498 和 520 mV; 即随着 Ag 掺入量的改变, AMO 在酸性介质中的析氧反应活性呈现出先增强后减弱的趋势. 当 Mn 与 Ag 的原子比为 1 : 7.5% 时, AMO 的电催化析氧性能最佳.

我们接着采用塔菲尔方程对图 3(a) 中的 LSV 曲线进行线性拟合, 得到了各样品的塔菲尔斜率. 如图 4(c) 所示, MO、1AMO、7.5AMO 和 15AMO 电极的塔菲尔斜率分别为 116、114、81 和 86 mV·dec⁻¹, 塔菲尔斜率越小表明催化剂在析氧反应中具有更快的反应动力学, 因此 7.5AMO 和 15AMO 的反应速率比 MO 和 1AMO 更快, 说明 Ag 元素的掺入促进了 MnO₂ 在析氧反应中的反应动力学过程. 此外, 我们对电化学阻抗测试获得的奈奎斯特图进行了研究. 从图 4(d) 可以看出电极的圆弧半径大小顺序为 7.5AMO < 15AMO < 1AMO < MO, 圆弧半径越小表明催化反应过程中电荷的转移电阻越小, 越有利于催化反应的发生. 因此适量 Ag 的掺入可以有效地减小 MnO₂ 在催化析氧反应时的电荷转移电阻, 提高所得电催化剂的电催化析氧活性.

我们接着测试了各电催化剂的电化学活性面积 (ECSA). 由于 ECSA 与电催化剂的双层电容成

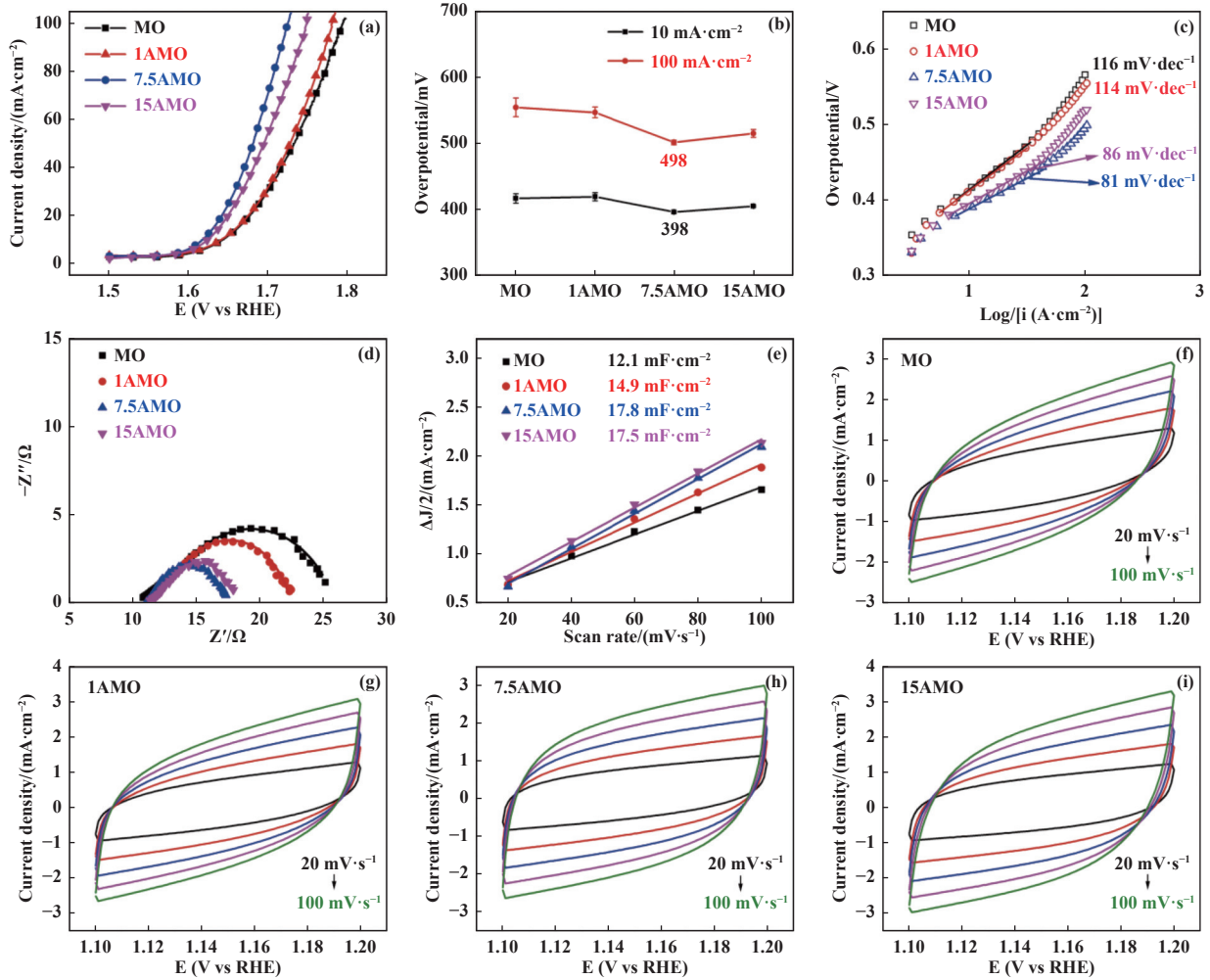


图 4 MO 及 AMO 各电极的 (a) 线性伏安扫描曲线; (b) 过电位; (c) 塔菲尔斜率; (d) 奈奎斯特图; (e) 双电层电容曲线; (f)–(i) 在不同扫速下的循环伏安曲线

Fig.4 (a) Linear sweep voltammetry curves; (b) overpotentials; (c) Tafel plots; (d) Nyquist plots; (e) double-layer capacitance plots; (f)–(i) cycle voltammetry cures with different scan rates of MO and all AMO electrodes

正比,我们在不同扫描速率下的非法拉第电位区间内通过循环伏安法(CV)测试了MO及AMO电极,计算得到了各电极的双电层电容(图4(e)–(i)).如图4(e)所示,MO、1AMO、7.5AMO和15AMO电极的双电层电容分别为12.1、14.9、17.8和17.5 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$,其中7.5AMO和15AMO的双电层电容要明显大于MO的双电层电容,说明两者具有更大的电化学比表面积,更有利于析氧反应进行.

稳定性是评价电催化剂性能的重要指标之一.尤其在强酸性介质中,析氧催化剂不仅需要具有优异的化学稳定性,在高阳极电位下也应具有优异的电化学反应稳定性.我们使用循环伏安法在1.5~1.9 V的电位区间内对电极进行加速老化实验.从图5(a)的LSV曲线可知,在经历1000次、3000次和5000

次的CV测试后,7.5AMO电极的LSV曲线几乎保持重叠,说明该电极具有极为优异的反应稳定性;但是在相同的测试条件下,MO电极的催化活性不断衰减.我们也在10、100和500 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 3个电流密度下对电极进行计时电位测试.如图5(b)所示,在10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下,MO与7.5AMO在100 h的测试时均能保持较为稳定的性能;当电流密度增加到100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,200 h后MO的电位急剧升高直至最终失活(图5(c)),7.5AMO的电位在经过500 h反应后仍能保持相对稳定.当电流密度进一步提高到500 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时(图5(d)),MO电极在20 h左右就急剧失活,而7.5AMO电极在如此高的电流密度下运行50 h仍能保持良好的稳定性.上述研究结果表明,将Ag掺杂到 MnO_2 中可极大的提高其酸性电

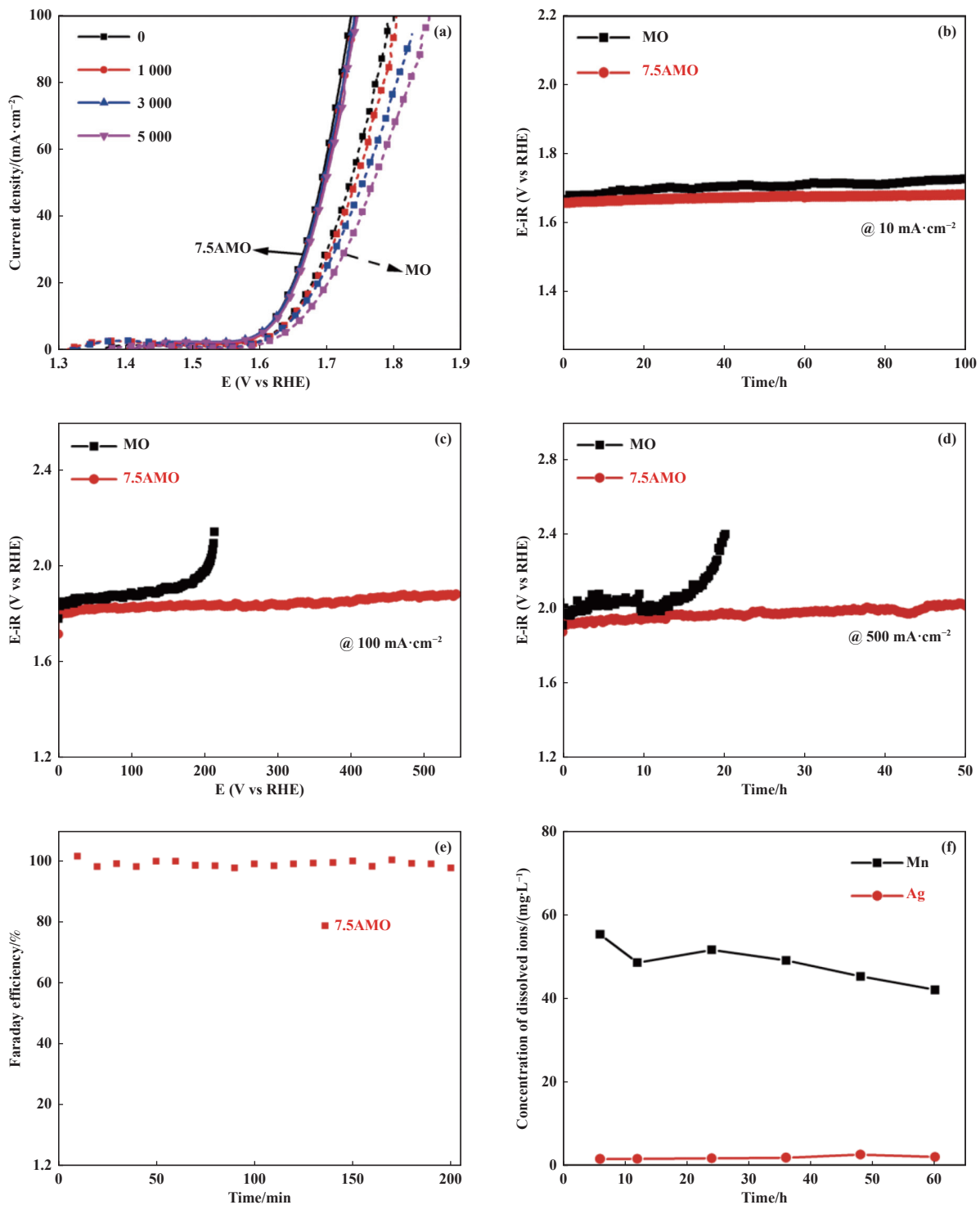


图 5 MO 及 7.5AMO 电极 (a) 在不同次数循环伏安测试后的极化曲线; 电流密度分别为 (b) 10, (c) 100 和 (d) 500 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的计时电位测试曲线; 7.5AMO 在电流密度为 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的 (e) 法拉第效率及 (f) 溶液中离子浓度变化曲线
 Fig.5 (a) Polarization curves of MO and 7.5AMO after different cycles of CV tests; chronopotentiometry curves of MO and 7.5AMO at the current densities of: (b) 10, (c) 100 and (d) 500 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (e) faradic efficiency and (f) concentration of dissolved ions plots of 7.5AMO at the current density of 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

催化析氧反应的稳定性. 此外, 7.5AMO 电极在 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下电解水析氧反应的法拉第效

率接近 100%(图 5(e)), 表明观测到的电流主要归因于析氧反应. 我们也测试了 7.5AMO 在 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

的电流密度下运行时电解液中 Ag 和 Mn 离子的浓度变化 (图 5(f)), 发现电极溶解现象并不明显。

为了更好地探究 Ag 的掺杂对于提升 MnO₂ 酸性电催化析氧反应稳定性的作用, 我们对 7.5AMO 电极在 100 mA·cm⁻² 的电流密度下运行 24 h 后的样品进行了表征, 该样品标记为 7.5AMO-O。从图 6(a) 中可知, 该样品的 XRD 衍射峰未发生明显变化, 说明其晶体结构基本保持稳定。XPS 能谱表明, Mn 2p 谱图中 (Mn²⁺+Mn³⁺)/Mn⁴⁺ 的比例由反应前的 1 : 1.42 变为反应后的 1 : 2.13 (图 6(b)), Mn 3s

谱图中裂分峰之间的差值 ΔE_{3s} 由反应前的 4.91 减小到了 4.80 eV (图 6(c)), 更接近 γ -MnO₂ 的数值, 表明反应后表面高价锰 (Mn⁴⁺) 的比例有所增加; 此外, Ag 3d 谱图中位于 368.02 eV 的 Ag 3d_{5/2} 和 374.02 eV 的 Ag 3d_{3/2} 位置未发生变化 (图 6(d)), 说明 Ag 的价态没有变化。O 1s 谱图 (图 6(e)) 表明 OER 反应后, 表面氧缺陷 (O2) 的浓度由反应前的 23.3% 增加到 29.0%。以上结果表明, 7.5AMO 在发生长时间 OER 后, 表面不可避免地发生了部分重构, 但其晶体结构未发生显著变化。结合本文的电化

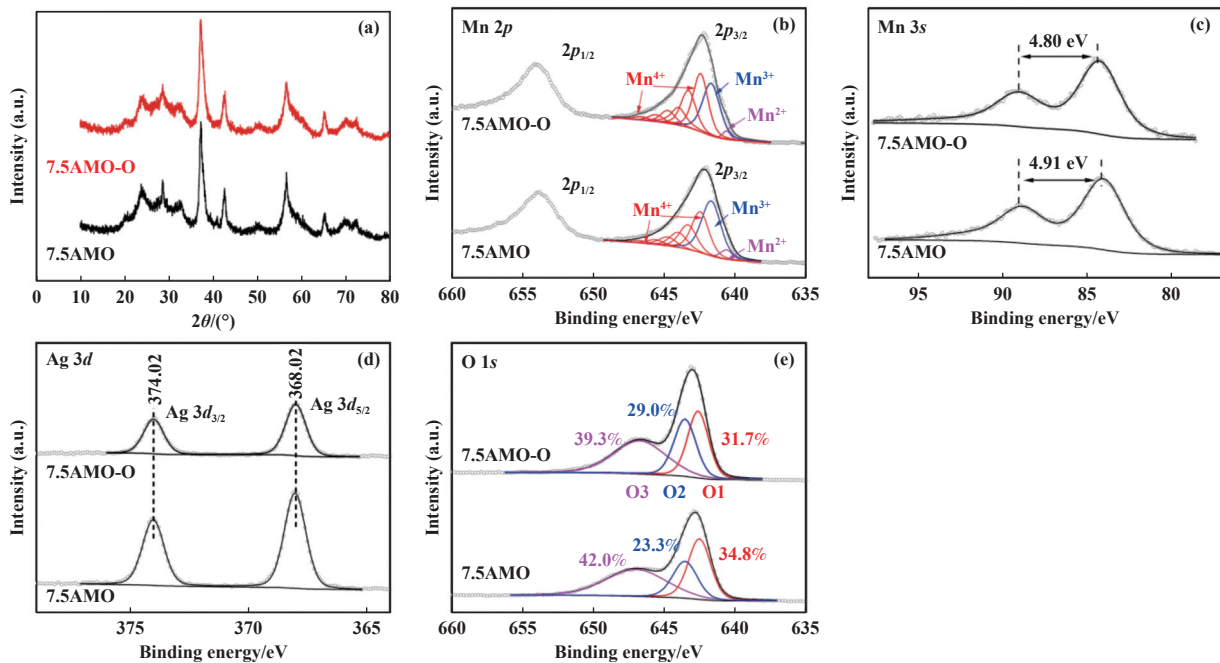


图 6 7.5AMO-O 和 7.5AMO 的 (a) XRD 谱图以及 (b) Mn 2p, (c) Mn 3s, (d) Ag 3d 和 (e) O 1s 的高分辨 XPS 谱图

Fig.6 (a) XRD patterns, the high-resolution XPS spectra for (b) Mn 2p, (c) Mn 3s, (d) Ag 3d and (e) O 1s of 7.5AMO-O and 7.5AMO

学实验结果和物理表征结果, 我们推测 Ag 的掺杂对 MnO₂ 酸性 OER 的稳定性提升的原因可能是, Ag 的掺杂提高了 MnO₂ 中作为活性位点的 Mn³⁺ 的比例, 并且在酸性 OER 的四电子-四质子转移过程中维持了 Mn³⁺ 的相对稳定。Ag 的掺杂降低了反应中的电荷转移电阻, 加快了反应动力学, 提高了其催化酸性 OER 的活性, 表现为催化 OER 产生相同的电流密度时所需要的电压更小, 因此在相对较小的电压下发生结构破坏的概率会大大降低。

3 结论

我们采用热分解法原位制备了 Ag 掺杂的 γ -MnO₂, 在此催化剂实现了高效酸性电催化析氧

反应。研究表明, Ag 的掺杂优化了 MnO₂ 的电子结构、提升其电荷转移能力, 因此 AMO 电极展现了远优于 MO 的析氧反应活性和稳定性。最优的 7.5AMO 电极在 1.0 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液中获得 10 和 100 mA·cm⁻² 的电流密度的过电位仅为 398 和 498 mV, 比 MO 电极分别降低了 28 和 70 mV; 在 100 mA·cm⁻² 的大电流密度下, 7.5AMO 可稳定运行 500 h 以上, 甚至在高达 500 mA·cm⁻² 的电流密度下该催化剂也可稳定运行 50 h 以上, 是目前在大电流密度工作条件下最稳定的非贵金属酸性析氧电催化剂之一。该工作为进一步优化 Mn 基非贵金属电催化剂进行高效、稳定的酸性析氧反应提供了一种新的策略。

参考文献:

- [1] Zhang Y, Zhu X, Zhang G, *et al.* Rational catalyst design for oxygen evolution under acidic conditions: Strategies toward enhanced electrocatalytic performance[J]. *J Mater Chem A*, 2021, **9**: 5890–5914.
- [2] An X, Yao T, Zhang P, *et al.* Accelerating the alkaline water oxidation on Ni-based electrode through adjusting the decoupled OH^-/e^- transfer during surface Ni reconstruction[J]. *ACS Appl Energ Mater*, 2023, **6**: 6572–6579.
- [3] Seitz L C, Dickens C F, Nishio K, *et al.* A highly active and stable $\text{IrO}_x/\text{SrIrO}_3$ catalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Science*, 2016, **353**: 1011–1014.
- [4] Zhu W, Yao F, Cheng K, *et al.* Direct dioxygen radical coupling driven by octahedral ruthenium-oxygen-cobalt collaborative coordination for acidic oxygen evolution reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, **145**: 17995–18006.
- [5] Rong C, Dastafkan K, Wang Y, *et al.* Breaking the activity and stability bottlenecks of electrocatalysts for oxygen evolution reactions in acids[J]. *Adv Mater*, 2023, **35**: 2211884.
- [6] Kong S, Li A, Long J, *et al.* Acid-stable manganese oxides for proton exchange membrane water electrolysis[J]. *Nat Catal*, 2024, **7**: 252–261.
- [7] Wang L, Su H, Zhang Z, *et al.* Co-Co dinuclear active sites dispersed on zirconium-doped heterostructured $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co}_3\text{O}_4$ for high-current-density and durable acidic oxygen evolution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, **62**: e202314185.
- [8] Li A, Kong S, Guo C, *et al.* Enhancing the stability of cobalt spinel oxide towards sustainable oxygen evolution in acid[J]. *Nat Catal*, 2022, **5**: 109–118.
- [9] Xu Z, Ma W, Long G, *et al.* Sandwich-like $\text{MnO}_x/\text{MnN}_{0.84}/\text{Mn}$ electrode toward improved electrocatalytic oxygen evolution in acidic media[J]. *ACS Appl Eng Mater*, 2024, **2**: 628–637.
- [10] Huang J, Sheng H, Ross R D, *et al.* Modifying redox properties and local bonding of Co_3O_4 by CeO_2 enhances oxygen evolution catalysis in acid[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**: 3036.
- [11] Li A, Ooka H, Bonnet N, *et al.* Stable potential windows for long-term electrocatalysis by manganese oxides under acidic conditions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, **58**: 5054–5058.
- [12] Huynh M, Shi C, Billinge S J, *et al.* Nature of activated manganese oxide for oxygen evolution[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**: 14887–904.
- [13] Frydendal R, Paoli E A, Chorkendorff I, *et al.* Toward an active and stable catalyst for oxygen evolution in acidic media: Ti-stabilized MnO_2 [J]. *Adv Energy Mater*, 2015, **5**: 1500991.
- [14] Zhou L, Shinde A, Montoya J H, *et al.* Rutile alloys in the Mn-Sb-O system stabilize Mn^{3+} to enable oxygen evolution in strong acid[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**: 10938–10948.
- [15] Ghadge S D, Velikokhatnyi O I, Datta M K, *et al.* Computational and experimental study of fluorine doped $(\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_2$ nanorod electrocatalysts for acid-mediated oxygen evolution reaction[J]. *ACS Appl Energ Mater*, 2020, **3**: 541–557.
- [16] Zand Z, Mohammadi M R, Sologubenko A S, *et al.* Oxygen evolution reaction by silicate-stabilized manganese oxide[J]. *ACS Appl Energ Mater*, 2023, **6**: 1702–1713.
- [17] Huynh M, Ozel T, Liu C, *et al.* Design of template-stabilized active and earth-abundant oxygen evolution catalysts in acid[J]. *Chem Sci*, 2017, **8**: 4779–4794.
- [18] Yang R, Guo Z, Cai L, *et al.* Investigation into the phase-activity relationship of MnO_2 nanomaterials toward ozone-assisted catalytic oxidation of toluene[J]. *Small*, 2021, **17**: 2103052.
- [19] Wang D, Wang L, Liang G, *et al.* A superior $\delta\text{-MnO}_2$ cathode and a self-healing $\text{Zn-}\delta\text{-MnO}_2$ battery[J]. *ACS Nano*, 2019, **13**: 10643–10652.
- [20] Hayashi E, Yamaguchi Y, Kamata K, *et al.* Effect of MnO_2 crystal structure on aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141**: 890–900.
- [21] Dai L, Nie X, Sun Q, *et al.* One-step synthesis of hollow urchin-like $\text{Ag}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ for long-life Li- O_2 battery[J]. *J Alloys Compd*, 2022, **892**: 162137.
- [22] Zhang G Q, Hendrickson M, Plichta E J, *et al.* Preparation, characterization and electrochemical catalytic properties of hollandite $\text{Ag}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ for Li-air batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2012, **159**: A310.
- [23] Shi X, Zhou C, Yang F, *et al.* Spontaneous interface layer engineering of $\text{Ag}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ cathode via anodic oxidation strategy toward high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, **9**: 1063–1072.
- [24] Allen G C, Harris S J, Jutson J A, *et al.* A study of a number of mixed transition-metal oxide spinels using X-ray photoelectron-spectroscopy[J]. *Appl Surf Sci*, 1989, **37**: 111–134.
- [25] Doubaji S, Philippe B, Saadouni I, *et al.* Passivation

- layer and cathodic redox reactions in sodium - ion batteries probed by HAXPES[J]. *ChemSusChem*, 2016, **9**: 97–108.
- [26] Takashima T, Hashimoto K, Nakamura R. Mechanisms of pH-dependent activity for water oxidation to molecular oxygen by MnO₂ electrocatalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**: 1519–1527.
- [27] Zhang B, Chen H, Daniel Q, *et al.* Defective and “c-disordered” hortensia-like layered MnO_x as an efficient electrocatalyst for water oxidation at neutral pH[J]. *ACS Catal*, 2017, **7**: 6311–6322.
- [28] Aspromonte S G, Mizrahi M D, Schneeberger F A, *et al.* Study of the nature and location of silver in Ag-exchanged mordenite catalysts. Characterization by spectroscopic techniques[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**: 25433–25442.
- [29] Kaspar T C, Droubay T, Chambers S A, *et al.* Spectroscopic evidence for Ag(III) in highly oxidized silver films by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 21562–21571.
- [30] Miao S, Wang Y, Ma D, *et al.* Effect of Ag⁺ cations on nonoxidative activation of methane to C2-hydrocarbons[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 17866–17871.
- [31] Waterhouse G I N, Bowmaker G A, Metson J B. Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone[J]. *Appl Surf Sci*, 2001, **183**: 191–204.
- [32] Ferrara A M, Carapeto A P, Botelho do Rego A M. X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited[J]. *Vacuum*, 2012, **86**: 1988–1991.
- [33] Cong Y, Tang Q, Wang X, *et al.* Silver-intermediated perovskite La_{0.9}FeO_{3- δ} toward high-performance cathode catalysts for nonaqueous lithium-oxygen batteries[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**: 11743–11752.
- [34] Xia D, Xu W, Wang Y, *et al.* Enhanced performance and conversion pathway for catalytic ozonation of methyl mercaptan on single-atom Ag deposited three-dimensional ordered mesoporous MnO₂[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, **52**: 13399–13409.
- [35] Li J, Shu C, Hu A, *et al.* Tuning oxygen non-stoichiometric surface *via* defect engineering to promote the catalysis activity of Co₃O₄ in Li-O₂ batteries[J]. *Chem Eng J*, 2020, **381**: 122678.

Silver-doped γ -MnO₂ for Oxygen Evolution Reaction in Acidic Media

XU Zhi-qiang^{1,2}, SUN Yi-meng^{1,2}, WANG Xiao-mei¹, LIU Bo^{1,2}, ZONG Xu^{1*}

(1. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Water electrolysis with a proton exchange membrane (PEM) is an important technology for hydrogen production. The development of non-precious metal-based electrocatalysts that catalyze the oxygen evolution reaction efficiently and stably in acidic media is of great importance, but remains a major challenge. In this work, Ag is doped into γ -MnO₂ (MO) to develop an Ag-MnO₂ (AMO) electrocatalyst that enables a highly efficient acidic oxygen evolution reaction. We find that Ag doping optimizes the electronic structure of MO and improves its charge transfer ability. Therefore, AMO electrodes show much better oxygen evolution activity than MO electrodes. The optimized 7.5AMO electrode delivers current densities of 10 mA·cm⁻² at overpotentials of 398 mV in a 1.0 mol·L⁻¹ sulfuric acid solution, which is 28 mV less than the MO electrode. In addition, Ag doping significantly improves the stability of the MO for the acidic oxygen evolution reaction. At a high current density of 100 mA·cm⁻², the 7.5AMO electrode maintains a stable potential for more than 500 h. Even more impressively, it remains stable for more than 50 h at a current density of 500 mA·cm⁻². As far as we know, this is one of the most stable non-precious metal-based electrocatalysts for the acidic oxygen evolution reaction at high current densities.

Key words: electrolytic water splitting; oxygen evolution reaction; γ -MnO₂; silver-doping; non-precious metal