文章编号: 1000-324X(2017)05-0535-08 **DOI:** 10.15541/jim20160437

纤维状多孔钙锰氧化物制备及其氧还原反应电催化活性

曹朝霞, 丁延敏, 王志超, 毛新欣, 尹艳红, 杨书廷

(1. 河南师范大学 化学化工学院, 新乡 453007; 2. 河南省电池研究院 新乡 453000)

摘 要: 首次以海藻酸钙纤维为载体制得层状–钙钛矿结构的 Ca_2MnO_4 钙锰氧化物(Ca-Mn-O), 并以尖晶石结构的 $CaMn_3O_6$ 为对比样, 测试了样品作为电化学氧还原催化剂(ORR)的性能。通过 XRD、FE-SEM、TEM 和 BET 对材料进行表征, 结果表明该层状-钙钛矿结构的氧化物具有内部相互交联的多孔网状结构和大的比表面积。电催化测试结果表明: Ca_2MnO_4 氧化物具有明显的催化活性, 高的极限扩散电流密度、接近四电子氧化还原以及在碱性溶液中较低产率的过氧化氢, 说明这种廉价而丰富的 ORR 催化剂具有潜在的应用前景。Ca-Mn-O 氧化物的催化活性(初始还原电位、极限电流密度以及电子转移数)很大程度依赖于表面 Mn 的氧化态和晶体结构。此外, 大的比表面积和多孔网状结构, 增多了氧还原反应的电催化活性位; 高的氧空位浓度有利于氧还原反应的进行; 合适的晶体结构具有开放的空间, 有利于氧的吸附。

关 键 词: 海藻酸钙纤维; 非贵金属催化剂; Ca_2MnO_4 氧还原; 燃料电池

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A

Porous Calcium Manganese Oxide: Preparation and Electrocatalytic Activity of Oxygen Reduction Reaction

CAO Zhao-Xia, DING Yan-Min, WANG Zhi-Chao, MAO Xin-Xin, YIN Yan-Hong, YANG Shu-Ting

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 2. Henan Battery Research Institute, Xinxiang 453000, China)

Abstract: Calcium-manganese oxides (Ca-Mn-O) of layer-pervoskite Ca_2MnO_4 was firstly prepared by using calcium alginate fiber as supporter and then investigated as electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR), compared with post-spinel $CaMn_3O_6$. The results of XRD, FE-SEM, TEM and BET displayed the as-synthesized layer-pervoskite Ca_2MnO_4 displayed interconnected porous network structure and high special surface area. The catalyst demonstrates significant electrocatalytic activity towards ORR: a high limit current density, near an apparent quasi four electron oxygen reduction, and low yield of peroxide species in alkaline solutions, which suggestes the potential application of Ca_2MnO_4 as cheap and abundant ORR catalysts. The catalytic activities of Ca-Mn-O oxides (onset potential, limiting current density and transferred electron number) depend strongly on the surface Mn oxidation state and the crystallographic structures. In addition, high specific surface area and porous network structure increase electrocatalytic activity sites of ORR, high concentration of oxygen vacancies favor process of ORR, appropriate crystallographic structures with open tunnels, facilitating oxygen chemisorption.

收稿日期: 2016-07-22; **收到修改稿日期:** 2016-09-30

基金项目: 河南省科技攻关项目(152102210080); 河南省教育厅科学技术研究重点项目(12B480002); 河南省科技攻关计划(国际科技合作)(162102410047)

Scientific and Technologies Research Program of Henan Province (152102210080); Key Research Program of Scientific and Technologies of Henan Provincial Department of Education (12B480002); Science and technology project of Henan Province (International Cooperation in Science and Technology) (162102410047)

作者简介: 曹朝霞(1979–), 女, 博士, 副教授. E-mail: zxcao@foxmail.com

通讯作者: 杨书廷, 教授. E-mail: shutingyang@foxmail.com

Key words: calcium alginate fibre; non-noble metal catalysts; Ca_2MnO_4 oxygen reduction; fuel cell

随着传统化石燃料的过渡消耗和对生活环境的严重污染, 人们对清洁能源的需求不断提高。燃料电池以其高功率密度、高能量转换效率、室温快速启动和零污染等优点, 成为最具有前途的绿色能源之一[1-3]。目前, 燃料电池主要以价格高昂、资源稀少的铂及其合金化合物等作为氧还原反应(ORR)的催化剂, 这严重制约了在实际中的应用[4-6]。因此, 需要寻找廉价的高催化活性的非铂催化剂。

近些年, 各种过渡金属氧化物已在电化学氧催化方面得到广泛研究, 发现氧化物自身的 ORR 活性与σ-反键轨道的占用以及表面过渡金属原子共价状态密切相关[7]。锰基氧化物具有价格低廉、储量丰富和可变价态(Mn^{2+}、Mn^{3+}、Mn^{4+}、Mn^{6+}和 Mn^{7+})等特点, 可以形成多种结构的氧化物及复合氧化物(钙钛矿, 尖晶石类等), 并且展示出较好的 ORR 活性而成为研究热点[8-13]。对于锰氧化物来说, 大多数催化剂中 Mn 的平均价态在 Mn(III)-Mn(IV), 该类混合价态的锰氧化物提供了催化剂表面与反应物或生成物之间的强结合能力。不同于贵金属催化剂, 过渡金属氧化物的 ORR 催化是通过表面氧化还原伴随着电子转移至氧, 锰氧化物的多价和高价态有利于氧的活化, 得到更好地 ORR 动力学[14]。有报道发现高价态的 Mn 具有较高的 ORR 活性, 原位 XANES 结果也表明, Mn (IV)含量高的 MnO_x 材料展现出更好地催化性能[15]。

近期研究表明, 将钙掺入锰氧化物可以较大程度地改善它们的水氧化活性和作为钠空气电池正极材料的性能[16]。应该注意的是, Ca 对 Ca-Mn-O 氧化物的 ORR 电催化过程也有重要的作用, 可以影响表面氧的吸附、活化和还原。由于氧化物晶格中氧的协调性, 钙离子与高价锰的结合提高了晶体的化学和结构稳定性。Han 等[17]使用固相烧结法制备了不同晶型的氧化物, 同时报道了钙钛矿结构的 $CaMnO_3$、层状结构的 $Ca_2Mn_3O_8$ 和后尖晶石型 $CaMn_2O_4$、$CaMn_3O_6$ 作为 ORR 反应的催化剂具有较好的活性, 但层状–钙钛矿结构的 Ca_2MnO_4 氧化物作为 ORR 反应催化剂的相关研究却尚未见报道。

本工作采用海藻酸钙纤维为载体, 利用离子交换法使锰离子置换部分钙离子, 采用水热法原位制备钙锰纤维前驱体, 经过煅烧得到内部交联的多孔状 Ca_2MnO_4 氧化物, 并以 $CaMn_3O_6$ 作为对比样, 研究了该材料的物理性能, 利用旋转环盘电极对其 ORR 催化性能进行评估。

1 实验方法

1.1 Ca-Mn-O 氧化物的制备

(1) 称取 6.7 g 的醋酸锰加入 100 mL 的蒸馏水中, 搅拌至溶解, 然后加入 1.5 g 的海藻酸钙纤维, 继续搅拌 24 h。超声 30 min 之后, 对其进行抽滤, 用 500 mL 的蒸馏水洗涤。经过多次抽滤、洗涤后, 将纤维放进 80℃的鼓风干燥箱中进行干燥, 待用。

(2) 分别称取 0.052 g 和 1.488 g 醋酸锰, 溶解在含有 50 mL 蒸馏水的烧杯中, 随后将 0.5 g 处理过的海藻酸钙纤维加入上述溶液中, 搅拌 10 min 后, 将上述混合物转移至 100 mL 的反应釜, 设置反应温度为 120℃, 保温时间为 6 h。反应结束待自然冷却后, 对样品进行抽滤, 并用定量的蒸馏水洗涤, 在 80℃条件下烘干。

(3) 将水热反应产物在 750℃、空气气氛下、保温 2 h 进行煅烧, 最后得到 Ca-Mn-O 产物, 根据醋酸锰用量多少 (0.052 g 和 1.488 g), 分别命名为 CMO-1 和 CMO-2。

1.2 Ca-Mn-O 氧化物的表征

使用 D8 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 公司)分析样品的晶体结构, 靶源为 Cu Kα 射线(λ= 0.1504 nm), 工作电流及电压分别为 20 mA 和 40 kV, 扫描范围为 10°~80°。采用场发射扫描电镜(FE-SEM; SU8010)、能量色散谱仪(EDS)和日本 JEOL JEM-2100 型电子显微镜进行形貌观察、元素分布分析和微观结构观察。由美国 Thermo 生产的 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪分析表面元素组成, 以 C1s(284.6 eV)为参考线。采用物理吸附分析仪 Tristar II 3020 对所制备的样品进行比表面积和孔径分布分析。

1.3 电催化性能测试

电极制备: 称取 3 mg 催化剂和 7 mg 乙炔黑, 研磨均匀。加入 700 μL 异丙醇和 190 μL Nafion 溶液, 将混合物超声分散 30 min, 得到均匀分散的悬浊液。移取 8.75 μL 催化剂悬浊液涂在盘电极的表面, 空气中干燥后作为工作电极。

循环伏安扫描(CV)分析法: 采用常规的三电极电解池进行电化学性能测试, 其中以铂丝为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 0.1 mol/L KOH 为电解液, 向电解池中通氮气(氧气)至饱和, 并在实验过程中持续通氮气(氧气)以保持溶液上方的气氛。利用恒电

流电化学工作站和旋转环盘电极进行测量。参比电极 Ag/AgCl 与可逆氢电极 (RHE) 之间的电位按 E (RHE) = E (Ag/AgCl) + 0.982 V (0.1 mol/L KOH, 25℃) 进行换算[18]。

碱性体系中的催化氧还原测试: 通常采用旋转环盘电极技术测试催化 ORR 活性, 测试过程中, 保持氧气进气管在溶液液面以下电极水平面以上的位置鼓气, 从开路电势向负电势方向循环伏安扫描, 测试温度为 25℃。

2　结果与讨论

2.1　结构与形貌

2.1.1　XRD、比表面积及孔径分布表征

图 1(a)是 Ca-Mn-O 氧化物材料的 XRD 图谱。对比标准卡片之后, 发现样品 CMO-1 与 Ca_2MnO_4 (JCPDS 24-1194)的标准 XRD 图谱相匹配。对比样 CMO-2 的 XRD 图谱与标准 $CaMn_3O_6$(JCPDS 31-0285)的衍射峰相匹配。并且, 两种材料都具有较强的衍射峰, 表明它们都有良好的结晶性。

高温煅烧可以使海藻酸纤维发生热裂解, 产物脱酸释放 CO_2 和 CO, 有利于形成多孔的网状结构, 从而提高氧化物的比表面积。图 1(b)给出了样品的等温吸脱附曲线, 从图中可以看出, 该类吸脱附曲线属于Ⅳ类型, 内插图是由 BJH 方法计算出的孔径分布曲线, 这两条曲线具有相似的特征, 从中可以看出一部分小孔的孔径位于 30~40 nm, 而大部分孔径主要集中在 100~110 nm。样品 CMO-1 具有更大的比表面积和孔体积(21.6 *vs* 8.15 m^2/g, 0.179 m^3/g *vs* 0.051 m^3/g)。这种方法制得的 Ca-Mn-O 氧化物多孔结构大大增加了催化剂的比表面积, 进而可以增强它们对氧还原反应的电催化活性。

2.1.2　FE-SEM 和 EDS 表征

图 2 是海藻酸钙纤维的扫描电镜照片, 从图中可以看出纤维的表面光滑。经过煅烧, 各样品保持了纤维原有的形态, 如图 3(a)(CMO-1)和 3c (CMO-2)所示。图 3(b)表明 CMO-1 的纤维状截面出现一些片状、相互交联的多孔状结构, 并含有较多的大孔; 内插图中可以看到表面有均匀的颗粒状, 直径为 20~40 nm, 且伴随着大量的小孔, 这种多孔结构增多了反应位点, 有利于氧气的扩散和电解液的浸润, 从而提高了反应速率。从图 3(d)中明显看出, CMO-2 的表面颗粒物变大、团聚现象严重, 这是由于锰盐浓度增加以及奥斯特瓦尔德熟化机理使其发生了团聚现象[19]。选取 CMO-1 样品做选区元素分析, 如图 3(e)所示, 可以看出样品是由 Mn、Ca 和 O 三种元素组成, 图 3f 中则分别以绿色、黄色、红色表示了 Mn、Ca 和 O 元素, 从中能清晰地看到这些元素分布均匀。

2.1.3　TEM 表征

图 4 是 Ca-Mn-O 氧化物的 TEM 和 HRTEM 照片。从图 4(a)和 4(d)可以看出两种材料均呈内部相互交联的多孔网状结构, 从对应的放大图 4(b)可以发现, CMO-1 颗粒约为~30 nm, 颗粒间还有堆积的孔。晶格条纹间距 0.62 nm 和 0.28 nm 分别对应于 Ca_2MnO_4 的(002) 和 (103) 晶面(图 4(c))。CMO-2 的晶粒明显增大, 约在 50~100 nm, 并伴随有分布不均匀的现象(图 4(e)), 其晶格条纹间距 0.27 nm 和 0.57 nm 分别对应于 $CaMn_3O_6$ 的特征晶面(图 4(f))。这与 XRD 测试结果是一致的。

2.1.4　XPS 表征

过渡金属氧化物的 ORR 电催化反应机理, 包括催化剂表面的氧气吸附、解离和还原, 这与过渡金属的氧化还原反应是密切相关的。因此, 合理的化学成分、元素价态、晶体结构和表面状态是决定催化活性的重要因素。实验通过 X 射线光电子能谱(XPS)对氧化物的表面元素价态进行了分析, 结果如图 5 所示, 两者的全谱图中都有 Mn(2s, 2p, 3s 和

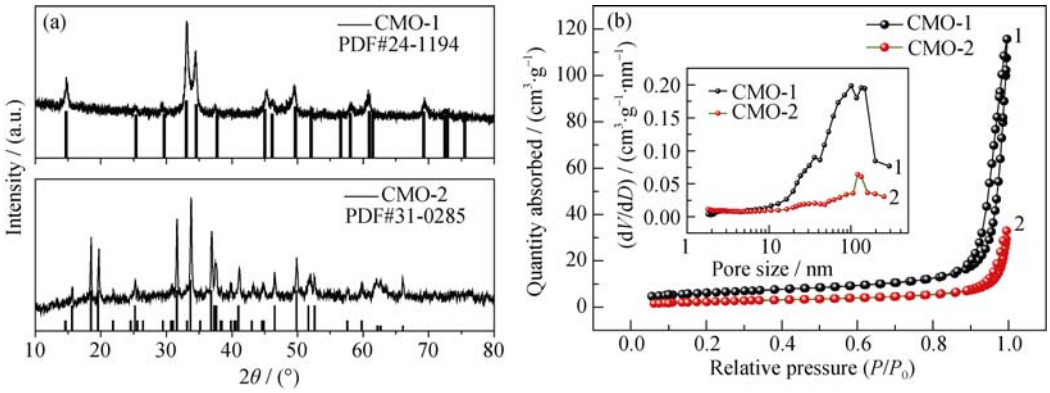

图 1　Ca-Mn-O 材料的 XRD 图谱(a), 等温吸脱附曲线和孔径分布图(b)

Fig. 1　XRD patterns (a), adsorption-desorption isothermal and inset of pore size distribution curves (b) of Ca-Mn-O samples

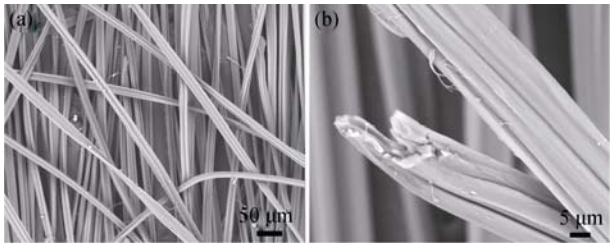

图 2 海藻酸钙纤维的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of calcium alginate fibre

3p), O(1s, KLL)和 Ca(2s, 2p)的特征峰，说明材料都由 Mn、O 和 Ca 三种元素组成。

O 1s 的光电子能谱在约 529 和 531 eV 分别对应于 M–O(晶格氧)和 O–O 键(表面吸附氧)。表面吸附氧有利于 ORR 催化性能，这与氧空位紧密联系。氧空位随着 Ca 含量的增加而增多，所以吸附氧含量也随之增加。从图 5 还可以明显看出 Ca_2MnO_4 中表面吸附氧与晶格氧的峰值强度比相对较大，较多的表面吸附氧有利于 ORR 催化活性[20-21]。根据文献[17]报道，由于 Mn 2p 特征峰的元素内层电子的结合能差异太小，很难推断锰的价态；可采用 Mn3s 峰的两个分裂峰位置的差值来评估锰的价态。样品 CMO-1 的 Mn3s 分裂峰位置差值(ΔE_b=5.13 eV)小于样品 CMO-2 的 Mn3s 分裂峰位置差值(ΔE_b=5.34 eV)，表明样品 CMO-1 的表面锰平均价态高于样品 CMO-2。

2.2 电化学性能测试

2.2.1 Ca-Mn-O 催化剂线性扫描伏安曲线

为了考察样品对氧的催化性能，对样品进行了循环伏安测试(图 6)。首先向电解质溶液中通入氮气进行除氧操作，测试样品修饰电极的伏安曲线，然后再向溶液中通入氧气至饱和，再进行测试。从图 6 中可以看到，电解质溶液在无氧情况下，循环伏安曲线没有任何特征峰出现；通入氧气后，在 0.5 V 处出现了明显的氧还原峰，说明制备的两种 Ca-Mn-O 氧化物对氧还原有一定的催化活性。

2.2.2 Ca-Mn-O 催化 ORR 的动力学性质

图 7 是使用旋转环盘电极(RRDE)对两种材料进行 ORR 催化性能测试的结果。图 7(a)是在转速为

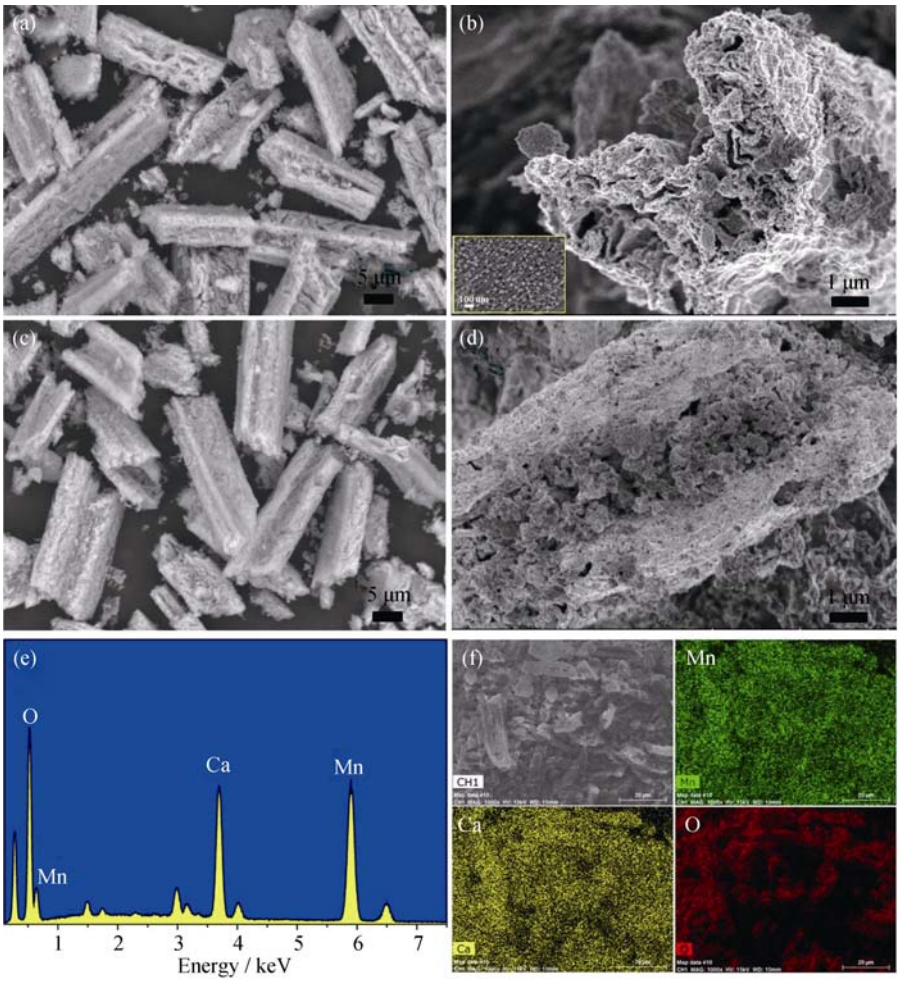

图 3 CMO-1(a, b)和 CMO-2(c, d)样品的 FE-SEM 图片; CMO-1(e, f)的 EDS 分析结果
Fig. 3 FE-SEM images of CMO-1 (a, b) and CMO-2 (c, d); EDS results of CMO-1 (e, f)

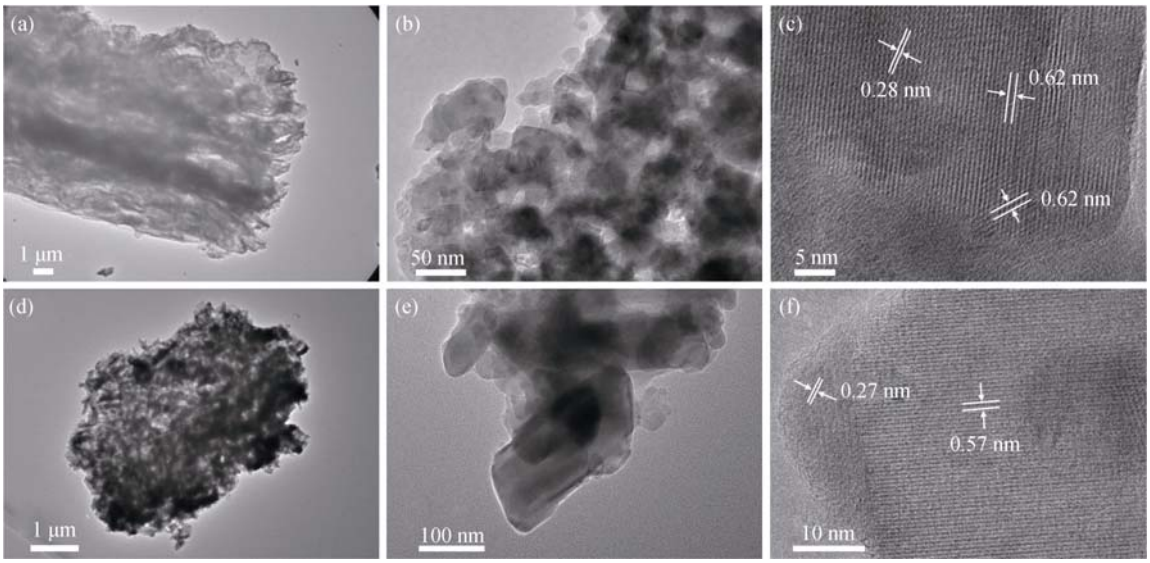

图 4　CMO-1(a~c)和 CMO-2(d~f)的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig. 4　TEM and HRTEM images of CMO-1(a-c) and CMO-2 (d-f)

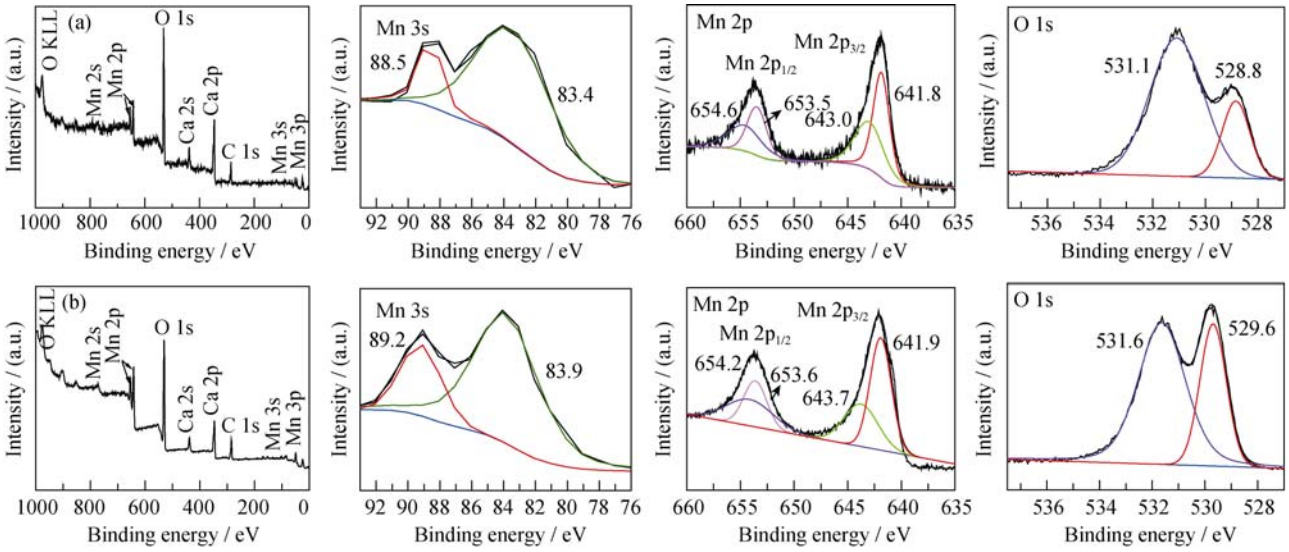

图 5　Ca-Mn-O 材料的 XPS 图谱

Fig. 5　XPS spectra of Ca-Mn-O samples

(a) CMO-1; (b) CMO-2

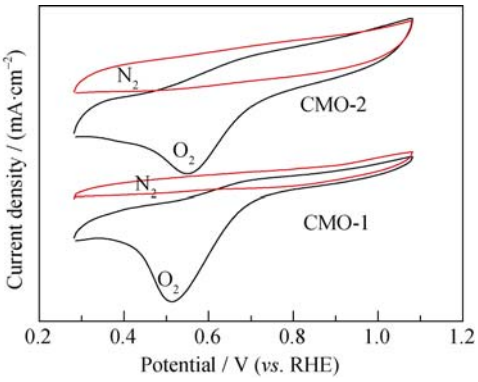

图 6 在氮气饱和 KOH 中 Ca-Mn-O 材料的的循环伏安曲线

Fig. 6　CV curves of Ca-Mn-O samples in N_2-saturated 0.1 mol/L KOH

1600 r/min, 电位扫速为 10 mV/s 条件下, 两种催化剂的电化学还原反应极化曲线。图 7(b)为过氧化氢产率和反应的电子转移数, 它是通过下面等式进行计算得到的:

$$HO_2^-(\%) = 100\frac{2I_r/N}{I_d + (I_r/N)} \quad n = 4\frac{I_d}{I_d + (I_r/N)}$$

其中 N 代表 RRDE 中的电流收集常数, I_d 和 I_r 分别为旋转圆盘电极的盘电流密度和环电流密度。图 7(a)表明 CMO-1 具有高的极限扩散电流密度, 与 CMO-2 相当的初始电位和半波电位; 从图 7(b)可知, 在 0.5 到 0.7 V 之间, 催化剂 CMO-1 表现出准四电子过程和较低的过氧化氢产率, 详细的计算结果如表 1

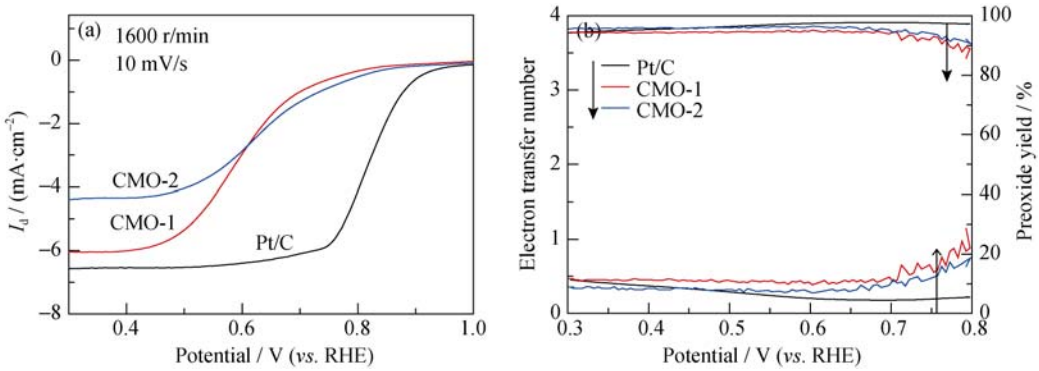

图 7 Ca-Mn-O 材料和 Pt/C 的线性扫描伏安图(a), H_2O_2 产率和电子转移数(b)

Fig. 7 LSVs of Ca-Mn-O samples and Pt/C (a), percentage of peroxide and electron transfer number at different potentials (b)

表 1 Ca-Mn-O 材料的电化学测试结果

Table 1 Summary of electrochemical results for the Ca-Mn-O series

Material	Crystallographic structures	E_{onset}/V	E_{half}/V	n	HO_2/%	I_s/(mA·cm^{-2})(0.3 V)
CMO-1	Ca_2MnO_4	0.81	0.66	3.78	12-18	-6.03
CMO-2	$CaMn_3O_6$	0.86	0.68	3.84	9-15	-4.41
Pt/C	–	0.93	0.86	3.87	5-11	-6.38

所列。CMO-1 的初始电位和半波电位分别为 0.81 V 和 0.66 V, 电子转移数为 3.78, 极限电流密度能够达到–6.03 mA/cm^2@0.3 V, 说明相对于 Pt/C 和 $CaMn_3O_6$ 而言, 催化剂 Ca_2MnO_4 表现出准四电子过程及与 $CaMn_3O_6$ 相当的电催化活性。此外, CMO-1 与 CMO-2 的电催化活性的差异可能与比表面积、Mn 的平均表面价态和晶体结构有关[15, 17]。其中 CMO-1 表现出较大的极限扩散电流密度, 可能是由于该复合物的多孔网状结构和表面均匀小颗粒, 使其具有更大的比表面积和更丰富的孔结构, 进而增多了氧还原反应的电催化活性位。并且, CMO-1 的表面吸附氧与晶格氧的峰值强度比大于 CMO-2 中对应的值, 即具有更高的氧空位浓度, 而高的氧空位浓度有利于氧还原反应的进行。此外, 虽然 CMO-1 中 Mn 的平均表面价态高于 CMO-2, 对催化活性有利, 但 CMO-1 层状-钙钛矿结构中堆积密集的边角共享 MnO_6 八面体结构不利于氧的吸附; 而 CMO-2 的尖晶石结构中, 由于存在三分之一的 Ca 空位, 提供了开放的空间, 使氧更容易进入, 有利于 O–O 的分裂。这可能是 CMO-2 具有稍高的反应初始电位和半波电位的主要原因。

进一步研究催化剂在不同电极转速下的线性扫描伏安曲线, 从图 8 中看出, 在低电位时, 极限电流密度随着转速的增大而变大, 且样品 CMO-1 比 CMO-2 具有更大的极限扩散电流密度。在 0.66 V (CMO-1)和 0.73 V (CMO-2)以上, 氧还原反应被电荷传递过程控制, 故电流密度不会随旋转环盘电极

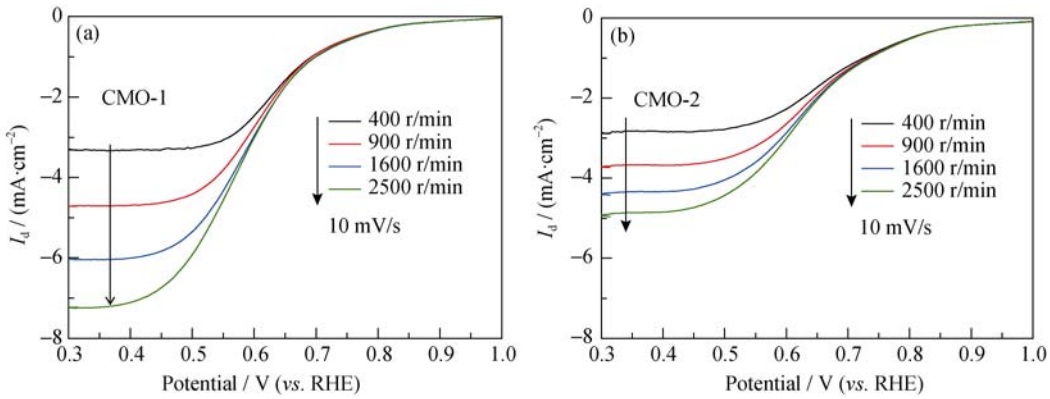

图 8 Ca-Mn-O 材料在不同转速下的线性扫描伏安图

Fig. 8 LSVs of Ca-Mn-O samples at various rotation rates

转速而变化; 接下来 0.66~0.56 V(CMO-1)和 0.73~0.53 V (CMO-2) 时, 以电荷传递-扩散混合过程为主; 之后更低电位为扩散过程。

2.2.3　催化剂稳定性

采用计时电流法进一步对催化剂的性能进行研究。如图 9 所示, 在固定电位为 0.68 V 下进行了 10000 s 的计时电流测试, 在前 5 min 内电流密度连续减小, 最后 CMO-1 和 CMO-2 的氧还原反应电流保持率分别在 95.6 %和 95.5 %。快速的衰减是由于没有足够的气流, 以及长时间的反应使电极表面的催化剂剥离。而 Pt/C 的衰减与 Pt 纳米颗粒的团聚和碳基体的溶解有关[12]。综合所述, 层状-钙钛矿结构的样品 CMO-1 对氧还原反应具有较高稳定性。

3　结论

选用廉价、资源丰富的海藻酸钙纤维为载体, 经过与锰源水热处理制备了海藻纤维/锰盐复合前驱体, 空气煅烧处理得到内部交联多孔的 Ca_2MnO_4 产物, 并对其进行了 ORR 电催化测试。电化学性能测试结果显示层状–钙钛矿结构的 Ca_2MnO_4 表现出较高的催化活性和极限扩散电流密度, 电子转移数与标准的 Pt/C 性能相当。此外, Ca_2MnO_4 与对比样 $CaMn_3O_6$ 催化活性的差异与比表面积、锰的表面价态和晶体结构有关。大的比表面积和丰富的孔结构, 增多了氧还原反应的电催化活性位; 高的氧空位浓度有利于氧还原反应的进行; 合适的晶体结构具有开放的空间, 有利于氧的吸附。这些因素共同决定了 Ca-Mn-O 氧化物具有较好的 ORR 电催化性能。

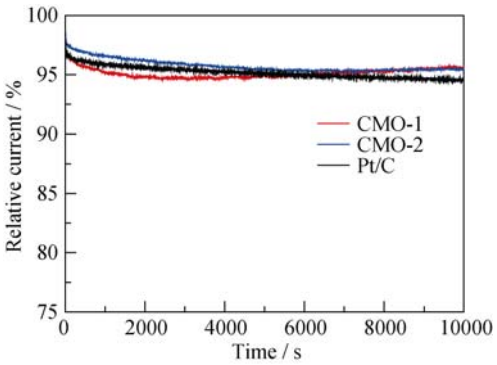

图 9　Ca-Mn-O 材料和 Pt/C 催化剂上氧还原的计时电流曲线

Fig. 9　Chronoamperometric curves of Ca-Mn-O samples and Pt/C

参考文献:

[1] STEELE BRIAN-C H, HEINZEL ANGELIKA. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 2001, **414(6861):** 345–352.

[2] RALPH T R, HOGARTH M P. Catalysis for low temperature fuel cells. *Platinum Metals Review*, 2002, **46(1):** 3–14.

[3] MALAVASI LORENZO, FISHER CRAIG-A J, ISLAM M-SAIFUL. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. *Chemical Society Reviews*, 2010, **39(5):** 4370–4387.

[4] GASTEIGER HUBET-A, KOCHA SHYAM-S, SOMPALLI BHASKAR, *et al.* Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B Environmental*, 2005, **56(1/2):** 9–35.

[5] BING YONG-HONG, LIU HAN-SAN, ZHANG LEI, *et al.* Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Cheminform*, 2010, **39:** 2184–2202.

[6] YANCEY DAVID-F, ZHANG LIANG, CROOKS RICHARD-M, *et al*. Au@Pt dendrimer encapsulated nanoparticles as model electrocatalysts for comparison of experiment and theory. *Chemical Science*, 2012, **3(4):** 1033–1040.

[7] SUNTIVICH J, GASTEIGER H-A, YABUUCHI N, *et al.* Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries. *Nature Chemistry*, 2011, **3(7):** 546–550.

[8] EL-DEAB MOHAMED-S, OHSAKA TAKEO. Manganese oxide nanoparticles electrodeposited on platinum are superior to platinum for oxygen reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45(36):** 5963–5966.

[9] ROCHE I, CHAINET E, CHATENT M, *et al*. Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium: physical characterizations and ORR mechanism. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111(3):** 1434–1443.

[10] ROCHE I, CHATENET E, CHATENET M, *et al.* Durability of carbon-supported manganese oxide nanoparticles for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, **38(9):** 1195–1201.

[11] GE XIAOMING, LIU YAYUAN, THOMAS GOH F W, *et al.* Dual-phase spinel $MnCo_2O_4$ and spinel $MnCo_2O_4$/nanocarbon hybrids for electrocatalytic oxygen reduction and evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(15):** 12684–12691.

[12] LIANG YONG-YE, WANG HAI-LIANG, ZHOU JI-GANG, *et al.* Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134(7):** 3517–3523.

[13] YANG HONG-CHAO, HU FENG, ZHANG YE-JUN, *et al.* Con-

trolled synthesis of porous spinel cobalt manganese oxides as efficient oxygen reduction reaction electrocatalysts. *Nano Research*, 2016, **9(1):** 201–213.

[14] CHENG FANG-YI, SU YI, LIANG JING, *et al.* MnO_2-based nanostructures as catalysts for electrochemical oxygen reduction in alkaline media. *Chemistry of Materials*, 2010, **22(3):** 898–905.

[15] LIMA FABIO H B, CALEGARO MARCELO L, TICIANELLI EDSON A. Investigations of the catalytic properties of manganese oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Biological Journal of the Linnean Society*, 1996, **57(1):** 1–11.

[16] HU YU-XIANG, HAN XIAO-PENG, ZHAO QING, *et al.* Porous perovskite calcium-manganese oxide microspheres as an efficient catalyst for rechargeable sodium-oxygen batteries. *Journal of Materials Chemistry A,* 2015, **3:** 3320–3324.

[17] HAN XIAO-PENG, ZHANG TIAN-RAN, DU JING, *et al.* Porous calcium-manganese oxide microspheres for electrocatalytic oxygen reduction with high activity. *Chemical Science*, 2012, **4(1):** 368–376.

[18] PENG HONG-LIANG, LIU FANG-FANG, LIU XIAO-JUN, *et al.* Effect of transition metals on the structure and performance of the doped carbon catalysts derived from polyaniline and melamine for ORR application. *ACS Catalysis*, 2014, **4(10):** 3797–3805.

[19] YANG XIAN-FENG, FU JUN-XIANG, JIN CHONG-JUN, *et al.* Formation mechanism of $CaTiO_3$ hollow crystals with different microstructures. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132(40):** 14279–14287.

[20] HAN XIAO-PENG, CHENG FANG-YI, ZHANG TIAN-RAN, *et al.* Hydrogenated uniform Pt clusters supported on porous $CaMnO_3$ as a bifunctional electrocatalyst for enhanced oxygen reduction and evolution. *Advanced Materials,* 2014, **26(13):** 2047–2051.

[21] HU JIE, WANG LI-NA, SHI LI-NA, *et al.* Preparation of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskite-graphene composites as oxygen reduction reaction electrocatalyst in alkaline medium. *Journal of Power Sources,* 2014, **269(269):** 144–151.