

# 暖等离子体合成过渡金属掺杂氧化锰析氧电催化剂

李家琪<sup>1</sup>, 李小松<sup>1</sup>, 李煊赫<sup>1</sup>, 朱晓兵<sup>1,2</sup>, 朱爱民<sup>1</sup>

(大连理工大学 1. 等离子体物理化学实验室; 2. 氢能与环境催化中心, 大连 116024)

**摘要:** 可再生能源发电与质子交换膜水电解结合产生“绿色氢”对能源安全具有战略意义, 其速控步骤是析氧反应。从稳定性、活性和成本角度考虑, 本研究采用滑动弧暖等离子体一步合成了氧化锰( $\text{MnO}_x$ )及过渡金属掺杂( $\text{Fe-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ )的析氧电催化剂, 并对其晶体结构、形貌尺寸、元素组成和表面价态进行了表征。氧化锰主要由晶相  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和无定形  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  组成。与之相比, 掺杂的氧化锰尽管晶相组成基本不变, 但其粒径明显变小、比表面积增大; 掺杂 Co 促使氧化锰的表面电子增多。氧化锰基催化剂在酸性电解液的循环伏安测试中表现出独特的电流阶跃现象(低电势 I-II 区: 1.4~1.8~2.4 V; 高电势 III 区: 2.4~2.7 V)。该电流阶跃过程与 Butler-Volmer 简化方程的电极动力学参照曲线相吻合, 属于多价态锰参与的电催化反应。低电势区  $\text{Fe-MnO}_x$  的电化学活性最优, 而高电势区  $\text{Co-MnO}_x$  表现最优。 $\text{Co-MnO}_x$  的起始电位比  $\text{MnO}_x$  低 160 mV, 且在恒电位电解中其末端电流密度是  $\text{MnO}_x$  的 3 倍。与其活性趋势一致,  $\text{Fe-MnO}_x$ 、 $\text{Co-MnO}_x$  分别在低电势区、高电势区更具稳定性。本研究通过掺杂过渡金属优化氧化锰的颗粒尺寸、比表面积和电子结构, 显著提高了催化剂析氧反应活性及稳定性。

**关键词:**  $\text{MnO}_x$ ; 过渡金属掺杂; 电流阶跃; 析氧反应; 滑动弧暖等离子体

中图分类号: O643 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)07-0835-10

## Transition Metal-doped Manganese Oxide: Synthesis by Warm Plasma and Electrocatalytic Performance for Oxygen Evolution Reaction

LI Jiaqi<sup>1</sup>, LI Xiaosong<sup>1</sup>, LI Xuanhe<sup>1</sup>, ZHU Xiaobing<sup>1,2</sup>, ZHU Aimin<sup>1</sup>

(1. Laboratory of Plasma Physical Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Center for Hydrogen Energy and Environmental Catalysis, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** By using renewable electricity proton exchange membrane (PEM), water electrolysis can produce “green hydrogen” of which the rate-determining step is oxygen evolution reaction. Considering the problems of stability, activity and cost, manganese oxides ( $\text{MnO}_x$ ) doped with transition metals as a kind of electrocatalysts ( $\text{Fe-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$ , and  $\text{Ni-MnO}_x$ ) were directly synthesized in one-step by gliding arc warm plasma. Complementary characterizations of the crystal structure, morphology, element composition, and surface valence state on this kind of synthetic catalysts were conducted. The results show that  $\text{MnO}_x$  mostly consists of crystalline  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and amorphous  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Although the transition metal doped catalysts possess the very approximate crystalline compositions to  $\text{MnO}_x$ , they showed a remarkable decrease in particle size and an increase in specific surface area are achieved. Introducing Co to form  $\text{Co-MnO}_x$  can increase surface density of electrons as compared

收稿日期: 2023-11-24; 收到修改稿日期: 2024-02-06; 网络出版日期: 2024-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(22278052)

National Natural Science Foundation of China (22278052)

作者简介: 李家琪(1999—), 女, 硕士研究生. E-mail: lijiaqi621@mail.dlut.edu.cn

LI Jiaqi (1999—), female, Master candidate. E-mail: lijiaqi621@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 朱晓兵, 副教授. E-mail: xzhu@dlut.edu.cn

ZHU Xiaobing, associate professor. E-mail: xzhu@dlut.edu.cn

to pure  $\text{MnO}_x$ . We further reveal a unique current step of  $\text{MnO}_x$ -based catalysts in acidic medium which appears in three consecutive potential regions (low I: 1.4–1.8 V, low II: 1.8–2.4 V, and high III: 2.4–2.7 V) under cyclic voltammetry (CV) measurements. This current step process is quite consistent with the electrode dynamics curve (as reference) which is reduced by a simplified version of Butler-Volmer equation, during which the electrocatalytic behavior involves manganese at multi-valence states. At low potential regions Fe- $\text{MnO}_x$  achieves the highest activity among all catalysts, while at high potential region only Co- $\text{MnO}_x$  achieves. Furthermore, Co- $\text{MnO}_x$  onset potential is 160 mV lower than that of pure  $\text{MnO}_x$ , and three times of the ending current density of pure  $\text{MnO}_x$  during bulk electrolysis under potentiostat. Consistent with the trend in activity, at low potential regions Fe- $\text{MnO}_x$  is the most stable, while at high potential region Co- $\text{MnO}_x$  is. Consequently, the significant increase in oxygen evolution reaction activity and stability of manganese oxides doped with transition metals is attributed to transition metal doping, which obviously optimizes the particle size, specific surface area, and electronic structure of  $\text{MnO}_x$ .

**Key words:**  $\text{MnO}_x$ ; transition metal doping; current step; oxygen evolution reaction; gliding arc warm plasma

在氢能经济和“双碳”目标背景下,可再生能源发电电解水产生“绿色氢”对能源安全具有战略意义。工业上制氢方法主要是化石燃料重整,但大量开采和使用化石燃料带来了能源危机和环境污染两大难题。电解水制氢目前占比较低,其不涉及“碳”迹过程且能源效率高,具有显著优势<sup>[1-2]</sup>。从热力学角度,电解水过程包括析氧反应(OER)和析氢反应。从动力学角度看,在酸性环境下,OER涉及多电子转移而导致动力学过程缓慢,其交换电流密度比析氢反应低三个数量级,因此是反应速控步骤,对其深入研究有重要意义<sup>[3-4]</sup>。

可再生能源大多受到天气、地理等自然条件制约,具有波动性,而(酸性环境的)质子交换膜水电解池技术可以避免这些弊端<sup>[5-6]</sup>,但是商业化析氧催化剂需要使用成本高昂的贵金属(Ir或Ru)纳米颗粒<sup>[7-10]</sup>。工业界普遍认为,就气体析出(如析氧或析氢)反应而言,(发生氧化的)阳极所用催化剂材料的稳定性比活性更重要。因此,迫切需要设计高活性、高稳定性和价格低廉的非贵金属 OER 电催化剂。

过渡金属氧化物以其成本低且稳定性较高而受到广泛关注<sup>[11-13]</sup>。锰具有多价态(+2, +3, +4, +6, +7)和多相态(七种),有利于形成多个子步骤而降低反应活化能。在自然界选择(如生物学的光合作用)中,锰氧化物是光催化析氧反应中心酶的主要成分,其余为钙氧化物。氧化锰( $\text{MnO}_x$ )储量丰富且价格低廉,因此具有大规模应用的潜力<sup>[14]</sup>。然而, $\text{MnO}_x$ 催化剂在强酸环境中不够稳定,或在高电位下以  $\text{MnO}_4^{2-}$  和  $\text{MnO}_4^-$  的形式发生溶解<sup>[15]</sup>。近年来,研究者通过调控晶体结构、表面形貌和掺杂工程等方法来提高  $\text{MnO}_x$  的催化活性和稳定性。在碱性介质中, Bigiani 等<sup>[16]</sup>发现  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  的电催化活性优于  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ;

Fujimoto 等<sup>[17]</sup>发现  $\text{MnO}_2$  中掺杂 Co 后表现出更高的碱性电催化活性。在中性和碱性介质中, Melder 等<sup>[18]</sup>利用离子交换法在碳纸表面涂敷不同金属掺杂的层状  $\text{MnO}_2$ , 发现 Ni 和 Co 掺杂的  $\text{MnO}_2$  性能得到显著提高。

等离子体技术作为一种新型过程强化手段,在化学反应、催化剂合成或表面改性等方面发挥着越来越重要的作用<sup>[19-23]</sup>。相比于催化剂的传统制备方法(浸渍法、沉淀法、化学还原法等)<sup>[24-25]</sup>,等离子体法具有工艺简单、效率高、反应快速、易于控制和适用范围广等特点<sup>[26-28]</sup>。Chen 等<sup>[29]</sup>发现经 Ar 等离子体处理的 SnCoFe 催化剂的起始电位比未处理的低 150 mV, Tafel 斜率明显减小, OER 性能得到极大提高。Wang 等<sup>[30]</sup>采用 Ar/ $\text{O}_2$  等离子体诱导催化剂剥离、表面重组,得到了性能优异的 OER 电催化剂  $\text{CoSe}_2$ 。该催化剂在  $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下的过电位仅为 251 mV, 可以和商业化的  $\text{RuO}_2$  (280 mV) 相媲美。Xu 等<sup>[31]</sup>利用等离子体处理  $\text{Co}_3\text{O}_4$  电催化剂,得到的催化剂不仅比表面积更高,而且其表面产生了高密度的氧空位,比活性提高了 10 倍。上述研究表明,等离子体技术在电催化剂制备方面具有独特应用潜力。

目前文献主要采用冷和热等离子体技术制备催化剂,但往往存在气体温度过低或过高的问题。前者存在催化剂制备速率慢、前驱体转化不完全、难以获得晶体结构的样品等不足;后者存在能耗高、设备材料要求苛刻、价格昂贵、样品晶粒尺寸大与比表面积小等局限。近些年发展起来的在大气压下运行的滑动弧暖等离子体具有气体温度适中,且可大范围( $10^2\sim 10^3\text{ K}$ )调控的优点。本课题组采用滑动弧暖等离子体分别一步快速合成了高度晶化纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂<sup>[32]</sup>和析氧电催化剂<sup>[33]</sup>。

在“绿色氢”产业化需求推动下, 析氧电催化剂在稳定性、活性、成本等方面仍然面临着严峻的挑战。本工作采用滑动弧暖等离子体技术一步合成未掺杂与过渡金属(Fe, Co, Ni)掺杂的  $\text{MnO}_x$  析氧电催化剂。对合成催化剂进行物理化学表征与分析, 包括比表面积(比表面及孔隙度分析仪(BET))、掺杂元素含量(电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES))、晶体结构(X 射线衍射仪(XRD))、形貌尺寸(场发射式透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM))、元素组成(X 射线能谱仪(EDX))和表面价态(X 射线光电子能谱仪(XPS))。在溶液电化学三电极系统对合成催化剂进行循环伏安(CV)测试。在电流阶跃过程中, 参照  $\text{MnO}_x$  电极反应的热力学平衡电位分析其归属并讨论可能的反应路径。利用类 Tafel 斜率比较反应动力学。通过电化学阻抗谱(EIS)和恒电位电解法(BE)评估催化剂的电子转移动力学和稳定性。最后, 从双电层角度解释电流阶跃特征。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂制备

按硝酸盐和水质量比 1 : 3 以及掺杂原子与 Mn 原子百分比 2%(实测值见表 1), 配制前驱体混合溶液, 在滑动弧暖等离子体反应器<sup>[34]</sup>中合成未掺杂与掺杂的  $\text{MnO}_x$  催化剂。前驱体水溶液首先经过超声、充分雾化成为气溶胶。待雾化稳定后, 气溶胶由氮气(流量为  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )携带从反应器下方输送到等离子体区域。等离子体气体来源于两侧切向进入反应器的空气(流量为  $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 等离子体输入功率为 100 W。在等离子体的作用下, 前驱体被迅速分解为棕黑色粉末(图 S1), 生成的粉体产品被反应器尾端的石英筒收集。为方便描述, 后文将三种掺杂的氧化锰分别命名为 Ni-MnO<sub>x</sub>, Co-MnO<sub>x</sub>, Fe-MnO<sub>x</sub>。

### 1.2 电化学性能测试

**溶液电化学池装配:** 在由 Nafion<sup>®</sup>膜(211, XL)隔开阴阳极室的 H 型电化学池中进行电化学测试。采用传统的三电极系统, FTO 导电玻璃( $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ )为工作电极, 铂片( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ )为对电极, 填充饱和氯化钾溶液的银/氯化银(Ag/AgCl)为参比电极。采用美国 Gamry 公司的 Reference 600 型电化学工作站。

**浆料及薄膜电极成型:** 将 10 mg 催化剂、8 mL 水、2 mL 异丙醇、20  $\mu\text{L}$  Nafion<sup>®</sup>溶液混合, 并超声分散 20 min 以形成均匀浆料。之后, 使用微量移液枪分 3 次将浆料滴涂在 FTO 表面(涂覆面积为  $0.6 \text{ cm}^2$ ), 然后置于适温(如  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ )烘箱中干燥 10 min, 待溶剂挥发后得到均匀涂覆的薄膜电极。需要说明的是,

除特别提及外, 催化剂担量均为  $231 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $2.5.4 \text{ 小节}$  稳定性测试为  $2.31 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。

**电化学测试条件:** 电解质溶液为氮气饱和的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液。CV 曲线测试的扫描电势窗口为  $0.062 \sim 2.652 \text{ V}$  (vs. RHE), 扫描速率为  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。EIS 测试的电压为  $1.45 \text{ V}$ , 频率范围为  $10^{-1} \sim 10^6 \text{ Hz}$ , 加载偏电压幅度为  $5 \text{ mV}$ 。分别在 1.5、1.9 和  $2.5 \text{ V}$  三个电位下进行恒电位电解测试。

此外, 关于实验仪器、试剂及催化剂表征等信息见补充材料。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的比表面积与掺杂量

表 1 给出了暖等离子体制备的  $\text{MnO}_x$  及不同过渡金属掺杂的催化剂(Ni-MnO<sub>x</sub>, Co-MnO<sub>x</sub> 和 Fe-MnO<sub>x</sub>)的掺杂量、比表面积和晶粒尺寸(通过 XRD 和 TEM 表征所得)。Ni-MnO<sub>x</sub>, Co-MnO<sub>x</sub> 和 Fe-MnO<sub>x</sub> 催化剂中的 Ni, Co, Fe 掺杂原子分数分别为 1.23%, 1.41% 和 1.22%, 说明通过调控前驱体种类, 可实现掺杂催化剂的滑动弧暖等离子体一步快速制备。此外, BET 测试发现未掺杂的  $\text{MnO}_x$  催化剂的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )为  $35.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 而掺杂 Ni, Co, Fe 之后样品的比表面积为  $51.1 \sim 57.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 是  $\text{MnO}_x$  催化剂的约 1.5 倍。比表面积增大可为电催化反应提供更多的吸附位点, 从而有利于提升催化活性。

### 2.2 催化剂的晶相结构

为分析制备催化剂的晶体性质, 对其进行了 XRD 表征, 见图 1。滑动弧暖等离子体合成的四种催化剂均在  $2\theta=23.14^\circ, 32.90^\circ, 38.27^\circ, 45.07^\circ, 49.35^\circ, 55.15^\circ$  以及  $65.75^\circ$  处出现明显的衍射峰, 分别对应于方铁锰矿  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (PDF#31-0825) 的 (211), (222), (400), (332), (431), (440) 和 (622) 晶面。此外, 在  $2\theta=18.00^\circ, 28.88^\circ, 36.09^\circ, 58.51^\circ, 59.84^\circ$  和  $64.65^\circ$  处也出现了微弱的衍射峰, 分别对应于黑锰矿  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (PDF#24-0734) 的 (101), (112), (211), (321), (224) 和 (400) 晶面。图中可

表 1 采用 ICP-OES, BET, XRD, TEM 表征  $\text{MnO}_x$ , Ni-MnO<sub>x</sub>, Co-MnO<sub>x</sub> 和 Fe-MnO<sub>x</sub> 催化剂的物理化学参数  
Table 1 Physicochemical parameters of  $\text{MnO}_x$ , Ni-MnO<sub>x</sub>, Co-MnO<sub>x</sub>, and Fe-MnO<sub>x</sub> catalysts by ICP-OES, BET, XRD, and TEM

Catalyst	Doping element content/% (in atomic)	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{XRD}} / \text{nm}$	$D_{\text{TEM}} / \text{nm}$
$\text{MnO}_x$	—	35.7	32.7	37.9
Ni-MnO <sub>x</sub>	1.23	57.5	27.4	37.5
Co-MnO <sub>x</sub>	1.41	51.1	26.9	20.1
Fe-MnO <sub>x</sub>	1.22	54.8	28.1	19.1

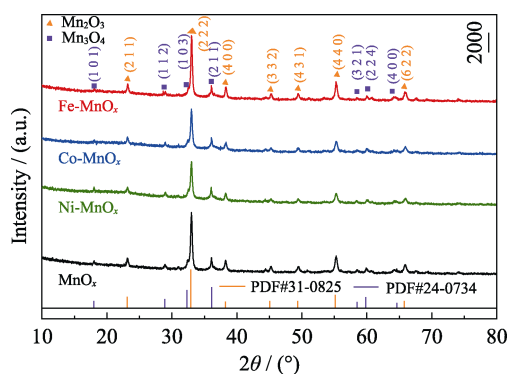


图 1  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$  和  $\text{Fe-MnO}_x$  催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$ , and  $\text{Fe-MnO}_x$  catalysts

Colorful figure is available on website

见, 滑动弧等等离子体合成的氧化锰及其掺杂型催化剂主要由晶相  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  组成, 包括少量晶相  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 。值得注意的是, 在 XRD 谱图中并未观察到有关 Ni, Co, Fe 的衍射峰, 这是由于 Ni, Co, Fe 的掺杂量较少且在氧化锰中分散得十分均匀。催化剂的平均晶粒尺寸根据 Debye-Scherrer 公式计算<sup>[35]</sup>:

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

其中,  $D$  为催化剂的平均晶粒尺寸(nm),  $\beta$  为实测样品最强衍射峰的半高宽,  $K$  为 Scherrer 常数(0.89),  $\theta$  为布拉格衍射角,  $\lambda$  为 X 射线波长(nm)。基于  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的特征性(222)晶面, 计算得到  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$  和  $\text{Fe-MnO}_x$  的平均晶粒尺寸分别为 32.7,

27.4, 26.9 和 28.1 nm。掺杂过渡金属 Ni, Co, Fe 后氧化锰催化剂的颗粒尺寸明显减小, 这也从另一方面解释了掺杂型催化剂比表面积增大的原因。

## 2.3 催化剂的微观形貌

图 2 是制备的四种催化剂的 TEM 和 HRTEM 照片。从图中可以看到, 四种催化剂的形貌都呈球形且聚集在一起。随机选取 100 个纳米颗粒构建粒径直方图, 统计四种催化剂的粒径, 见图 2(a~d)中插图。 $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$  和  $\text{Fe-MnO}_x$  的平均粒径( $D_{\text{TEM}}$ )分别为 37.9、37.5、20.1 和 19.1 nm, 掺杂过渡金属后催化剂的  $D_{\text{TEM}}$  变小, 且这种颗粒尺寸变化在掺杂 Co, Fe 的氧化锰中更加明显。图 2(e~h) 为 HRTEM 照片, 四种催化剂中均发现了  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的(222)晶面以及  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的(101)晶面, 这与 XRD 结果一致。此外 Ni, Co, Fe 掺杂型氧化锰催化剂中也发现了 NiO 的(111)晶面、CoO 的(111)晶面以及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的(013)的晶面, 表明 Ni, Co, Fe 成功掺杂到  $\text{MnO}_x$  中。同时, EDX 分析也确认了这一结果(图 S2), 在  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$  和  $\text{Fe-MnO}_x$  催化剂中除了检测到 Mn 和 O 的信号外, 还分别检测到 Ni, Co 和 Fe 的信号, 且所有元素信号重叠并与 EDX 的映射区域吻合, 表明 Ni, Co 和 Fe 在氧化锰中掺杂均匀。

## 2.4 催化剂的表面价态

采用 XPS 表征催化剂表面元素的价态信息, 如图 3 所示。图 3(a)为  $\text{Mn}2p$  轨道的高分辨 XPS 谱图, 可以看到  $\text{Mn}2p$  轨道裂分为  $\text{Mn}2p_{1/2}$  和  $\text{Mn}2p_{3/2}$ , 分

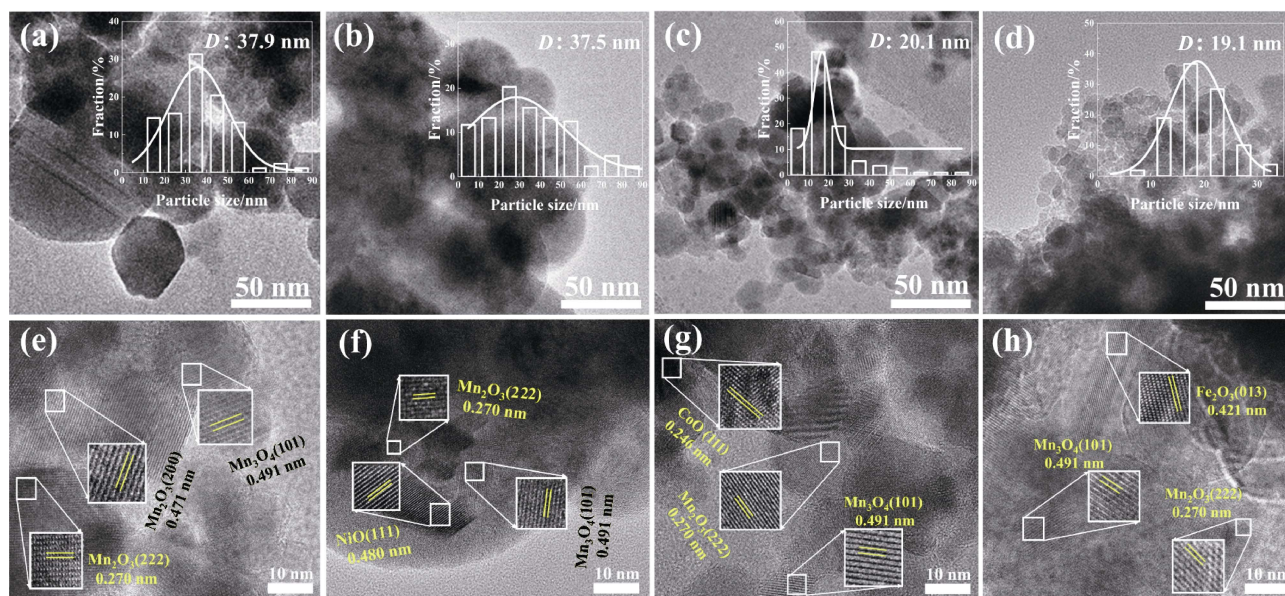


图 2 (a, e)  $\text{MnO}_x$ , (b, f)  $\text{Ni-MnO}_x$ , (c, g)  $\text{Co-MnO}_x$  和 (d, h)  $\text{Fe-MnO}_x$  催化剂的(a~d)TEM 和(e~h)HRTEM 照片 ((a~d)中的插图为相应的颗粒粒径分布直方图)

Fig. 2 (a-d) TEM and (e-h) HRTEM images of (a, e)  $\text{MnO}_x$ , (b, f)  $\text{Ni-MnO}_x$ , (c, g)  $\text{Co-MnO}_x$ , and (d, h)  $\text{Fe-MnO}_x$  catalysts with insets in (a-d) showing corresponding histograms of particle size distributions



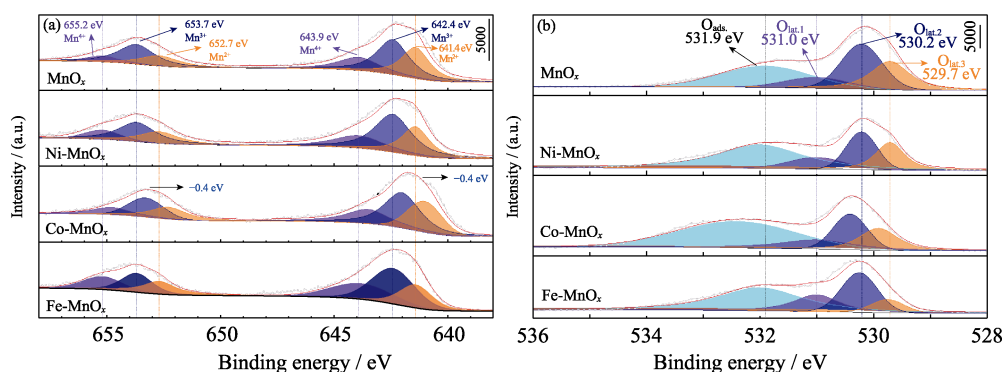


图 3 MnO<sub>x</sub>, Ni-MnO<sub>x</sub>, Co-MnO<sub>x</sub> 和 Fe-MnO<sub>x</sub> 催化剂的(a)Mn2p 和(b)O1s XPS 谱图  
Fig. 3 (a) Mn2p and (b) O1s XPS spectra of MnO<sub>x</sub>, Ni-MnO<sub>x</sub>, Co-MnO<sub>x</sub> and Fe-MnO<sub>x</sub> catalysts

峰拟合后, Mn2p<sub>1/2</sub> 在 655.2, 653.7 和 652.7 eV 有三个能谱峰, 分别对应 Mn<sup>4+</sup>, Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>2+</sup>。同样地, Mn2p<sub>3/2</sub> 中有对应于 Mn<sup>4+</sup>(643.9 eV), Mn<sup>3+</sup>(642.4 eV) 和 Mn<sup>2+</sup>(641.4 eV)的三个能谱峰<sup>[36]</sup>。值得注意的是, 相比于 MnO<sub>x</sub>, Co-MnO<sub>x</sub> 催化剂中 Mn 的能谱峰向低结合能方向偏移了 0.4 eV。这是由于掺入 Co 生成了 CoO, 这是一种自由电子浓度远大于空穴浓度的杂质半导体。因此, CoO 中的部分电子转移到 MnO<sub>x</sub> 表面, 使 MnO<sub>x</sub> 变成富电子态, 导致 Mn 的 2p 轨道结合能降低。此外, 富电子态的 MnO<sub>x</sub> 会增加反键轨道电子填充, 导致 d 带中心下移, 减弱 MnO<sub>x</sub> 与吸附氧物种之间的结合作用, 从而有利于提升析氧效应<sup>[37]</sup>。因此, 通过调控等离子体制备掺杂金属种类来改变催化剂表面的 d 带中心位置, 可以有效改善电催化剂的析氧性能。同时, MnO<sub>x</sub> 催化剂中三种价态锰(Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>)的面积分数分别为 33.2%, 47.4%和 19.4%。Ni-MnO<sub>x</sub>、Co-MnO<sub>x</sub>、Fe-MnO<sub>x</sub> 催化剂的情况与之相似。更进一步分析, 晶相 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是氧化锰的主要组成之一, 且晶相 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 占比较低(图 1 的 XRD 分析)。此处 XPS 分析表明 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Mn<sup>2+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>的复合价态)亦是氧化锰主要组成之一, 应是无定形的。结合上述两种(XRD 和 XPS)表征, 氧化锰主要由晶相 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和无定形 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 组成。其无定形特征可能源于滑动弧暖等离子体的弧通道区域, 上游温度接近 3000 K, 下游余辉区温度约为 500 K, 而前驱体在等离子体区的停留时间仅为毫秒级别, 如此大的温度梯度和较短的停留时间使前驱体在上游被迅速氧化成为 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后, 来不及进一步氧化成 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 就被高速气流带到下游低温区, 导致 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 结晶不完全, 从而形成无定形的结构。

图 3(b)是催化剂的 O1s XPS 谱图。所有催化剂均可分峰拟合为四个峰, 分别标记为 O<sub>lat,1</sub>, O<sub>lat,2</sub>, O<sub>lat,3</sub> (531.0, 530.2, 529.7 eV, 归属于 Mn<sup>4+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>的晶格氧)和 O<sub>ads</sub>(531.9 eV, 归属于表面吸附

氧)。由于氧物种通常吸附在氧空位上, 所以用峰面积比值 O<sub>ads</sub>/(O<sub>ads</sub>+O<sub>lat</sub>)来估算催化剂上氧空位的百分含量。MnO<sub>x</sub>、Ni-MnO<sub>x</sub>、Co-MnO<sub>x</sub> 和 Fe-MnO<sub>x</sub> 催化剂的氧空位含量分别为 32.5%、49.5%、49.5% 和 48.4%。掺杂过渡金属后催化剂的氧空位含量均高于未掺杂的 MnO<sub>x</sub> 催化剂<sup>[38-40]</sup>。

非贵金属掺杂减小了材料(晶粒)的尺寸, 增大了材料的比表面积。这与溶质拖曳(Solute drag)效应抑制晶粒生长(Grain growth)有关<sup>[41-42]</sup>。由 XPS 结果可知, 滑动弧暖等离子体制备的 MnO<sub>x</sub> 中 Mn 的价态主要由 Mn<sup>2+</sup>(33.2%) 和 Mn<sup>3+</sup>(47.4%) 组成, 而 Ni-MnO<sub>x</sub>、Co-MnO<sub>x</sub> 和 Fe-MnO<sub>x</sub> 催化剂中的 Ni、Co 和 Fe 的价态分别主要为 Ni<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>(图 S3)。在制备过渡金属掺杂 MnO<sub>x</sub> 催化剂的过程中, 离子半径较小的 Ni<sup>3+</sup>(0.62 Å), Co<sup>2+</sup>(0.74 Å)和 Fe<sup>3+</sup>(0.64 Å)会取代部分离子半径较大的 Mn<sup>2+</sup>(0.8 Å)和 Mn<sup>3+</sup>(0.66 Å)<sup>[41]</sup>, 导致样品晶格缩小, 晶格更加紧凑, 晶粒尺寸减小, 同时材料比表面积增大, 这与上文 BET 和 TEM 结果一致<sup>[43-45]</sup>。

## 2.5 电化学性能

### 2.5.1 CV 曲线及其电流阶跃

为了对比暖等离子体制备的 MnO<sub>x</sub> 及其过渡金属掺杂型催化剂(Ni-MnO<sub>x</sub>、Co-MnO<sub>x</sub> 和 Fe-MnO<sub>x</sub>)的电化学性能, 首先, 在酸性电解液(0.1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)中测试 CV 曲线, 结果见图 4。有趣的是, 滑动弧暖等离子体合成的四种催化剂均出现了三次(连续性)电流阶跃现象。这是首次发现氧化锰在酸性电解液中的阶跃行为。电流阶跃过程所对应的电压区间可划分为 I 区(1.4~1.8 V), II 区(1.8~2.4 V), III 区(2.4~2.7 V)。从起始电位角度分析, 四种催化剂在 I 区和 II 区的起始电位相近。值得注意的是, Co-MnO<sub>x</sub> 在 III 区具有更低的起始电位, 比 MnO<sub>x</sub> 低 160 mV。从氧化电流方面分析, 在 I 区和 II 区, 同一电压下 Fe-MnO<sub>x</sub> 的电流较高。尤其是 Fe-MnO<sub>x</sub>

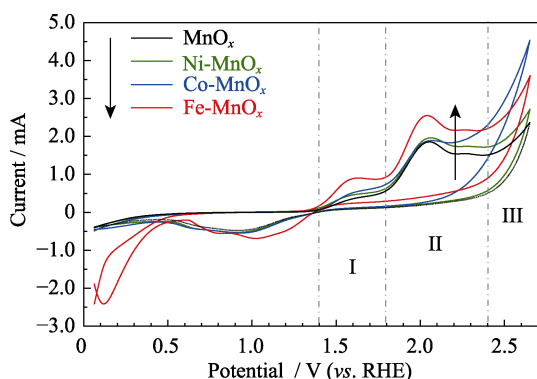


图 4  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$  和  $\text{Fe-MnO}_x$  催化剂的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetric curves of  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$ , and  $\text{Fe-MnO}_x$  catalysts

Colorful figure is available on website

在 2.04 V 的电流高达 2.55 mA, 是  $\text{MnO}_x$  的近 1.4 倍。在 III 区, 电压超过 2.4 V 后  $\text{Co-MnO}_x$  的电流大幅度上升。 $\text{Co-MnO}_x$  在 2.65 V 的电流高达 4.53 mA, 是  $\text{MnO}_x$  的约 1.9 倍。

由于四种催化剂在氧化过程中存在阶跃现象, 本研究设计了不同截止电压的 CV 测试, 以便清晰地认识该阶跃过程。不同截止电压的 CV 曲线见图 5(a-e) 和图 S4。同时, 结合热力学平衡电势, 推断每段阶跃可能发生的过程, 具体反应式见补充材料<sup>[46]</sup>。I 区的 CV 曲线重合较好, 表明此过程中高价态锰未发生溶解, 推测 I 区发生的反应为  $\text{Mn}^{2+}$  氧化成  $\text{Mn}^{3+}$ ; II 区初始阶段 CV 曲线不同圈数重合较好, 推测其

反应为  $\text{Mn}^{2+}$  氧化为  $\text{Mn}^{4+}$ , 但随着电压增大 (>2.0 V), 电流出现衰减, 表明在此电压下, 催化剂遭到破坏, 生成  $\text{MnO}_4^{2-}$  并少部分溶解在电解液中, 使得催化剂活性降低; 同样, III 区主要为  $\text{Mn}^{2+}$  氧化为  $\text{MnO}_4^-$  以及  $\text{MnO}_4^{2-}$  氧化为  $\text{MnO}_4^-$ 。图 5(f) 为根据经验公式得到的氧化锰 CV 拟合曲线与测试曲线。该经验公式如下<sup>[47-48]</sup>。

$$E = E'_{\text{oc}} + ir + b \lg i + me^{ni} \quad (2)$$

其中,  $E$ ,  $i$ ,  $r$ ,  $E'_{\text{oc}}$ ,  $b$ ,  $m$ ,  $n$  分别为电压(V), 电流(mA), 欧姆电阻(k $\Omega$ ), (电解模式的)开路电压(V), Tafel 斜率( $\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$ ), 传质的修正系数(V), 误差系数( $\text{mA}^{-1}$ )。拟合的具体数值见补充材料 S5。该电流阶跃现象符合电极动力学 Butler-Volmer 方程(简化式)的参照曲线<sup>[48]</sup>。图 5(f)中(理论上的)拟合曲线为近似指数曲线, 并没有阶跃特征, 而(实际上的)测试曲线展现出三次明显的阶跃现象。根据上述方程得到的拟合曲线和测试曲线具有整体一致性, 说明测试曲线也符合上述方程。该阶跃特征属于(整体上的)催化行为, 说明多价态锰在参与析氧过程中的电子贡献为反应提供更多的路径, 极大地提高了催化反应效率。

### 2.5.2 类 Tafel 斜率

图 6 是 CV 曲线的  $\lg i-E$  曲线及其三个区域的类 Tafel 斜率, 具体分析数据见表 S1。Tafel 斜率是指在 Tafel 区(电极上总包半反应)每提高单位倍数(如 10 倍)的电流所需的过电位, 其数值越小表示动力学过程越快。 $\text{Co-MnO}_x$  在 I 区和 III 区具有最小的 Tafel

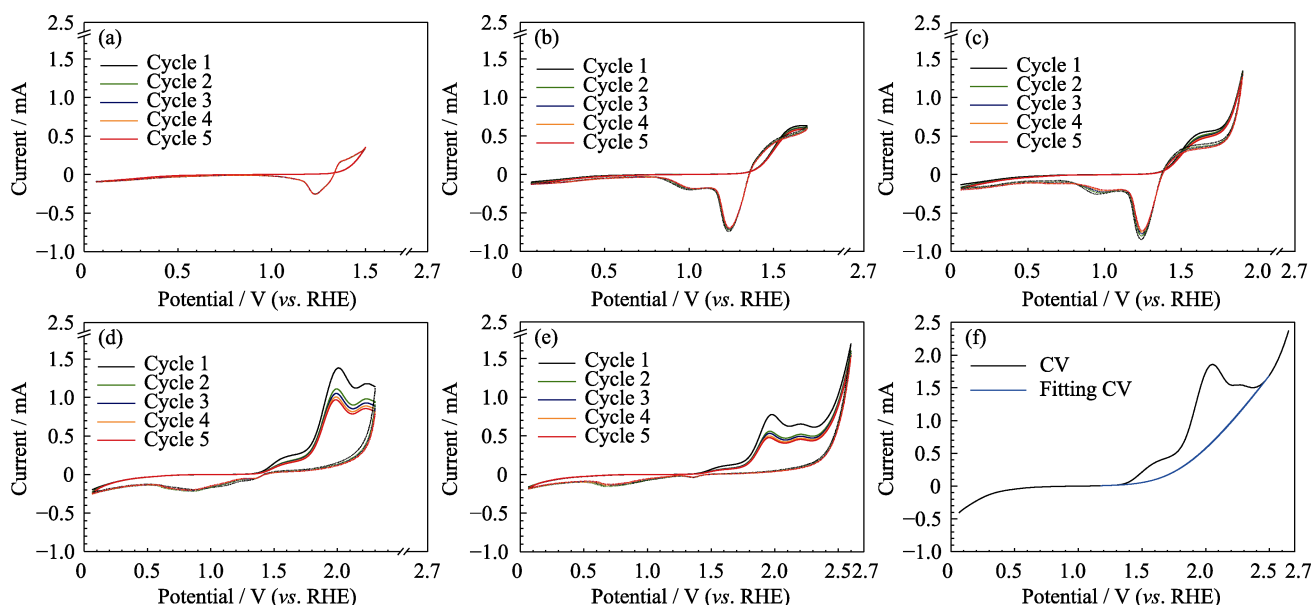


图 5 滑动弧暖等离子体合成  $\text{MnO}_x$  催化剂在截止电压为(a)1.5, (b)1.7, (c)1.9, (d)2.3, (e)2.6 V 的 CV 曲线, (f)CV 的测试和拟合曲线

Fig. 5 Cyclic voltammetric curves of  $\text{MnO}_x$  catalysts synthesized by gliding arc warm plasma at ending potentials of (a) 1.5, (b) 1.7, (c) 1.9, (d) 2.3, and (e) 2.6 V, and (f) the comparison between the measured CV curve and the fitting curve educed by Bulter-Volmer equation (simple version)

Colorful figures are available on website

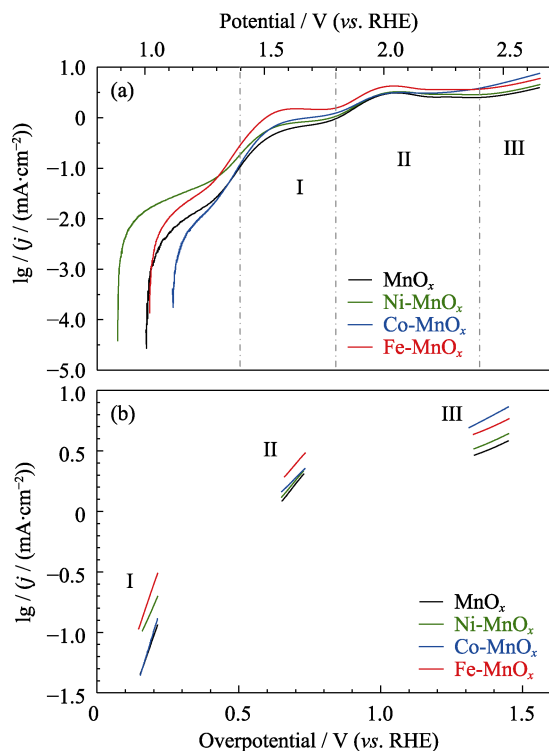


图6  $\text{MnO}_x$ 、 $\text{Ni-MnO}_x$ 、 $\text{Co-MnO}_x$  和  $\text{Fe-MnO}_x$  催化剂的 (a)  $\lg j$ - $E$  曲线和 (b) 类 Tafel 斜率图

Fig. 6 (a)  $\lg j$ - $E$  curves and (b) Tafel-type plots of  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$ , and  $\text{Fe-MnO}_x$  catalysts

The data is derivative from Fig. 4; Colorful figures are available on website

斜率, 分别为 131 和 806  $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , 且  $\text{Co-MnO}_x$  和  $\text{Fe-MnO}_x$  在 III Tafel 区的起始电位较  $\text{MnO}_x$  低 50~110 mV, 起始电流是  $\text{MnO}_x$  的约 1.5 倍。然而, 由于其起始电位降低, 过渡金属掺杂型催化剂在 II 区的类 Tafel 斜率并未比  $\text{MnO}_x$  展现出更大的优势。因此, 类 Tafel 斜率的分析表明掺杂过渡金属 Ni、Co、Fe 后, 一定程度上可以加快 OER 反应动力学, 提高其析氧活性。此外, 在与文献中同类型催化剂的起始电位比较(图 S5), 本研究所制备的催化剂在性能上具有一定的优势。

### 2.5.3 电化学阻抗谱图

图 7 是四种催化剂的阻抗谱图。曲线从左到右, 横轴截距(起点到原点的距离)代表电解质(溶液中离子的)电阻。高频区的圆弧代表电荷转移控制(该区域代表催化剂在电极过程的电荷转移动力学), 低频区的拖尾代表物质转移控制<sup>[49]</sup>。相比于其他催化剂,  $\text{Fe-MnO}_x$  和  $\text{Co-MnO}_x$  的溶液电阻较小, 电子更容易从双电层液体侧移动到固体侧, 从而有利于进行 OER。图中高频区圆弧半径说明过渡金属掺杂型氧化锰电荷转移电阻小于氧化锰, 从小到大依次是  $\text{Fe-MnO}_x$ 、 $\text{Co-MnO}_x$  和  $\text{Ni-MnO}_x$ 。这表明掺杂后氧化

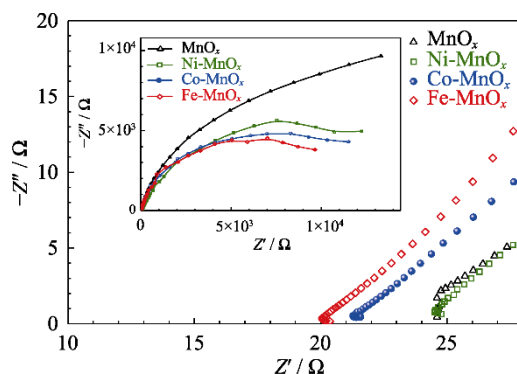


图7  $\text{MnO}_x$ 、 $\text{Ni-MnO}_x$ 、 $\text{Co-MnO}_x$  和  $\text{Fe-MnO}_x$  催化剂的电化学阻抗谱图(插图在所测全部频率谱图)

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$ , and  $\text{Fe-MnO}_x$  catalysts with insert showing full-range frequency measurement

锰的电荷转移在 OER 的电极过程中更快, 表现出更好的电子、离子传输能力和更有利的催化动力学。

### 2.5.4 稳定性测试

图 8 是催化剂在三个电压下恒电位电解的稳定性测试。在图 8(a~c)中, 初期阶段的电流密度-时间曲线呈现快速下降趋势。该趋势是电极极化的典型特征, 不代表电化学性能大幅下降。为方便理解, 通过公式(3)解释。在  $t=0$  和  $q=0$  的边界条件下, 理想极化电极(Ideal Polarized Electrode, IPE)方程满足<sup>[33, 48, 50]</sup>。

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-t/R_s C_d} \quad (3)$$

其中,  $E$ ,  $i$ ,  $R_s$ ,  $C_d$ ,  $t$ ,  $q$  分别代表施加电位(V), 电流(A), 溶液电阻( $\Omega$ ), 电容(F), 时间(s)和电量(C)。所以, 电流随时间变化  $i=f(t)$  符合“负指数类型”函数关系。

在图 8(d~f)中, 考察稳定性实验中的末端电流密度和电流衰减率两个参数, 末端电流密度为恒电位电解测试结束前的剩余电流密度。相比  $\text{MnO}_x$  催化剂, 掺杂 Ni、Co、Fe 之后催化剂稳定性有一定提升。一方面, 从末端电流密度看,  $\text{Fe-MnO}_x$  在 1.5 或 1.9 V 恒电位电解的末端电流密度(0.21 或 0.59  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 分别是  $\text{MnO}_x$  的 1.9 或 4.5 倍。另一方面, 从降解速率看,  $\text{Fe-MnO}_x$  具有最小的电流衰减率(在 1.5 或 1.9 V 恒电位下分别为  $7.2 \times 10^{-5}$  或  $1.6 \times 10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 说明在低电压下  $\text{Fe-MnO}_x$  的稳定性有一定的优势。更为重要的是, 以末端电流密度为主要考察因素, 尽管  $\text{Co-MnO}_x$  降解速率稍慢, 但其在 2.5 V 恒电位电解的末端电流密度(4.5  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 仍然是  $\text{MnO}_x$  的 3 倍, 这说明  $\text{Co-MnO}_x$  更适合用于高通量(高负荷)条件的苛刻电化学操作环境中。



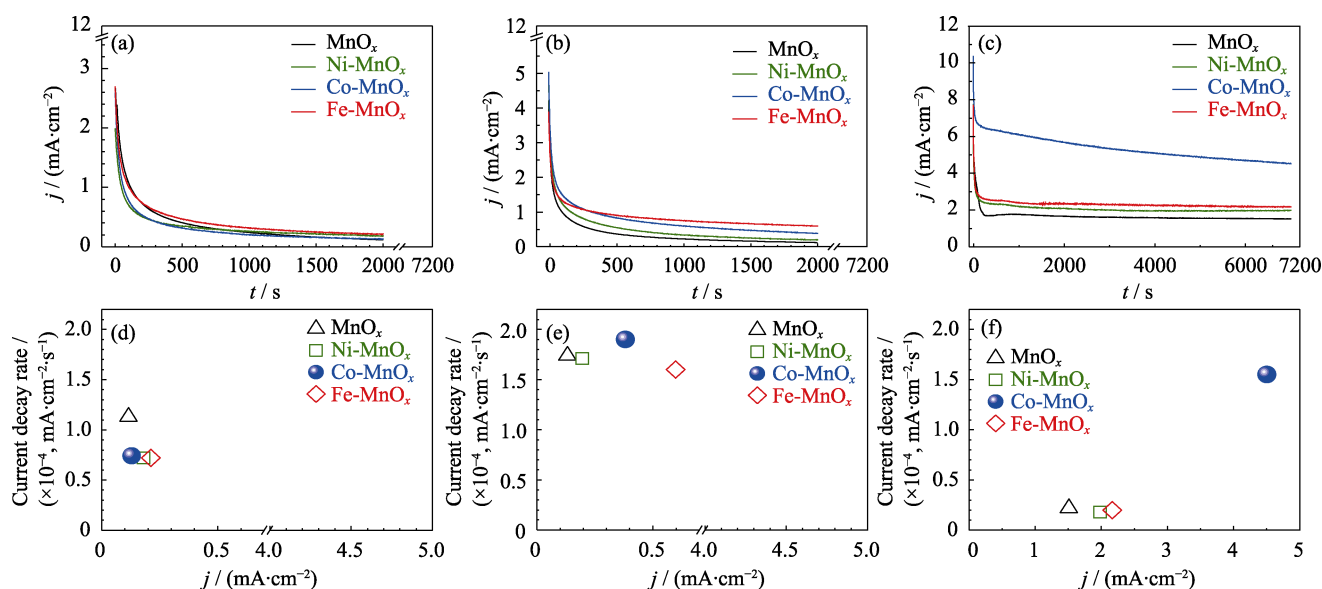


图 8  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$  和  $\text{Fe-MnO}_x$  催化剂在(a, d) 1.5, (b, e) 1.9 和(c, f) 2.5 V 电压下的(a~c)电流密度-时间( $j$ - $t$ )的稳定性实验, 以及(d~f)电流衰减率与上述稳定性实验的末端电流密度的关系

Fig. 8 (a-c) Current density-time ( $j$ - $t$ ) dependence of stability tests, and (d-f) relationship between current decay rate and ending current density on  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$ , and  $\text{Fe-MnO}_x$  catalysts at (a, d) 1.5, (b, e) 1.9 and (c, f) 2.5 V  
Colorful figures are available on website

### 2.5.5 特征性电流阶跃的双电层解释

从双电层角度进一步解释电流阶跃特征(图 4 和图 5)。在阳极发生的析氧反应中, 重点考虑双电层处的电子转移(图 9)。双电层由固体( $\text{MnO}_x$  催化剂)和溶液两侧组成。由于  $\text{MnO}_x$  是一种具有多价态和多相态的化合物, 这种价态可变化性可以促进锰较快地失去电子(从低价态变成高价态, 红色箭头)。与之对应的是, 溶液侧的反应物水发生氧化而较慢地失去电子(这些电子穿隧双电层至另一侧的高价锰(蓝色箭头))及生成质子和氧气。因此, 就电子转移的本征速率而言, 双电层(固体和溶液)两侧的显著差异性以及锰的多价态可变化性, 必然导致在双电

层两侧快速或慢速的电子转移过程, 综合表现为阶跃式的电流特征。该电极动力学过程中, 微观局域可能出现暂态不均衡的电荷力, 但材料应力会自适应达到暂态平衡。值得强调的是, 这种锰价态变化能够促进反应中氧物种的吸附和解离, 形成多个子步骤, 提供多种可能的反应路径, 从而降低活化能<sup>[51]</sup>。

## 3 结论

从稳定性和活性(及成本)角度考虑, 本研究采用滑动弧等离子体一步合成过渡金属掺杂的氧化锰( $\text{Fe/Co/Ni-MnO}_x$ )析氧电催化剂。

1) 氧化锰主要由晶相  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和无定形  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  组成。与之相比, 掺杂的氧化锰尽管晶相组成基本不变, 但其粒径明显变小、比表面积增大(1.5 倍)。掺杂 Co 促使氧化锰的表面电子增多(使 Mn 向低结合能方向偏移 0.4 eV), 有利于提高反应活性。

2) 氧化锰基催化剂的多价态锰参与电极反应过程, 形成多个子步骤, 提供更多的可能反应途径, 降低反应活化能, 从而具有良好的析氧性能。酸性条件下, 其表现出独特的电流阶跃现象。以  $\text{Co-MnO}_x$  为例, 掺杂氧化锰的三个区域峰电流明显高于未掺杂氧化锰(~2 倍)。掺杂氧化锰的 Tafel 斜率和起始电位比未掺杂氧化锰的更低。

3) 在稳定性测试(恒电位电解)中, 相同条件下末端电流密度是重要因素。较低电压下,  $\text{Fe-MnO}_x$  的末端电流密度大且降解速率低; 较高电压下,

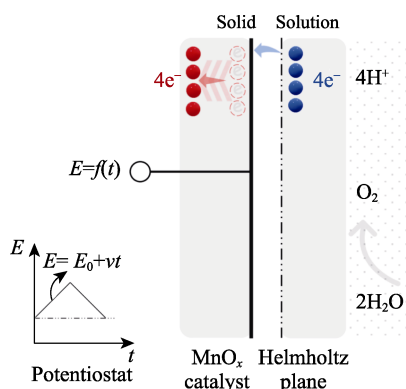


图 9 电流阶跃特征的双电层解释示意图

Fig. 9 Schematic double layer (of Helmholtz plane) for the featured current step

Bottom left: A potentiostat that linearly loads voltage to double layer (at left side); Right: A double layer that consists of two sides of solid ( $\text{MnO}_x$  catalyst) and solution



Co-MnO<sub>x</sub> 的末端电流最高(是 MnO<sub>x</sub> 的 3 倍)且降解速率较高。因此, 在高电压条件下, Co-MnO<sub>x</sub> 稳定性最好。

4) 从双电层角度解释电流阶跃特征。在酸性环境中, 由于固体侧氧化锰中的多价态锰失去电子的速率比溶液侧水脱氢生成质子和电子的速率更易、更快, 从而形成电流阶跃。

### 补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230542> 查看。

### 参考文献:

- [1] LOISEL J, GALLEGOS-SALA A V, AMESBURY M J, *et al.* Expert assessment of future vulnerability of the global peatland carbon sink. *Nature Climate Change*, 2021, **11**(4): 70.
- [2] LAURENT A, ESPINOSA N. Environmental impacts of electricity generation at global, regional and national scales in 1980–2011: what can we learn for future energy planning? *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**(3): 689.
- [3] CHUNG D Y, LOPES P P, FARINAZZO P, *et al.* Dynamic stability of active sites in hydr(oxy)oxides for the oxygen evolution reaction. *Nature Energy*, 2020, **5**(3): 222.
- [4] SUEN N T, HUNG, S F, QUAN Q, *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(2): 337.
- [5] URSUA A, GANDIA L M, SANCHIS P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 2012, **100**(2): 410.
- [6] 王新东, 刘高阳, 许军元, 等. 质子交换膜水电解析氧电催化复合材料合成、微结构调控及性能研究. *中国科学: 化学*, 2014(8): 1241.
- [7] DALY K M, JIMENEZ-VILLEGAS S, GODWIN B, *et al.* A comparison of photodeposited RuO<sub>x</sub> for alkaline water electrolysis. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, **6**(3): 1449.
- [8] GONG R, LIU B, WANG X, *et al.* Electronic structure modulation induced by cobalt-doping and lattice-contracting on armor-like ruthenium oxide drives pH-universal oxygen evolution. *Small*, 2022, **19**(4): 2204889.
- [9] ZHAO F, WEN B, NIU W, *et al.* Increasing iridium oxide activity for the oxygen evolution reaction with hafnium modification. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143**(38): 15616.
- [10] SILVA C D F, CLAUDEL F, MARTIN V, *et al.* Oxygen evolution reaction activity and stability benchmarks for supported and unsupported IrO<sub>x</sub> electrocatalysts. *ACS Catalysis*, 2021, **11**(7): 4107.
- [11] YANG X, SUN X, GAN L Y, *et al.* A CoO<sub>x</sub>/FeO<sub>x</sub> heterojunction on carbon nanotubes prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition for the highly efficient electrocatalysis of oxygen evolution reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(30): 15140.
- [12] MOYSIADOU A, HU X. Stability profiles of transition metal oxides in the oxygen evolution reaction in alkaline medium. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(45): 25865.
- [13] WU G, CHEN W, ZHENG X, *et al.* Hierarchical Fe-doped NiO<sub>x</sub> nanotubes assembled from ultrathin nanosheets containing trivalent nickel for oxygen evolution reaction. *Nano Energy*, 2017, **38**: 167.
- [14] WANG P, ZHANG S, WANG Z, *et al.* Manganese-based oxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**(11): 5476.
- [15] LI A, OOKA H, BONNET N, *et al.* Stable potential windows for long-term electrocatalysis by manganese oxides under acidic conditions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(15): 5054.
- [16] BIGIANI L, MACCATO C, ANDREU T, *et al.* Quasi-1D Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures functionalized with first-row transition-metal oxides as oxygen evolution catalysts. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, **3**(10): 9889.
- [17] FUJIMOTO K, UEDA Y, INOHARA D, *et al.* Cobalt-doped electrolytic manganese dioxide as an efficient bifunctional catalyst for oxygen evolution/reduction reactions. *Electrochimica Acta*, 2020, **354**: 136592.
- [18] MELDER J, MEBS S, LESSING F, *et al.* Tuning electrocatalytic water oxidation by MnO<sub>x</sub> through the incorporation of abundant metal cations. *Sustainable Energy & Fuels*, 2023, **7**(1): 92.
- [19] RUSANOV V D, FRIDMAN A A, SHOLIN G V. The physics of a chemically active plasma with nonequilibrium vibrational excitation of molecules. *Soviet Physics Uspekhi*, 1981, **24**(6): 447.
- [20] LIU Y F, MU J S, XU X Y, *et al.* Microstructure and dry-sliding wear properties of TiC-reinforced composite coating prepared by plasma-transferred arc weld-surfacing process. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, **458**(1/2): 366.
- [21] FENG Z C, LIU Y F, LI Y, *et al.* Microstructure and high temperature reciprocating sliding wear properties of MoSi<sub>2</sub>/TiC/γ-Ni composite coating *in-situ* synthesized by co-axial powder feeding plasma transferred arc cladding. *Tribology International*, 2019, **129**: 82.
- [22] CESCINI L, LANZONI E, MARTINI C, *et al.* Comparison of dry sliding friction and wear of Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating. *Wear*, 2008, **264**(1/2): 86.
- [23] SABATINI G, CESCINI L, MARTINI C, *et al.* Improving sliding and abrasive wear behaviour of cast A356 and wrought AA7075 aluminium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Materials & Design*, 2010, **31**(2): 816.
- [24] EFREMENKO V G, CHABAK Y G, FEDUN V I, *et al.* Formation mechanism, microstructural features and dry-sliding behaviour of “bronze/WC carbide” composite synthesised by atmospheric pulsed-plasma deposition. *Vacuum*, 2021, **185**: 110031.
- [25] ÇELİK O N. Microstructure and wear properties of WC particle reinforced composite coating on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V alloy produced by the plasma transferred arc method. *Applied Surface Science*, 2013, **274**: 334.
- [26] FRIDMAN A, NESTER S, KENNEDY L A, *et al.* Gliding arc gas discharge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1999, **25**(2): 211.
- [27] 孙进桃, 赵旭腾, 陈琪, 等. 等离子催化重整 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 中的协同效应及积碳动力学. *工程热物理学报*, 2023, **44**(5): 1428.
- [28] ZHANG S Y, LI X S, LIU J B, *et al.* Dimensionless factors for an alternating-current non-thermal arc plasma. *Physics of Plasmas*, 2016, **23**(12): 120707.
- [29] CHEN D, QIAO M, LU Y R, *et al.* Preferential cation vacancies in perovskite hydroxide for the oxygen evolution reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**(28): 8691.
- [30] WANG X, ZHUANG L, JIA Y, *et al.* Plasma-triggered synergy of exfoliation, phase transformation, and surface engineering in cobalt diselenide for enhanced water oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**(50): 16421.
- [31] XU L, JIANG Q, XIAO Z, *et al.* Plasma-engraved Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**(17): 5277.
- [32] LIU S X, LI X S, ZHU X, *et al.* Gliding arc plasma synthesis of

- crystalline TiO<sub>2</sub> nanopowders with high photocatalytic activity. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013, **33**(5): 827.
- [33] ZHU X, LI J J, LIU M T, *et al.* Mesoporous TiO<sub>2</sub> electrocatalysts synthesized by gliding arc plasma for oxygen evolution reaction. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, **54**(48): 484003.
- [34] ZHANG S Y, LI X S, LIU J L, *et al.* Plasmochemical approach to template-free synthesis of highly crystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> within milliseconds. *ChemNanoMat*, 2019, **5**(4): 403.
- [35] ASL H Z, ROZATI S M. High-quality spray-deposited fluorine-doped tin oxide: effect of film thickness on structural, morphological, electrical, and optical properties. *Applied Physics A*, 2019, **125**(10): 689.
- [36] WANG Z, XU K, RUAN S, *et al.* Mesoporous Co-Mn spinel oxides as efficient catalysts for low temperature propane oxidation. *Catalysis Letters*, 2021, **152**(9): 2695.
- [37] HAMMER B, NORSKOV J K. Why gold is the noblest of all the metals. *Nature*, 1995, **376** (6537): 238.
- [38] DONG C, QU Z, QIN Y, *et al.* Revealing the highly catalytic performance of spinel CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for toluene oxidation: involvement and replenishment of oxygen species using *in situ* designed-TP techniques. *ACS Catalysis*, 2019, **9**(8): 6698.
- [39] HUANG H, ZHAO Y, BAI Y, *et al.* Conductive metal-organic frameworks with extra metallic sites as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Advanced Science*, 2020, **7**(9): 2000012.
- [40] KISSLINGER R, RIDDELL S, SÁVELA S, *et al.* Transparent nanoporous P-type NiO films grown directly on non-native substrates by anodization. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, **30**(12): 11327.
- [41] HOLM E A, FOILES S M. How grain growth stops: a mechanism for grain-growth stagnation in pure materials. *Science*, 2010, **328**(5982): 1138.
- [42] NAJAFKHANI F, KHEIRI S, POURBAHARI B, *et al.* Recent advances in the kinetics of normal/abnormal grain growth: a review. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2021, **21**: 1.
- [43] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, **32**(5): 751.
- [44] CHEN J, YAO M, WANG X. Investigation of transition metal ion doping behaviors on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, **10**(1): 163.
- [45] XIONG L P, HU S, HOU J W, *et al.* Preparation and catalytic activity of Pt based hydrophobic catalysts adulterated with Fe series elements. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(1): 91.
- [46] LIDE D R. CRC handbook of chemistry and physics, 90th ed. Boca Raton: CRC Press, 2010: 1215.
- [47] LARMINIE J. Fuel cell systems explained, 2nd ed. New York: Wiley, 2003: 48.
- [48] BARD A J, FAULKNER L R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. New York: Wiley, 2001: 15.
- [49] FAN X, LIANG X, ZHAO Z, *et al.* Enhanced treatment performance of phenol wastewater by electrochemical reactor with MnO<sub>2</sub>/Ti membrane electrode modified with Sb-SnO<sub>2</sub> interlayer People's Republic of China. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31**(21): 19044.
- [50] SUN Z, LIU C, LI X S, *et al.* Semi-transparent nanofilms of plasmonic Au/TiO<sub>2</sub> for visible-light photocatalysis. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, **280**: 125773.
- [51] 朱晓兵, 李佳佳, 李怡宁, 等. 氧化锰电催化析氧反应及其电极界面特性. *化工学报*, 2021, **72**(S1): 398.

补充材料:

## 暖等离子体合成过渡金属掺杂氧化锰析氧电催化剂

李家琪<sup>1</sup>, 李小松<sup>1</sup>, 李焯赫<sup>1</sup>, 朱晓兵<sup>1,2</sup>, 朱爱民<sup>1</sup>

(大连理工大学 1. 等离子体物理化学实验室; 2. 氢能与环境催化中心, 大连 116024)

### S0 实验方法(补充)

#### S0.1 试剂

四种催化剂的前驱体包括质量分数 50%  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  水溶液、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 均购自天津大茂化学试剂厂; 浓硫酸和异丙醇购自天津化学试剂三厂; 所用试剂均为分析纯; 质量分数 20% Nafion<sup>®</sup> 溶液购自 Sigma-Aldrich 公司。所有化学试剂均未进一步纯化按原样使用。

#### S0.2 催化剂表征

采用美国 Quantachrome Nova 4000e 的全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)测定催化剂的比表面积, 吸附气体为  $\text{N}_2$ , 脱气温度为 200 °C, 脱气时间

为 8 h。使用 Agilent 5110 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测量滑动弧暖等离子体合成催化剂的掺杂元素含量。采用日本 Rigaku SmartLab SE 的 X 射线衍射仪(XRD)确定催化剂物相组成和晶体结构, 测试扫描范围为  $2\theta=5^\circ\sim90^\circ$ , 扫描速率为  $2^\circ/\text{min}$ 。通过 JEM-F200 场发射式透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)表征催化剂的粒径大小和微观形貌。同时, 使用 TEM 配备的 X 射线能谱仪(EDX; TEAM Octane Super)分析催化剂的元素组成和分布。使用美国 Thermo ESCALAB 250Xi 的 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析催化剂表面的化学成分和键合信息, 各个元素结合能的位置根据 Cls 在 284.8 eV 的标准峰值进行修正。

### S1 催化剂形貌

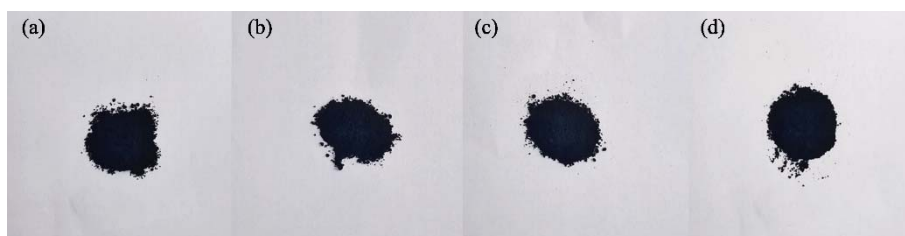


图 S1 滑动弧暖等离子体合成的氧化锰基催化剂的形貌照片

Fig. S1 Pictures of catalysts synthesized by warm plasma (of gliding arc)

(a)  $\text{MnO}_x$ ; (b)  $\text{Ni-MnO}_x$ ; (c)  $\text{Co-MnO}_x$ ; (d)  $\text{Fe-MnO}_x$

## S2 元素能谱分布(EDX)图

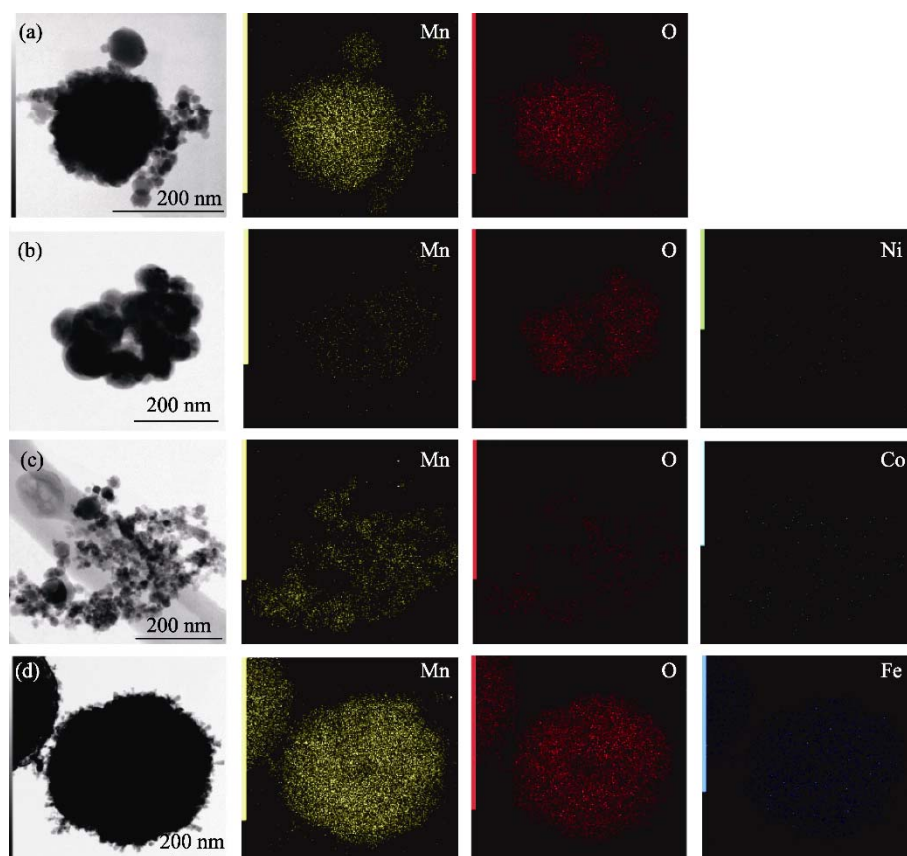


图 S2 氧化锰基催化剂的元素能谱分布(EDX)图

Fig. S2 EDX elemental mappings of  $\text{MnO}_x$ -based catalysts

(a)  $\text{MnO}_x$ ; (b)  $\text{Ni-MnO}_x$ ; (c)  $\text{Co-MnO}_x$ ; (d)  $\text{Fe-MnO}_x$

## S3 X 射线光电电子能谱(XPS)图

同样我们还检测了掺杂元素(Ni, Co, Fe)的 XPS 谱图(图 S3),  $\text{Ni}2p$  轨道可分峰拟合为  $\text{Ni}^{3+}$ (875.4,

855.9 eV)和  $\text{Ni}^{2+}$ (872.4, 852.0 eV);  $\text{Co}2p$  轨道可分峰拟合为  $\text{Co}^{3+}$ (795.8, 780.7 eV)和  $\text{Co}^{2+}$ (794.5, 779.4 eV); 而对  $\text{Fe}2p$  轨道拟合后只在 724.1 和 710.6 eV 处出现与  $\text{Fe}^{3+}$  相对应的能谱峰。

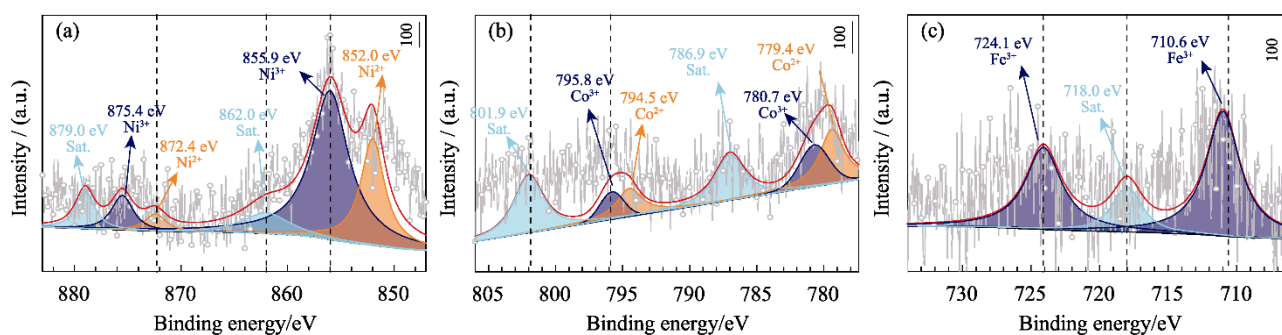


图 S3  $\text{Ni-MnO}_x$  催化剂的(a) $\text{Ni}2p$ ,  $\text{Co-MnO}_x$  催化剂的(b) $\text{Co}2p$  和  $\text{Fe-MnO}_x$  催化剂的(c) $\text{Fe}2p$  XPS 谱图

Fig. S3 XPS spectra of (a)  $\text{Ni}2p$  for  $\text{Ni-MnO}_x$ , (b)  $\text{Co}2p$  for  $\text{Co-MnO}_x$  and (c)  $\text{Fe}2p$  for  $\text{Fe-MnO}_x$  catalysts



## S4 不同截止电压的循环伏安曲线、电催化活性参数和电位区间归属

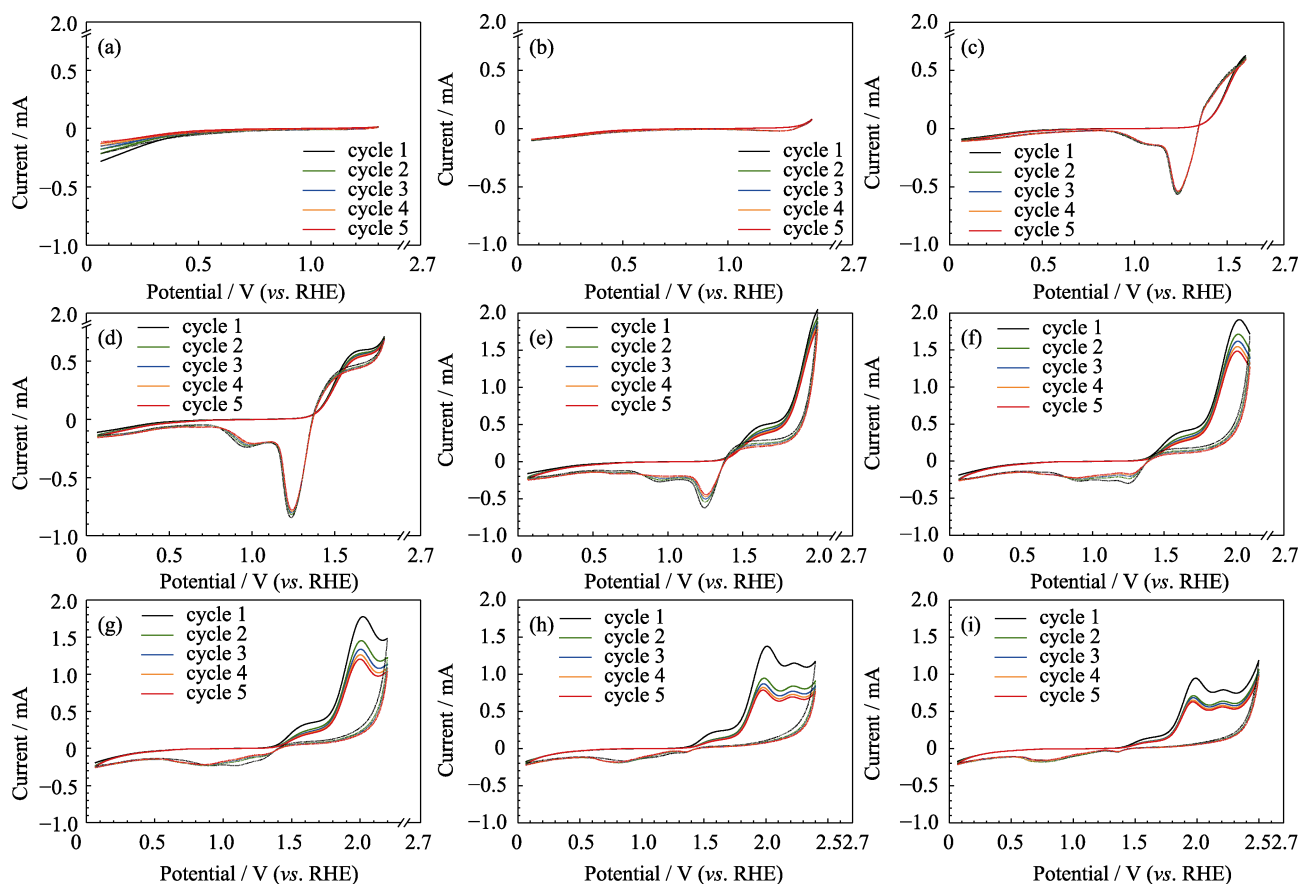


图 S4 滑动弧暖等离子体合成  $\text{MnO}_x$  催化剂在不同截止电压(a)1.3, (b)1.4, (c)1.6, (d)1.8, (e)2.0, (f)2.1, (g)2.2, (h)2.4 和(i)2.5 V 的循环伏安图

Fig. S4 Cyclic voltammetry of  $\text{MnO}_x$  catalyst synthesized by gliding arc warm plasma at ending potentials of (a) 1.3, (b) 1.4, (c) 1.6, (d) 1.8, (e) 2.0, (f) 2.1, (g) 2.2, (h) 2.4, and (i) 2.5 V

表 S1  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$  和  $\text{Fe-MnO}_x$  催化剂的电化学性能(源自图 6)

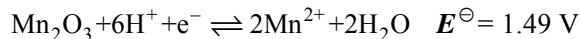
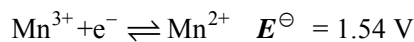
Table S1 Electrochemical performances for  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Ni-MnO}_x$ ,  $\text{Co-MnO}_x$ , and  $\text{Fe-MnO}_x$  catalysts from Fig. 6

Catalyst	Potential/V	Slope/ ( $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ )	Starting Tafel ( $E, i$ )/(V, mA)
$\text{MnO}_x$	1.27–1.75 <sup>I</sup>	153	(1.33, 0.02)
	1.75–2.42 <sup>II</sup>	359	(1.82, 0.64)
	2.42–2.65 <sup>III</sup>	893	(2.55, 1.86)
$\text{Ni-MnO}_x$	1.27–1.74 <sup>I</sup>	186	(1.33, 0.51)
	1.74–2.42 <sup>II</sup>	356	(1.82, 0.71)
	2.42–2.65 <sup>III</sup>	879	(2.52, 1.98)
$\text{Co-MnO}_x$	1.27–1.74 <sup>I</sup>	131	(1.31, 0.18)
	1.74–2.26 <sup>II</sup>	423	(1.82, 0.80)
	2.26–2.65 <sup>III</sup>	806	(2.44, 2.41)
$\text{Fe-MnO}_x$	1.25–1.74 <sup>I</sup>	144	(1.30, 0.04)
	1.74–2.36 <sup>II</sup>	363	(1.82, 1.03)
	2.36–2.65 <sup>III</sup>	874	(2.50, 2.52)

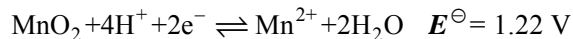
Note: I, II, and III represent three piecewise continuous potentials

对照类比热力学平衡电势, 推断出每段阶跃发生的具体反应如下:

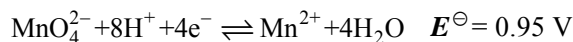
I 区(1.4~1.8 V)



II 区(1.8~2.4 V)



III 区(2.4~2.7 V)



其中, 与氧还原半反应  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E^\ominus = 1.23 \text{ V}$ ) 对应的水氧化半反应(析氧反应)可能参与三个区域的反应。

## S5 拟合 CV 图参数值

拟合后的参数值  $E'_{oc}$ ,  $r$ ,  $b$ ,  $m$ ,  $n$  分别为 1.19 V, 0.41 k $\Omega$ , 0.33 V $\cdot$ dec $^{-1}$ , 0.72 V,  $-0.16$  mA $^{-1}$  (输入预设值分别为 1.19 V, 0.20 k $\Omega$ , 0.89 V $\cdot$ dec $^{-1}$ ,  $2.11 \times 10^{-5}$  V,  $8 \times 10^{-3}$  mA $^{-1}$ )。

## S6 与同类型的催化剂比较

对氧化锰基析氧催化剂性能的文献报道多是基于碱性电解质溶液, 在酸性电解质溶液中的报道较少。在酸性环境中的实施模式基本都是二维薄膜电极。这点与本文中的三维多孔电极模式截然不同。将文献中(二维薄膜电极模式的)氧化锰基催化剂作为同类型催化剂与本工作中(三维多孔电极模式的)催化剂进行析氧反应性能比较, 综合考察起始电位和 Tafel 斜率两个活性参数。前者(起始电位)较后者(Tafel 斜率)更为优先考虑。具体而言, 较低的起始电位表明催化剂析氧性能更优。图 S5 对比了滑动弧暖等离子体制备的 Co-MnO $_x$  催化剂与文献<sup>[S1-S5]</sup>中

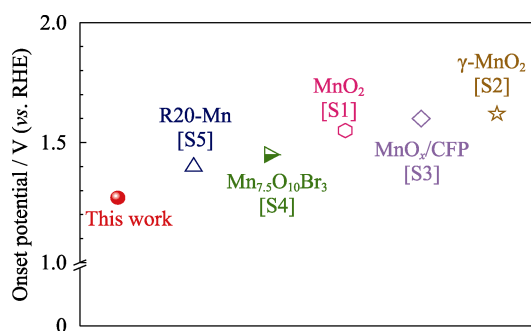


图 S5 三维多孔电极中 Co-MnO $_x$  催化剂与文献<sup>[S1-S5]</sup>报道的二维薄膜电极中氧化锰基催化剂在酸性条件下的析氧反应起始电位比较

Fig. S5 Comparison of onset potentials on Co-MnO $_x$  catalyst in this work with manganese oxides based electrocatalysts in literatures<sup>[S1-S5]</sup>

的氧化锰基催化剂的起始电位。Co-MnO $_x$  具有明显较低的起始电位, 电催化活性更优。

本工作 Co-MnO $_x$  催化剂使用原始性能数据拟合获得 Tafel 斜率。然而, 上述文献中所提供的均是  $iR$  校正后数据(非原始数据)。因此, 无法直接比较两者的 Tafel 斜率。

此外, 在文献报道中, 对溶液电化学中使用这种  $iR$  校正方法存在争议, 尤其是气体析出反应(析氧反应)。该校正导致 Tafel 区(Tafel 斜率)发生明显变化而产生显著误差, 影响其真实的动力学行为表达<sup>[S6-S8]</sup>。

## 参考文献:

- [S1] FRYDENDAL R, PAOLI E A, CHORKENDORFF I, *et al.* Toward an active and stable catalyst for oxygen evolution in acidic media: Ti - stabilized MnO $_2$ . *Advanced Energy Materials*, 2015, **5(22)**: 1500991.
- [S2] LI A, OOKA H, BONNET N, *et al.* Stable potential windows for long-term electrocatalysis by manganese oxides under acidic conditions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58(15)**: 5054.
- [S3] MELDER J, MEBS S, HEIZMANN P A, *et al.* Carbon fibre paper coated by a layered manganese oxide: a nano-structured electrocatalyst for water-oxidation with high activity over a very wide pH range. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(44)**: 25333.
- [S4] PAN S, LI H, LIU D, *et al.* Efficient and stable noble-metal-free catalyst for acidic water oxidation. *Nature Communications*, 2022, **13**: 2294.
- [S5] ZHAO Z, ZHANG B, FAN D, *et al.* Tailoring manganese oxide nanoplates enhances oxygen evolution catalysis in acid. *Journal of Catalysis*, 2022, **405**: 265.
- [S6] ANANTHARAJ S, NODA S.  $iR$  drop correction in electrocatalysis: everything one needs to know! *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10(17)**: 9348.
- [S7] LI X H, LI X S, ZHU X, *et al.* TiO $_2$ -carbon supported platinum electrocatalysts for oxygen reduction reaction: synthesis, high activity and enhanced durability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **51**: 1508.
- [S8] GASTEIGER H A, KOCHA S S, SOMPALLI, *et al.* Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **56**: 9.