



# Mn掺杂Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>电催化剂的制备及析氧反应性能研究

黄楚蓉, 岳鑫\*

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 氢能对于缓解能源危机和环境污染意义重大。电化学水分解过程中, 阳极析氧反应(OER)作为能量转换装置的关键半反应, 由于电子-质子转移形成了复杂的中间产物, 导致动力学缓慢, 限制了产氢速率。传统OER催化剂包括二氧化铱、二氧化钌等贵金属, 存在储量低、价格昂贵、稳定性差等缺点, 因此设计开发高效、廉价的非贵金属OER催化剂是解决OER动力学缓慢问题的关键。尖晶石氧化物(AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)具有特殊的电子结构和优异的OER性能, 并可通过杂元素原子掺杂进一步提高其OER性能, 被认为是一种具有潜力的非贵金属电催化剂。采用一步水热法, 合成了Mn掺杂Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>电催化剂Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 研究了其电催化性能和稳定性。结果表明, 利用Mn原子的掺杂, 构建了氧桥连的Mn-O-Co配位结构, 通过协同耦合作用, 提高了Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的OER催化性能。制备的Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂表现出高效的催化活性, 在电流密度10和100 mA·cm<sup>-2</sup>下, 其过电位分别为270和335 mV。Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>同时表现出快速的动力学性能, Tafel斜率低至74 mV·dec<sup>-1</sup>。此外, Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>还具有优异的稳定性, 在电流密度10 mA·cm<sup>-2</sup>下可稳定保持40 h。本研究为开发高效的OER催化剂提供了思路。

**关键词:** 尖晶石氧化物; Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Mn原子掺杂; 一步水热法; 一步水热法; 阳极析氧反应; 非贵金属电催化剂; 催化活性; 稳定性

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2024)02-0235-06

**引文格式:** 黄楚蓉, 岳鑫. Mn掺杂Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>电催化剂的制备及析氧反应性能研究[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(2): 235-240.  
HUANG Churong, YUE Xin. Preparation and Performance of Mn-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction [J]. Materials Research and Application, 2024, 18(2): 235-240.

## 0 引言

析氧反应(OER)被认为是各种电化学能量转换装置的关键半反应<sup>[1-3]</sup>, 如通过电化学水分离制氢、氮还原反应、金属空气电池等<sup>[4-8]</sup>。在OER过程中, 由于4个电子-质子转移而形成复杂的中间产物, 导致OER过程动力学速率缓慢, 而需要高过电位来驱动<sup>[9-10]</sup>。目前, OER催化剂主要是二氧化铱和二氧化钌等贵金属催化剂, 由于他们面临地球储量不高、价格昂贵、稳定性一般的问题<sup>[11-12]</sup>, 因此设计和开发丰富且廉价的非贵金属OER电催化剂是解决该领域问题的关键<sup>[13]</sup>。

尖晶石氧化物(AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 由于其独特的电子结构及优异的OER电催化性能而受到广泛关注<sup>[14-16]</sup>。AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>晶体结构是由密排堆积的氧阴离子组成, 其中32个八面体间隙中有一半由阳离子填充, 64个四面体间隙中有八分之一被阳离子占据<sup>[17-18]</sup>。由于AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>八面体位点优先暴露在晶体表面, 被证明是真实的活性位点<sup>[19-20]</sup>。Sun等<sup>[21]</sup>设计并合成了3种

钴尖晶石氧化物(CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 同时对这3种催化剂材料的OER活性趋势进行了研究并发现: 氧阴离子的电荷倾向于向占据八面体的Co转移, 而不是向占据四面体的Co转移, 导致在八面体Co和O之间产生了强烈的轨道相互作用; 通过将更多的Co推入八面体位置或将氧电荷转移到氧化还原活性的金属中心, 可促进OER活性。相邻八面体位点之间通过协同耦合作用, 为OER提供了更快的动力学<sup>[22-23]</sup>。

通过杂原子掺杂的策略, 引入第二金属元素是调节催化活性位点和调谐电子结构的重要手段<sup>[14-15, 24-25]</sup>。采用一步水热法合成Mn掺杂Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>电催化剂, Mn的掺杂改变了Co-O-Co的配位结构, 构筑了氧桥连的Mn-O-Co的配位结构的协同耦合作用, 可显著提高OER催化性能。所制备的Mn掺杂Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表现出高效的催化活性(在电流密度10和100 mA·cm<sup>-2</sup>下过电位为270和335 mV)、快速的动力学(塔菲尔斜率低至74 mV·dec<sup>-1</sup>)、长稳定性(在

收稿日期: 2023-03-13

作者简介: 黄楚蓉, 硕士研究生, 研究方向为电催化功能材料。Email: 17765673383@163.com。

通信作者: 岳鑫, 博士, 副教授, 研究方向为电催化功能材料。Email: xinyue@gdut.edu.cn。

电流密度  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下保持 40 h)。

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂

实验所用试剂:六水合硝酸钴、氢氧化钾,购自上海麦克林生化科技有限公司;四水合硝酸锰、尿素、无水乙醇,购自上海阿拉丁生化科技有限公司;氟化铵,天津永大化学试剂有限公司制备;膜溶液,上海河森电气有限公司制备;去离子水,实验室制备。

### 1.2 催化剂材料合成

#### 1.2.1 Mn 掺杂 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 合成

首先将 1.5 mmol 的六水合硝酸钴、3.0 mmol 的氟化铵、0.5 mmol 的四水合硝酸锰和 4.0 mmol 的尿素溶于 60 mL 的去离子水中,待溶液搅拌均匀后转移至聚四氟乙烯内衬中。将内衬放入高压反应釜内,再将高压反应釜放置在磁力搅拌电热套中,在  $120^\circ\text{C}$ 、 $600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的条件下加热 10 h。待水热反应结束后自然冷却,随后将样品进行离心洗涤,在温度设置为  $60^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥过夜。取 50 mg 干燥后的粉末置于刚玉舟中并转移至马弗炉内,在  $400^\circ\text{C}$ 、空气气氛下煅烧 2 h,得到 Mn 掺杂的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂材料,即  $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$ 。

#### 1.2.2 合成 $\text{Co}_3\text{O}_4$

$\text{Co}_3\text{O}_4$  的合成方法,除了未在水热过程中加入锰盐外,其余步骤与合成  $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$  的步骤完全相同。

### 1.3 材料表征

利用 Rigaku SmartLab 9kW X-射线粉末衍射仪,对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$  的晶体结构进行分析;利用 ThermoFisher Apreo C 扫描电子显微镜,对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$  的形貌进行表征。

### 1.4 电催化性能测试

在标准三电极体系中,使用 PINE WaveDriver 20 和 Autolab PGSTAT204 电化学工作站进行 OER 电化学性能测试。其中,工作电极为夹在铂电极夹上的碳布(工作面积为  $1 \text{ cm}^2$ )、可逆氢电极(RHE)作为参比电极、石墨碳棒作为对电极。

首先将 5.00 mg 的催化剂材料分散在 0.99 mL 的乙醇和 0.01 mL 的膜溶液(质量分数为 5%)的混合溶液中,然后用超声处理 30 min,得到催化剂浆料。将 0.45 mL 的催化剂浆料滴在碳布上,负载量为  $2.25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,随后在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KOH 电解液中进行电化学测试。对催化剂进行电化学活化测试,参照参比电极选择电位为 1.3—1.7 V、扫描速度为  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,待循环伏安曲线(CV)稳定重合后

停止扫描。在室温下测定析氧反应极化曲线,其中电位为 1.2—1.7 V、扫描率为  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。电化学活性面积(ECSA)测试,在电位 0.9—1.0 V 区间内对催化剂进行 CV 循环,扫描速度为  $2\text{—}10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。电化学阻抗测试,其中频率为 100 kHz 到 10 mHz、电位为 1.5—1.7 V。采用计时电位法,在电流密度为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的条件下测试催化剂的稳定性。

## 2 结果与讨论

通过 X 射线衍射(XRD)研究了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$  的晶体结构,结果如图 1 所示。从图 1 可见:在  $19.0$ 、 $31.3$ 、 $36.8$ 、 $38.5$ 、 $44.8$ 、 $49.1$ 、 $55.7$ 、 $59.4$  和  $65.2^\circ$  处均出现衍射峰,分别对应于  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (PDF#54-0964)晶体的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(422)、(511)和(440)面; $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$  的衍射峰与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的衍射峰相比,均向低角度偏移,这是由于 Mn 和 Co 的阳离子的半径不同造成的。表明, Mn 成功地掺杂进入  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶体中<sup>[26]</sup>。

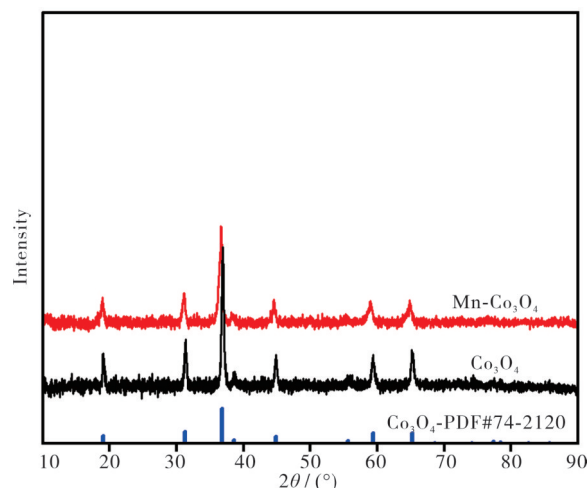
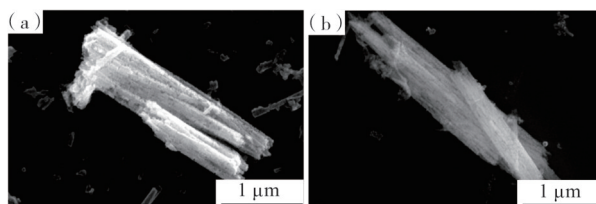


图 1  $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品的 XRD 图

Figure 1 XRD patterns of  $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  samples

通过扫描电子显微镜(SEM)对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$  进行了形貌表征,结果如图 2 所示。从图 2 可见, $\text{Co}_3\text{O}_4$  的形貌为纳米颗粒组成的纳米棒,而 Mn 掺杂的  $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$  的形貌与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  相比没有明显的变化。



(a)— $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; (b)— $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$ 。

图 2  $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品的 SEM 图

Figure 2 SEM images of  $\text{Mn-Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  samples

对Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的OER性能进行测量,以研究Mn掺杂对其催化性能的影响。作为比较,还收集了Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>电催化剂的OER线性扫描伏安(LSV)曲线,结果如图3所示。从图3可见:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>电催化剂在电流密度为10和100 mA·cm<sup>-2</sup>时的过电位分别为296和370 mV,这是由于Mn原子掺杂进入Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>晶体中

后,构建了氧桥连的Mn-O-Co配位结构,通过协同耦合作用提高了其OER催化性能,所以Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>电催化剂仅需要270和335 mV就能达到10和100 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度;Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂的Tafel斜率为74 mV·dec<sup>-1</sup>,低于Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂的78 mV·dec<sup>-1</sup>,表明Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂OER反应动力学速率更快。

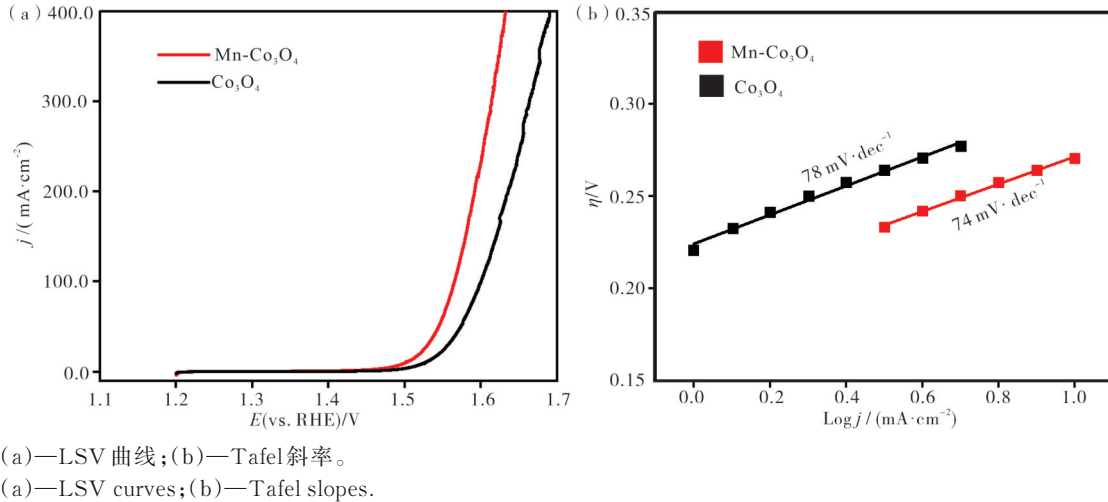


图3 Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品的催化性能

Figure 3 Catalytic performance of Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> samples

为了解Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>电催化剂的催化活性来源,测量了电化学活性面积(ECSA)(见图4)。通过收集Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>在非法拉第区间的不同扫速下CV曲线,利用某一电位下的电流密度和扫描速

率图而得到一条直线,直线斜率即为双电层电容(C<sub>dl</sub>)。从图4可见,Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂有更大的C<sub>dl</sub>(166 mF·cm<sup>-2</sup>),表明其存在更多的活性位点。

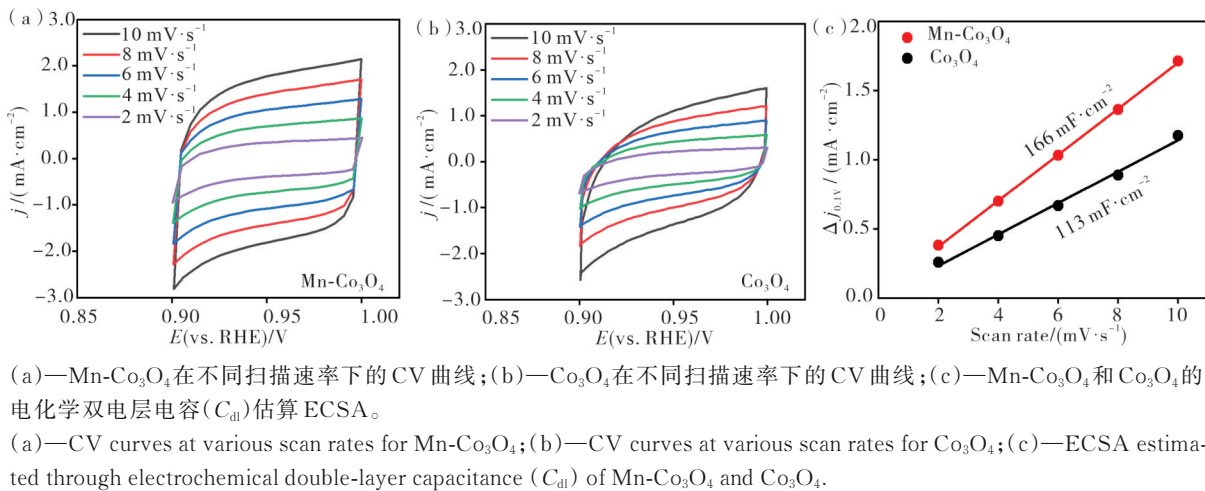


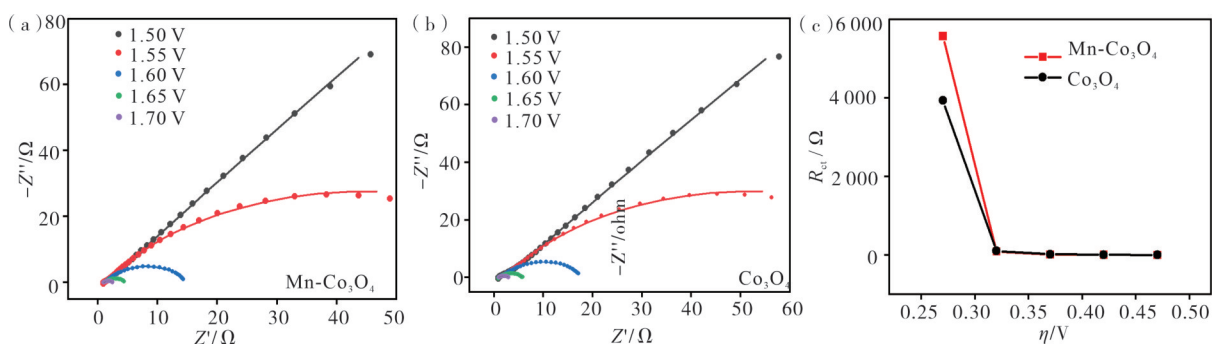
图4 Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的电化学活性面积(ECSA)

Figure 4 Electrochemical surface area (ECSA) of Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> samples

图5为Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂的阻抗图谱。从图5可见,通过对收集的电化学阻抗图谱(EIS)拟合分析,发现不同过电位下Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>电催化剂的电

荷转移电阻(R<sub>ct</sub>)较小,这意味着电极和电解质之间的电荷转移较快,表明OER活性较高。

通过计时电位法,测试了Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂在电



(a)—Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>在不同过电位下OER的奈奎斯特图;(b)—Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>在不同过电位下OER的奈奎斯特图;(c)—电催化剂产生的 $R_{ct}$ 与相应的过电位之间的关系。

(a)—Nyquist plots of Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrocatalysts for OER at various over-potentials;(b)—Nyquist plots of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrocatalysts for OER at various over-potentials;(c)—relationships between resulting  $R_{ct}$  with corresponding overpotentials on various electrocatalysts.

图5 Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂的电化学阻抗图谱

Figure 5 Electrochemical impedance spectroscopy of Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts

流密度为10 mA·cm<sup>-2</sup>条件下的电位稳定性,结果如图6所示。从图6可见,Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂在40 h内保持电流密度不发生改变,表明Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂具有很高的稳定性。表1为Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂OER活性与其他尖晶石氧化物相比较结果。

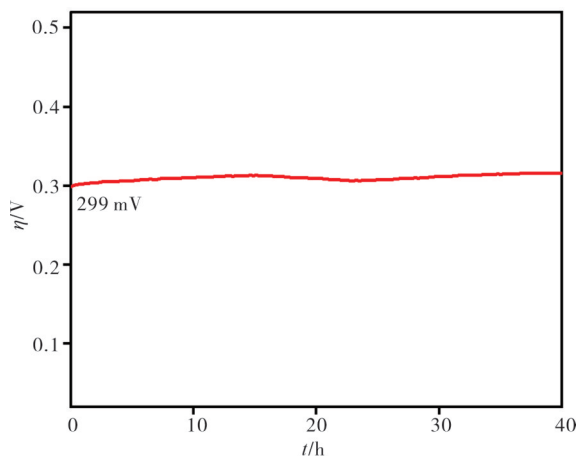


图6 Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的稳定性测试

Figure 6 Long-term stability test of Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

表1 对Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和已报道的尖晶石基电催化剂的OER性能进行动力学及10 mA·cm<sup>-2</sup>下的过电位的比较  
Table 1 Comparisons of OER performances in kinetics and overpotential at 10 mA·cm<sup>-2</sup> on Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and reported spinel based electrocatalysts

催化剂	Tafel斜率/ (mV·dec <sup>-1</sup> )	过电位/ mV	参考 文献
Mn-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	74	270	—
Ni <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	64	420	27
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DSNCs	88	340	28
超薄Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 纳米网络	76	307	29

### 3 结论

开发高效的析氧反应催化剂,有助于促进水分解过程的快速进行。尖晶石氧化物是一种具有高活性的非贵金属电催化剂,并且通过原子掺杂可以进一步提高其OER性能。本文利用Mn原子掺杂Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,构筑了氧桥连的Mn-O-Co的配位结构,通过协同耦合作用明显地提高了Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的OER催化性能。所制备的Mn-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表现出高效的催化活性(在电流密度10和100 mA·cm<sup>-2</sup>下过电位分别为270和335 mV),以及低的塔菲尔斜率(低至74 mV·dec<sup>-1</sup>)、快速的动力学和高耐久性(保持电流密度10 mA·cm<sup>-2</sup>达40 h)。

### 参考文献:

- [1] SHI Y, YU Y, LIANG Y, et al. In situ electrochemical conversion of an ultrathin tannin nickel iron complex film as an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58 (12): 3769-3773.
- [2] TAHIR M, PAN L, ZHANG R, et al. High-valence-state NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on nitrogen-doped carbon for oxygen evolution at low overpotential [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(9): 2177-2182.
- [3] TIAN L, ZHAI X, WANG X, et al. Advances in manganese-based oxides for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(29): 14400-14414.
- [4] GUO Y, GU J, ZHANG R, et al. Molecular crowding effect in aqueous electrolytes to suppress hydrogen reduction reaction and enhance electrochemical nitrogen reduction [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11 (36): 2101699.



- [5] KHALIL I E, XUE C, LIU W, et al. The role of defects in metal-organic frameworks for nitrogen reduction reaction: When defects switch to features [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (17) : 2010052.
- [6] VIJ V, SULTAN S, HARZANDI A M, et al. Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(10) : 7196-7225.
- [7] YANG D, ZHANG L, YAN X, et al. Recent progress in oxygen electrocatalysts for zinc-air batteries [J]. *Small Methods*, 2017, 1(12): 1700209.
- [8] ZHU Y, ZHOU W, ZHONG Y, et al. A perovskite nanorod as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(8) : 1602122.
- [9] GUO Q, MAO J, HUANG J, et al. Reducing oxygen evolution reaction overpotential in cobalt-based electrocatalysts via optimizing the “microparticles-inspider web” electrode configurations [J]. *Small*, 2020, 16(8): 1907029.
- [10] SONG J, WEI C, HUANG Z F, et al. A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(7): 2196-2214.
- [11] VOIRY D, SALEHI M, SILVA R, et al. Conducting MoS<sub>2</sub> nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Nano letters*, 2013, 13(12): 6222-6227.
- [12] ZHUANG L, GE L, YANG Y, et al. Ultrathin iron-cobalt oxide nanosheets with abundant oxygen vacancies for the oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1606793.
- [13] ZHANG B, ZHENG X, VOZNY O, et al. Homogeneously dispersed multimetal oxygen-evolving catalysts [J]. *Science*, 2016, 352(6283): 333-337.
- [14] MAIYALAGAN T, CHEMELEWSKI K R, MANTHIRAM A. Role of the morphology and surface planes on the catalytic activity of spinel LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> for oxygen evolution reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(2): 421-425.
- [15] WEI R, BU X, GAO W, et al. Engineering surface structure of spinel oxides via high-valent vanadium doping for remarkably enhanced electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(36): 33012-33021.
- [16] ZHANG Y Q, LI M, HUA B, et al. A strongly cooperative spinel nanohybrid as an efficient bifunctional oxygen electrocatalyst for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 236: 413-419.
- [17] ZHOU Y, SUN S, WEI C, et al. Significance of engineering the octahedral units to promote the oxygen evolution reaction of spinel oxides [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(41): 1902509.
- [18] WEI C, FENG Z, SCHERER G G, et al. Cations in octahedral sites: A descriptor for oxygen electrocatalysis on transition-metal spinels [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(23): 1606800.
- [19] ZHAO Q, YAN Z H, CHEN C C, et al. Spinels: Controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10121-10211.
- [20] WU T Z, SUN S N, SONG J J, et al. Iron-facilitated dynamic active-site generation on spinel CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with self-termination of surface reconstruction for water oxidation [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 763-772
- [21] SUN S N, SUN Y M, ZHOU Y, et al. Shifting oxygen charge towards octahedral metal: A way to promote water oxidation on cobalt spinel oxides [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131: 6103-6108.
- [22] WANG X T, OUYANG T, WANG L, et al. Redox-inert Fe<sup>3+</sup> ions in octahedral sites of Co-Fe spinel oxides with enhanced oxygen catalytic activity for rechargeable zinc-air batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(38): 13425-13430.
- [23] ZHOU Y, SUN S, SONG J, et al. Enlarged Co-O covalency in octahedral sites leading to highly efficient spinel oxides for oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(32): 1802912.
- [24] 任富忠, 冯伟, 潘开进, 等. 铁掺杂对于二氧化锰催化剂表面吸附机理的理论研究 [J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(2): 134-138.
- [25] 曾小军, 张校焯, 丁俊卿. 三维 Co<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>x</sub>n 纳米薄膜的制备及电化学储能特性 [J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(3): 402-408.
- [26] CHOUDHURY B, CHOUDHURY A. Oxygen vacancy and dopant concentration dependent magnetic properties of Mn doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle [J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13:1025-1031.
- [27] LI Y G, HASIN P, WU Y Y. NiCoO nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22: 1926-1929.
- [28] HU H, GUAN B Y, XIA B Y, et al. Designed formation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> double-shelled nanocages with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 5590-5595
- [29] LI Y, LI F M, MENG X Y, et al. Ultrathin Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomeshes for the oxygen evolution reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(3): 1913-1920.

# Preparation and Performance of Mn-Doped $\text{Co}_3\text{O}_4$ Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction

HUANG Churong, YUE Xin\*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Hydrogen energy holds significant importance in alleviating energy crises and environmental pollution. The sluggish kinetics of the oxygen evolution reaction (OER) in electrochemical water splitting limits the rate of hydrogen production, thus the development of efficient OER catalysts is crucial to promote the rapid progress of the water splitting process. In catalyst selection, spinel oxides are considered as promising non-precious metal electrocatalysts due to their unique electronic structure and excellent OER performance. Atomic doping design is the most feasible strategy to enhance the OER performance of spinel oxides. Results demonstrate that the Mn-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrocatalyst synthesized via a one-step hydrothermal method, by introducing Mn atoms, constructs an oxygen-bridged Mn-O-Co coordination structure, thereby enhancing the OER catalytic performance of Mn- $\text{Co}_3\text{O}_4$  through synergistic coupling effects. The prepared Mn- $\text{Co}_3\text{O}_4$  exhibits efficient catalytic activity, with overpotentials of 270 and 335 mV at current densities of 10 and 100  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectively; moreover, Mn- $\text{Co}_3\text{O}_4$  demonstrates rapid kinetic performance with a Tafel slope as low as 74  $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ . Additionally, Mn- $\text{Co}_3\text{O}_4$  displays excellent stability, maintaining stability for up to 40 h at a current density of 10  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . This study provides insights for the development of efficient OER catalysts.

**Keywords:** spinel oxide;  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; Mn atom doping; one-step hydrothermal method; oxygen evolution reaction (OER); non-precious metal electrocatalyst; catalytic performance; stability

(学术编辑:黎小辉)