

综述

## 二氧化锰基电催化材料研究进展

邵伟春<sup>1</sup>, 郭孟伟<sup>1</sup>, 王恩泽<sup>1</sup>, 张启波<sup>1,2\*</sup>

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 二氧化锰 ( $\text{MnO}_2$ ) 具有资源丰富、成本廉价、电化学性能优良等优点, 被广泛应用于电催化、电化学储能、生物医学和电致变色等领域。该文总结归纳了  $\text{MnO}_2$  的结构特征及其合成方法; 系统分析了  $\text{MnO}_2$  晶型、微观形貌、电子结构与催化性能间的构效关系及其在构筑高效催化电极材料方面的应用及性能优化策略; 综述了  $\text{MnO}_2$  作为电极材料在电催化领域的最新研究进展, 包括析氧、析氢、氮还原、尿素氧化、二氧化碳还原、醇氧化; 结合当前研究存在的问题, 展望了  $\text{MnO}_2$  基催化电极材料的发展方向。

**关键词:** 二氧化锰; 电极材料; 电催化; 构效关系; 性能优化

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2023)11-2321-15

### Recent advances in manganese dioxide-based electrocatalytic materials

SHAO Weichun<sup>1</sup>, GUO Mengwei<sup>1</sup>, WANG Enze<sup>1</sup>, ZHANG Qibo<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Cleaning Utilization in Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

**Abstract:** Manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ), with its advantages of abundant resources, low cost, and excellent electrochemical performance, is widely used in electrocatalysis, electrochemical energy storage, biomedicine, and electrochromic devices. In this review, the structural characteristics and synthetic methods of  $\text{MnO}_2$  were summarized. The structure-activity relationship between the crystal shape, microstructure, electronic structure of  $\text{MnO}_2$  and catalytic performance was then systematically analyzed, followed by discussion on its application in constructing high-efficient catalytic electrode materials and performance optimization strategy. The latest progress on application of  $\text{MnO}_2$  as electrocatalysts in oxygen evolution, hydrogen evolution, nitrogen reduction, urea oxidation, carbon dioxide reduction, and alcohol oxidation were reviewed. Finally, the development direction of manganese dioxide-based catalytic electrode materials was prospected based on the existing problems.

**Key words:**  $\text{MnO}_2$ ; electrode materials; electrocatalysis; structure-activity relationship; performance optimization

锰 (Mn) 的矿产资源丰富, 在地壳中含量约为 0.09%, 仅次于过渡金属元素铁 (含量为 4.75%) 和钛 (含量为 0.58%)<sup>[1]</sup>。调查发现, 自然界存在超过 50 种锰氧化物或氢氧化物矿床。其中, 常见的有软锰矿 ( $\text{MnO}_2$ )、水锰矿 ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、黑锰矿 ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) 以及褐锰矿 ( $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ )<sup>[2]</sup>。在已知锰氧化物中, 二氧化锰 ( $\text{MnO}_2$ ) 的晶型种类多达 20 余种,

其结构与性质之间存在密切联系。梳理  $\text{MnO}_2$  晶体结构与性质间的对应关系, 对指导先进  $\text{MnO}_2$  基电极材料的开发至关重要。

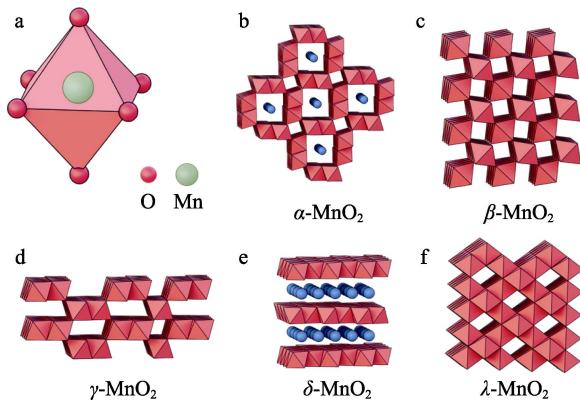
$\text{MnO}_2$  晶体结构复杂多样, 以混合晶型为主, 通常用  $\text{MnO}_x$  来表示其分子式 ( $x$  为含氧量, 即 O 与 Mn 的物质的量比), 且  $x$  取值一般小于 2<sup>[3-4]</sup>。 $\text{MnO}_2$  是由 1 个 Mn 原子与 6 个相邻 O 原子组成的六方密

收稿日期: 2023-01-09; 定用日期: 2023-04-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230023

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52361039, 21962008)

作者简介: 邵伟春 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 2218574838@qq.com。联系人: 张启波 (1984—), 男, 教授, E-mail: qibozhang@kust.edu.cn。

堆八面体单元 ( $[\text{MnO}_6]$ ) 构成<sup>[5]</sup>, 如图 1a 所示。根据  $\text{MnO}_2$  中  $[\text{MnO}_6]$  单元的不同连接方式, 可将  $\text{MnO}_2$  分为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\lambda$  和  $\delta$  5 种主晶型<sup>[5-6]</sup>; 此外, 由  $\text{MnO}_2$  中纵横八面体  $[\text{MnO}_6]$  单元在空间上的排布差异, 可对不同晶型的  $\text{MnO}_2$  进一步分类, 其中,  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  属于一维隧道结构,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  属于二维层状结构, 而  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  则属于三维网状结构<sup>[7]</sup>, 如图 1b~f 所示。



蓝色小球为  $\text{MnO}_2$  晶格中嵌入的其他离子

图 1  $\text{MnO}_2$  的基本结构单元  $[\text{MnO}_6]$  (a) 及常见晶型示意图<sup>[5,7]</sup>:  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  (b)、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (c)、 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  (d)、 $\delta$ - $\text{MnO}_2$  (e)、 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  (f)

Fig. 1 Schematic diagrams of basic structure of  $[\text{MnO}_6]$  unit (a) and common crystal forms of  $\text{MnO}_2$ <sup>[5,7]</sup>:  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  (b),  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (c),  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  (d),  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  (e),  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  (f)

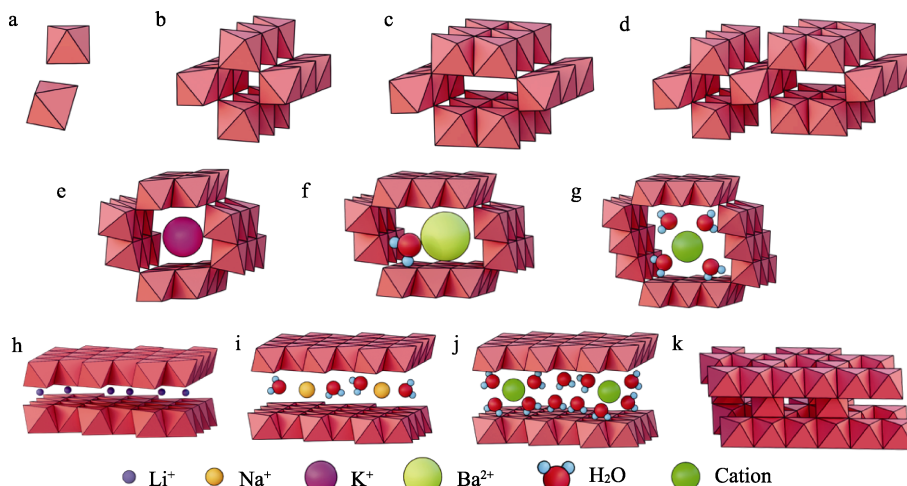


图 2 不同晶体构型的  $\text{MnO}_2$ <sup>[17-22]</sup>:  $[\text{MnO}_6]$  八面体单元 (a)、 $T(1 \times 1)$  (b)、 $T(1 \times 2)$  (c)、 $T(1 \times 1)/T(1 \times 2)$  (d)、 $T(2 \times 2)$  (e)、 $T(2 \times 3)$  (f)、 $T(3 \times 3)$  (g)、 $T(1 \times \infty)$  (h)、 $T(2 \times \infty)$  (i)、 $T(3 \times \infty)$  (j)、尖晶石结构 (k)

Fig. 2  $\text{MnO}_2$  with different crystal configurations<sup>[17-22]</sup>:  $[\text{MnO}_6]$  octahedral element (a),  $T(1 \times 1)$  (b),  $T(1 \times 2)$  (c),  $T(1 \times 1)/T(1 \times 2)$  (d),  $T(2 \times 2)$  (e),  $T(2 \times 3)$  (f),  $T(3 \times 3)$  (g),  $T(1 \times \infty)$  (h),  $T(2 \times \infty)$  (i),  $T(3 \times \infty)$  (j), spinel structure (k)

$\alpha$ - $\text{MnO}_2$  晶体含有丰富的空穴或孔道结构 (又称隧道), 通常用  $T(m \times n)$  来表示该类晶体结构<sup>[17]</sup>, 其中,  $T$  表示隧道,  $m$  和  $n$  分别表示隧道的高度和宽度, 均为八面体结构单元  $[\text{MnO}_6]$  层数。  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$

$\text{MnO}_2$  作为最常见的锰系氧化物, 具有资源丰富、成本廉价、电化学性能优良等优点, 被广泛应用于电化学储能、电催化、生物医学和电致变色等领域<sup>[8-12]</sup>。在电催化方面,  $\text{MnO}_2$  可作为电解水制氢<sup>[13]</sup>、氮还原合成氨<sup>[14]</sup>、尿素氧化<sup>[15]</sup>和醇氧化<sup>[16]</sup>等反应过程的催化电极材料。本文系统分析了  $\text{MnO}_2$  的结构特征, 总结了  $\text{MnO}_2$  的主要合成方法、结构表征和催化性能评估方式, 重点综述了近年来其在电催化领域的最新研究进展; 同时, 展望了  $\text{MnO}_2$  基催化电极的发展方向及应用前景, 可为制备高性能  $\text{MnO}_2$  基催化电极材料提供参考。

## 1 $\text{MnO}_2$ 的结构特征

$\text{MnO}_2$  中的  $\text{Mn}$  以 +4 价为主, 同时兼存少量的 +2 价和 +3 价; 不同价态的  $\text{Mn}$  之间存在相互转化趋势, 导致晶体结构内部产生缺陷, 呈现出丰富的空间构型。此外, 不同构型的  $\text{MnO}_2$  具有迥异的孔道尺寸、晶体粒度和晶格缺陷, 导致其物化性质差异明显。 $\text{MnO}_2$  的空间构型主要包括隧道状、层状和三维网状。

### 1.1 隧道状 $\text{MnO}_2$

$[\text{MnO}_6]$  八面体单元 (图 2a) 通过共边 (或共棱) 的方式形成单链或双链, 链之间又通过共角沿垂直平面方向延伸, 构成隧道状的  $\text{MnO}_2$ 。在众多  $\text{MnO}_2$  晶型中, 常见的  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$  和  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  等都属于隧道状  $\text{MnO}_2$ , 如图 2b~g 所示。

四方晶系中的  $[\text{MnO}_6]$  八面体双链通过共边和共角的方式在空间按一定方向延伸构成隧道结构, 如图 2c~e 所示。其中, 大尺寸的  $T(2 \times 2)$  允许  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  等离子及  $\text{H}_2\text{O}$  分子通过, 这些离子

或分子有利于维持隧道的结构平衡和电荷平衡, 使  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  在较高温度下也具有良好的稳定性和活性<sup>[18-23]</sup>。目前,  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  在电极材料、氧化剂和脱色剂等领域应用广泛<sup>[24]</sup>。

$\beta$ - $\text{MnO}_2$  结构与金红石 ( $\text{TiO}_2$ ) 型结构类似, 其  $[\text{MnO}_6]$  八面体构成的单链通过相邻公共棱链接形成  $T(1 \times 1)$ <sup>[18]</sup>, 如图 2b 所示。与  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  相比,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  的隧道结构尺寸较小, 不利于离子的进入或扩散<sup>[20]</sup>, 导致  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  催化性能相对较差, 一般不用作电极材料。

$\gamma$ - $\text{MnO}_2$  属于六方晶系, 与  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  和  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  相比, 其隧道结构更为复杂。 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  的隧道结构由  $[\text{MnO}_6]$  八面体单链与双链不规则交替生长而成, 呈现 2 种或多种隧道共生的特点, 这种无序生长方式使  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  晶体内含有大量的缺陷 (如堆垛层错、空位等), 利于离子的扩散, 从而使其具有优异的催化活性<sup>[17]</sup>。 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  被广泛应用于电池材料、催化材料等领域<sup>[25]</sup>。

## 1.2 层状 $\text{MnO}_2$

在众多  $\text{MnO}_2$  晶体结构中,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  呈现独特的二维层状结构, 其主要由  $[\text{MnO}_6]$  八面体通过共用棱形成二维片层, 且片层之间常存在一些用来保持结构平衡、电荷平衡的阳离子和  $\text{H}_2\text{O}$  分子<sup>[18]</sup>, 如图 2h-j 所示。 $\delta$ - $\text{MnO}_2$  层间距发生变化时, 其结构种类也随之改变。当  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  层间距为 0.55 nm 时, 其结构类型为  $(1 \times \infty)$  的 Vernadite (水羟锰矿) 结构, 层间一般存在  $\text{Li}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$ <sup>[19]</sup>; 当  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  层间距为 0.70 nm 时, 其结构类型为  $(2 \times \infty)$  的 Birnessite (水钠锰矿) 结构, 层间一般存在  $\text{Na}^+$  或  $\text{K}^+$  等离子及 1 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子层<sup>[21]</sup>; 而当  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  层间距为 1.00 nm 时, 其结构类型为  $(3 \times \infty)$  的 Buserite (布塞尔矿) 结构, 层间比 Vernadite 结构多 2 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子层<sup>[22]</sup>。与其他晶型相比,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  独特的层状结构, 使其拥有更大的比表面积和更多的活性位点, 被广泛应用于电极材料、催化、吸附等领域<sup>[26]</sup>。

## 1.3 三维网状 $\text{MnO}_2$

$\lambda$ - $\text{MnO}_2$  是  $\text{MnO}_2$  的一种亚稳态形式, 属于立方晶系, 具有典型的尖晶石结构, 如图 2k 所示。 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  可通过酸处理去除  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中的  $\text{Li}^+$  来合成<sup>[27]</sup>。相较于其他晶型,  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  的晶体结构更为复杂, 由  $[\text{MnO}_6]$  八面体和  $[\text{MnO}_5]$  四角锥共面形成<sup>[28]</sup>。 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  具有较大的比表面积、丰富的表面活性氧, 被广泛应用于电化学储能和电极材料等领域<sup>[29]</sup>。

综上, 不同晶体构型的  $\text{MnO}_2$  通常表现出不同的电催化性能。与隧道结构相比, 物质传输空间大、导电性较好的层状结构具有更好的催化性能, 如  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ; 此外, 对于隧道状  $\text{MnO}_2$ , 其催化活性受

隧道尺寸的影响。一般情况下, 隧道尺寸越大, 越有利于活性物质的传输, 其催化性能越好。

## 2 $\text{MnO}_2$ 电极材料的合成方法

探究适合的合成方法实现特定结构  $\text{MnO}_2$  电极材料的定向制备, 揭示电极结构与催化性能间的构效关系, 可为开发高性能  $\text{MnO}_2$  基电催化材料提供指导。以下论述  $\text{MnO}_2$  的合成方法及其优缺点, 包括水热法、电化学沉积法、溶胶-凝胶模板法、固相法、热分解法、溶剂回流法等。

### 2.1 水热法

水热法是当前应用较为广泛的合成方法之一, 通过加热使反应釜内部的溶剂汽化, 在密封空间内形成反应所需的高温高压环境, 使反应物在特定条件下发生化学反应, 进行晶体生长。水热法可用于合成尺寸和形貌可控的多种电极材料, 具有产物纯度高、结晶性好等优点。然而, 水热合成大多需要在高温高压条件下进行, 一般用于实验室小规模合成。

水热合成能有效调控  $\text{MnO}_2$  的形貌和晶体生长方式。例如, WANG 等<sup>[30]</sup>以硫酸锰和过硫酸铵为原料, 通过水热法制备了  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  和  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  两种不同晶型的电极材料。HE 等<sup>[31]</sup>以高锰酸钾和葡萄糖为原料, 通过水热法在 100 °C、12 h 和 120 °C、24 h 条件下分别制备了纳米线结构的  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  和纳米棒结构的  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 。类似地, LI 等<sup>[32]</sup>以高锰酸钾和盐酸为原料通过水热法合成了  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  纳米线、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$  纳米棒、 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  纳米球和  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  纳米片。以  $\text{NaMnO}_4$  和  $\text{KCl}$  为原料水热合成  $\text{MnO}_2$  时, 控制反应温度, 可得到纳米棒、纳米线、纳米花、纳米片等不同形貌的  $\text{MnO}_2$ ; 此外, 通过改变  $\text{K}^+$  浓度, 可使  $\text{MnO}_2$  的晶型在  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\lambda$ 、 $\delta$  相之间转变, 实现晶型调控<sup>[33]</sup>。综上, 通过改变原料比例、水热合成温度和时间, 可有效调控  $\text{MnO}_2$  的晶型和形貌, 从而获得催化性能不同的  $\text{MnO}_2$  基电极材料。

### 2.2 电化学沉积法

电化学沉积法是指在外加电场作用下, 电解液中离子发生电化学氧化/还原反应, 进而在电极上成核、生长得到目标产物。电化学沉积法是一种灵活、高效的电极材料制备技术, 通过选择性调节电沉积条件 (电解体系、前驱体类型及浓度等) 和参数 (电极电位、电流密度、电沉积模式、温度、沉积时间等), 可制备出具有特定成分、结构、形貌和性能的电极材料。例如, WU 等<sup>[34]</sup>以  $\text{TiO}_2$  纳米阵列 (TNAs) 为载体, 采用电沉积法制备了  $\text{Pd-MnO}_2/\text{TNAs}$  复合电极材料。相较于水热法, 电化学沉积可在结构更复杂的基底上进行, 精确控制沉积层的化学组成、结构与厚度。此外, 电化学沉积法工艺

简单, 生产方式灵活, 对设备依附性小, 适用于规模化生产。

### 2.3 其他合成法

除水热法和电化学沉积法外,  $\text{MnO}_2$  的合成方法还包括溶胶-凝胶模板法、固相法、热分解法、溶剂

回流法等, 但相关报道较少。表 1 总结了这些合成方法涉及的原理, 并对各自的优缺点进行了对比。与粉体负载型电极材料相比, 构筑  $\text{MnO}_2$  原位生长的集成式电极结构, 能更好地实现电子传导, 从而加速电极反应。

表 1  $\text{MnO}_2$  的主要合成方法<sup>[35-47]</sup>  
Table 1 Main synthesis methods of  $\text{MnO}_2$ <sup>[35-47]</sup>

合成方法	原理	优点	缺点
粉体产品			
溶胶-凝胶模板法	前驱体经水解、缩合等化学反应, 并陈化后形成凝胶, 再经干燥、高温焙烧得到目标材料	产率高、纯度好、形貌和孔结构可调	结晶性差、形貌不均匀
固相法	通过固态反应物之间的相互接触、反应、成核与生长等步骤合成所需材料	制备工艺简单、产量大	反应条件苛刻, 需要较高的反应温度
热分解法	合成热稳定性差的前驱体, 经化学转化或煅烧等方式分解前驱体盐制备目标产物	纯度高、结晶性好、形貌可调	受前驱体影响显著、晶型难以控制、需要较高的反应温度
溶剂回流法	反应在具有挥发性的有机溶剂中进行, 经回流加热, 合成目标材料	产物晶型和结构可调	操作相对繁琐、耗时长、产率较低
低温液相法	在较低的反应温度 (<100 °C) 下, 通过在溶剂中进行晶体的成核、结晶、生长等过程制备所需产物	反应条件温和、产物晶型和结构可调	反应周期长、结晶性差
超声法	通过液体作为介质引入超声波的“空化”作用合成目标材料	反应条件温和、加速化学反应、缩短材料晶化时间、易形成缺陷表面	反应不易控制、难以大规模生产
粉体产品和自支撑型集成式电极			
水热法	以水作为反应溶剂, 在反应釜中加热并产生高温、高压的反应环境, 使溶液中的反应物发生化学反应, 进行晶体生长	产物纯度高、分散性好、结晶性好、形貌多样化且均一	反应周期长、难以实现规模化生产
电化学沉积法	在电场作用下, 电解液中离子发生电化学反应, 进而在电极上成核、生长得到目标产物	操作简单、快速、可控性好、可实现在集流体上原位生长	低温下结晶性差

在众多合成方法中, 水热合成和电化学沉积可实现  $\text{MnO}_2$  活性相在集流体上的原位生长, 形成自支撑型集成式电极材料。水热合成的影响因素较多, 除反应温度和时间外, 还包括体系组成、溶液 pH、反应物浓度及模板剂等, 并受设备限制。因此, 水热合成难以实现规模化批量生产。电化学沉积法可用于工业规模化生产, 但在低温下沉积  $\text{MnO}_2$  基材料, 存在效率低、结晶性差等问题。其他合成方法也存在相似的问题, 如固相法虽产量大、工艺简单, 但其反应条件苛刻。目前, 单一合成方法制备的  $\text{MnO}_2$  基催化剂存在结构调控困难、难以规模化生产等问题, 后续可考虑多种合成方法联用, 以实现特定需求  $\text{MnO}_2$  基电极材料的高效制备 (如将电沉积法与热处理进行有机结合, 可改善电沉积制备样品的结晶性; 水热法与焙烧法联用可合成催化性能优异的  $\text{MnO}_2$  基复合电极)。

### 3 电极材料结构表征和电催化性能评估

电极材料的催化性能与其结构密切相关, 需采用科学的测试手段表征电极的结构及其在催化反应过程中的变化规律, 从而揭示电催化机理。通常, 借助 X 射线衍射仪 (XRD) 分析电极材料的物相组成, 并利用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 观察其微观结构与形貌, 分析其在反应过程中的物相和形貌变化<sup>[48]</sup>。此外, 结合 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析催化反应中电极表面的元素价态变化和电子转移途径, 明确电极材料的催化反应机理。

在电极结构表征基础上, 还需借助电化学测试来评判电极材料的催化性能, 如采用循环伏安法 (CV)、线性扫描伏安法 (LSV)、塔菲尔斜率 (Tafel Slope) 和电化学阻抗谱 (EIS) 等方法来研究电极



的催化活性; 采用计时电位法 ( $E-t$ ) 和计时电流法 ( $i-t$ ) 等来评判电极的催化稳定性<sup>[49-50]</sup>。在电催化裂解水制氢领域, 主要根据反应过电位、Tafel 斜率和性能保持率等参数来综合评估电极材料的催化性能; 此外, 以产物转化率、法拉第效率、选择性等作为电极材料在氮还原、尿素氧化、二氧化碳还原和醇氧化等催化过程中的性能评价依据。

## 4 MnO<sub>2</sub> 电极材料的催化应用

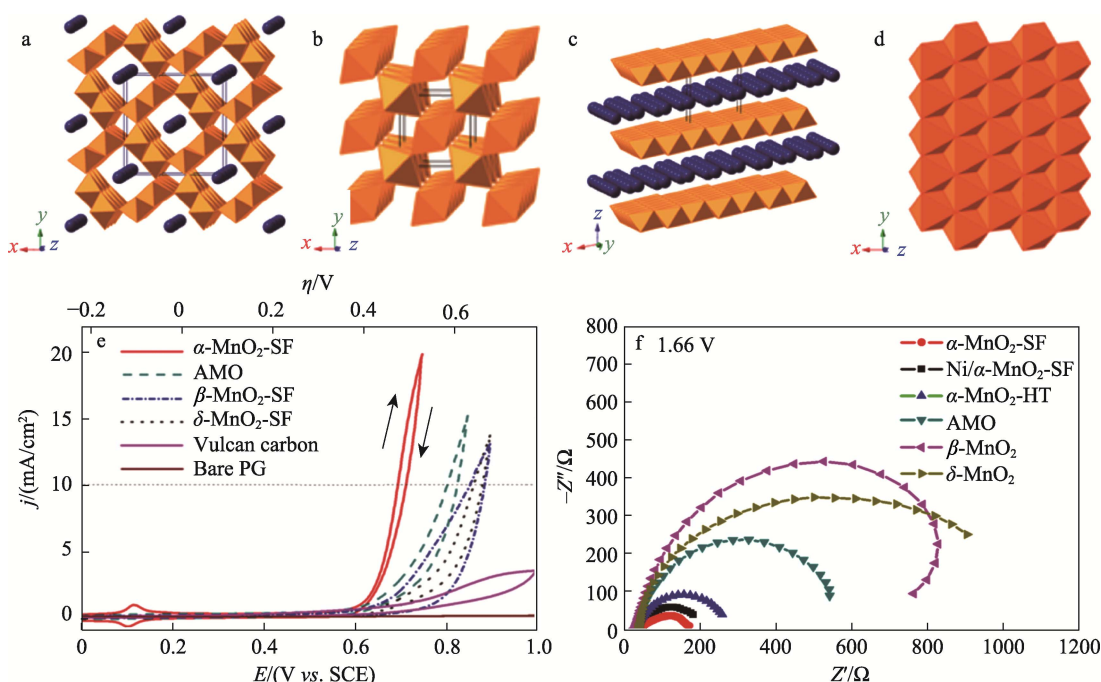
MnO<sub>2</sub> 具有独特的层状结构、丰富的价态和价电子结构, 在催化析氧、催化析氢、氮还原、尿素氧化、CO<sub>2</sub> 还原、醇氧化等电催化领域表现出良好的应用前景。然而, MnO<sub>2</sub> 的导电性较差, 通过金属或非金属掺杂、构建缺陷等手段对电子结构进行调控, 可增强电极的导电性。此外, 调变 MnO<sub>2</sub> 的晶型、构建高比表面积的纳米结构可增加电极的活性位点, 提高其催化活性。

### 4.1 析氧反应 (OER)

电解水制氢是解决当前能源短缺和环境污染问题的有效方法之一<sup>[51]</sup>。然而, 析氧反应涉及四电子

转移、反应能垒高, 是电解水制氢的限制性因素<sup>[52-53]</sup>。研发具有高性能的催化电极能有效降低 OER 的活化能, 加速反应的进行。非贵金属基催化材料成本低、结构可控, 可作为良好的电解水催化剂<sup>[54]</sup>。其中, MnO<sub>2</sub> 材料具有储量丰富、价格低廉、性能优异等优点, 在 OER 催化领域中应用广泛。

通过优化晶型、调控电子结构和增加活性位点数, 可提高 MnO<sub>2</sub> 基电极材料的 OER 催化性能。研究发现, MnO<sub>2</sub> 的晶型结构与其电催化析氧性能存在对应关系。MENG 等<sup>[55]</sup>通过非溶剂法 (SF) 和水热法 (HT) 分别合成了  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、 $\beta$ -MnO<sub>2</sub>、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 与非晶型锰氧化物 (AMO), 如图 3a-d 所示, 并对比了其在碱性介质中的 OER 电催化性能。与其他 3 种晶型相比,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 具有 T (2×2) 的大尺寸隧道结构, 有利于 OER 中间体的嵌入/脱出和转化, 其结构中存在大量的双氧桥作为质子化位点, 在 0.1 mol/L KOH 溶液中表现出优异的 OER 活性 (图 3e)。电化学阻抗数据 (图 3f) 显示,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 电极上 OER 的电荷转移电阻仅为 91.8  $\Omega$ , 远低于  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (613  $\Omega$ ) 和  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (666  $\Omega$ )。



a~d 中橙色代表 [MnO<sub>6</sub>] 八面体, 蓝色代表允许通过的金属阳离子 (如 K<sup>+</sup>) 或水分子; PG 表示多孔石墨

图 3 不同 MnO<sub>2</sub> 晶体结构示意图:  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (a)、 $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (b)、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (c)、非晶锰氧化物 (d) 及不同锰氧化物负载在旋转圆盘电极上测得的伏安曲线 (测试溶液为 0.1 mol/L KOH 溶液, 扫速为 5 mV/s、转速为 1600 r/min) (e), 不同锰氧化物电极材料的电化学阻抗图 (测试溶液为 0.1 mol/L KOH 溶液, 测试电极为 PG) (f)<sup>[55]</sup>

Fig. 3 Crystal structures of different MnO<sub>2</sub>:  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (a),  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (b),  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (c), amorphous manganese oxide (d), voltammetry curves measured on rotating disc electrode with different MnO<sub>2</sub> loads (the test solution is 0.1 mol/L KOH solution with a scan speed of 5 mV/s and a rotation speed of 1600 r/min) (e), electrochemical impedance plots of different MnO<sub>2</sub> electrode materials (the test solution is 0.1 mol/L KOH solution, and the test electrode is PG carbon electrode) (f)<sup>[55]</sup>

此外, 将不同晶型的 MnO<sub>2</sub> 与 IrO<sub>2</sub> 复合可制备出 OER 活性良好的 IrO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> 电极材料<sup>[56]</sup>。相较于

$\delta$ -MnO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 与 IrO<sub>2</sub> 复合有利于生成尺寸更小的 IrO<sub>2</sub> 微粒, 并诱导生成丰富的

高价态  $\text{IrO}_x$ ，从而获得 OER 催化性能优异的  $\text{IrO}_2/\alpha\text{-MnO}_2$  电极。施加 1.53 V vs. RHE 电位时， $\text{IrO}_2/\alpha\text{-MnO}_2$  电极在酸性和碱性介质中的质量活性分别为 216.67 A/g<sub>Ir</sub> 和 655.33 A/g<sub>Ir</sub>，其酸性 OER 活性是商用  $\text{IrO}_2$  的 5.7 倍。

通过异原子掺杂<sup>[57-61]</sup>、缺陷构建<sup>[62]</sup>等手段可有效调控  $\text{MnO}_2$  的电子结构，增强导电性，从而提高电极的 OER 催化活性。研究发现，Ag 掺入  $\text{MnO}_2$  显著增强了  $\text{MnO}_2$  的电子转移能力和导电性，使其 OER 动力学和催化活性得到明显提升<sup>[57]</sup>。BERA 等<sup>[63]</sup>以高锰酸钾和草酸锰为原料，通过水热法与焙烧法联用，制备了不同 Ni 掺杂量的  $\text{MnO}_2\text{-Ni}$  电极（图 4a），并对分析了 Ni 掺杂量对  $\text{MnO}_2$  电极 OER 催化性能的影响。在电化学反应过程中，电极表面的晶体结构会发生晶格畸变（即 JT 效应），导致晶格发生膨胀或收缩。 $\text{MnO}_2\text{-Ni}_{0.02}$  在 OER 过程中发生了晶格收缩，在晶格收缩过程中，Mn 和 Ni 原子核外电子将发生跃迁，导致核外电子在电子轨道中被重新分配。 $\text{MnO}_2$  晶格中 Ni 原子的掺入促进了氧桥中  $\pi\text{-}\pi$  键的相互作用，使电子从 Ni 位点向  $\text{Mn}^{4+}$  位点转移（图 4b），从而优化了  $\text{Mn}^{4+\delta}$  位点的电子结构，提高了  $\text{MnO}_2\text{-Ni}$  电极的导电性和 OER 催化活性。当

Ni 掺杂量为 0.02 mol 时， $\text{MnO}_2\text{-Ni}_{0.02}$  电极驱动 10 mA/cm<sup>2</sup> 所需 OER 过电位仅为 445 mV，优于纯  $\text{MnO}_2$  的 610 mV；此外， $\text{MnO}_2\text{-Ni}_{0.02}$  电极的 Tafel 斜率仅为 86 mV/dec，表现出良好的催化动力学，如图 4c~d 所示。类似地，YANG 等<sup>[58]</sup>通过研究不同原子（Ni、Co、Cu、Zn、Fe）掺杂的  $\text{MnO}_2$  电极，发现 Ni 掺杂能有效调控  $\text{MnO}_2$  的电子结构并改善其导电性，从而赋予电极更佳的 OER 催化活性。除了金属掺杂，非金属碳的掺杂也可提升  $\text{MnO}_2$  的催化性能。与纯  $\text{MnO}_2$  相比，碳点（CDs）的引入可增大  $\text{MnO}_2$  的比表面积，提高导电性，以获得更加优异的 OER 催化活性<sup>[59]</sup>。多孔基体可作为  $\text{MnO}_2$  活性相生长的载体，形成自支撑构型的集成式结构。这种电极结构具有更大的比表面积和丰富的活性位点，保障导电性的同时提供良好的传质（电解液和气泡）特性，有利于提高  $\text{MnO}_2$  电极的催化活性和稳定性。例如，ZHAO 等<sup>[62]</sup>以高锰酸钾为原料，通过水热法在多孔泡沫镍（NF）基体上原位合成了具有出色 OER 和析氢反应（HER）电催化性能的双层  $\delta\text{-MnO}_2$  纳米片。在 1.0 mol/L KOH 电解液中，双层  $\delta\text{-MnO}_2/\text{NF}$  电极驱动 10 mA/cm<sup>2</sup> 的 OER 过电位和 Tafel 斜率分别为 320 mV 和 40 mV/dec。

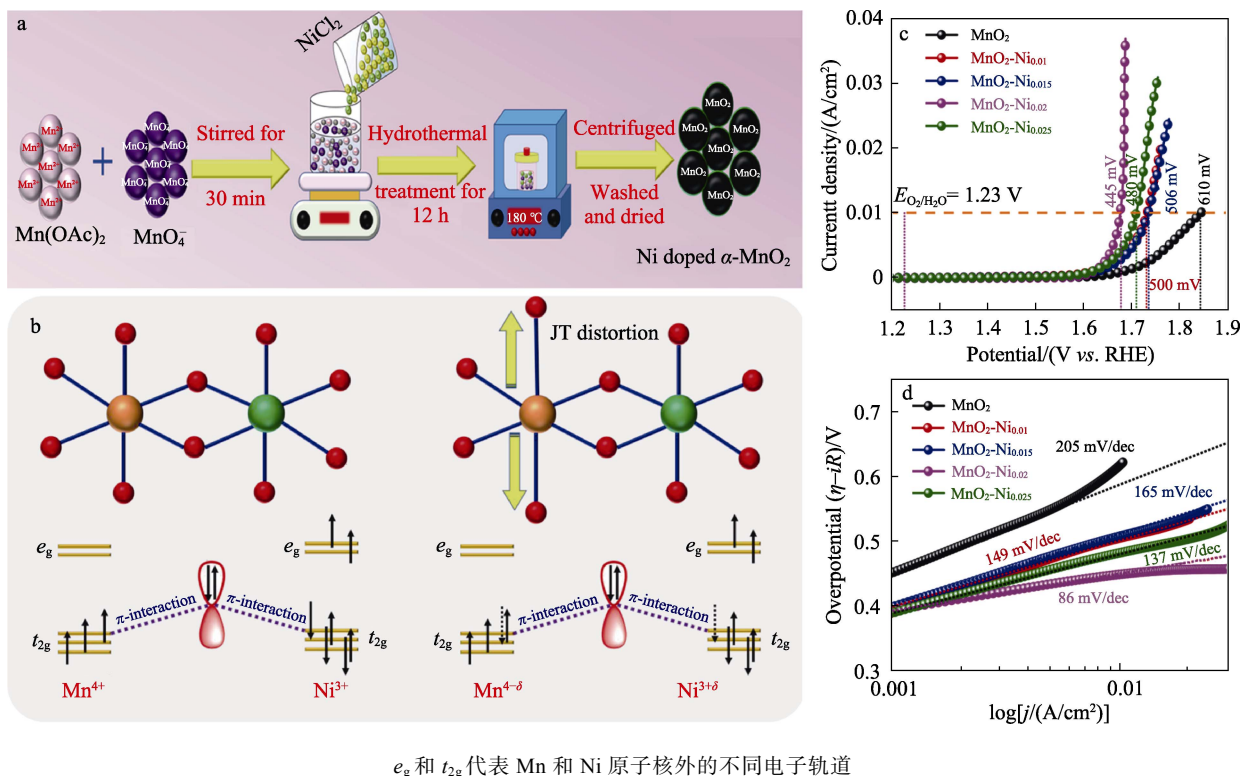


图 4 Ni 掺杂  $\text{MnO}_2$  合成示意图 (a); Ni 位点通过氧桥向  $\text{Mn}^{4+}$  转移电子示意图 (b); 线性扫描曲线 (测试溶液为 0.1 mol/L KOH, 扫速为 5 mV/s) (c); Tafel 斜率 (d)<sup>[63]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of Ni-doped  $\text{MnO}_2$  synthesis (a); Schematic diagram of electron transfer from Ni site to  $\text{Mn}^{4+}$  ion via oxygen bridge (b); Linear sweep voltammogram (test solution is 0.1 mol/L KOH with a sweep rate of 5 mV/s) (c) and corresponding Tafel slopes (d)<sup>[63]</sup>

计算分析发现, 双层  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  纳米片良好的 OER 催化性能, 归因于电极表面丰富的 O 空位和  $\text{Mn}^{3+}$  活性位点, 增强了电极导电性和水吸附性能。类似地, XIONG 等<sup>[64]</sup>以高锰酸钾和硫代乙酰胺 (TAA) 为原料, 通过水热法在 NF 上合成了自支撑型  $\text{NF-Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}_2$  复合电极。原位生长的  $\text{NF-Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}_2$  电极呈现出分层异构排列特征, 并暴露出大量的 HER/OER 活性异质界面 (图 5a)。这些分级异质界面有利于  $\text{OH}^-$  在电极表面被有效吸附和转化, 增强了

$\text{NF-Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}_2$  电极的 OER 催化性能, 其催化机理如图 5b 所示。在 1.0 mol/L KOH 电解液中,  $\text{NF-Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}_2$  驱动  $100 \text{ mA/cm}^2$  所需 OER 过电位仅为 348 mV, Tafel 斜率仅为 61 mV/dec, 且在该电流密度下稳定工作 48 h 后仍保持较好的形貌 (图 5c~e)。此外, 通过电极结构设计, 构建多孔结构的  $\text{MnO}_2$ -NiFe/Ni 复合电极, 可促进  $\text{OH}^-$  反应物在电极表面的渗透和  $\text{O}_2$  的释放, 从而增强其 OER 催化性能<sup>[65]</sup>。

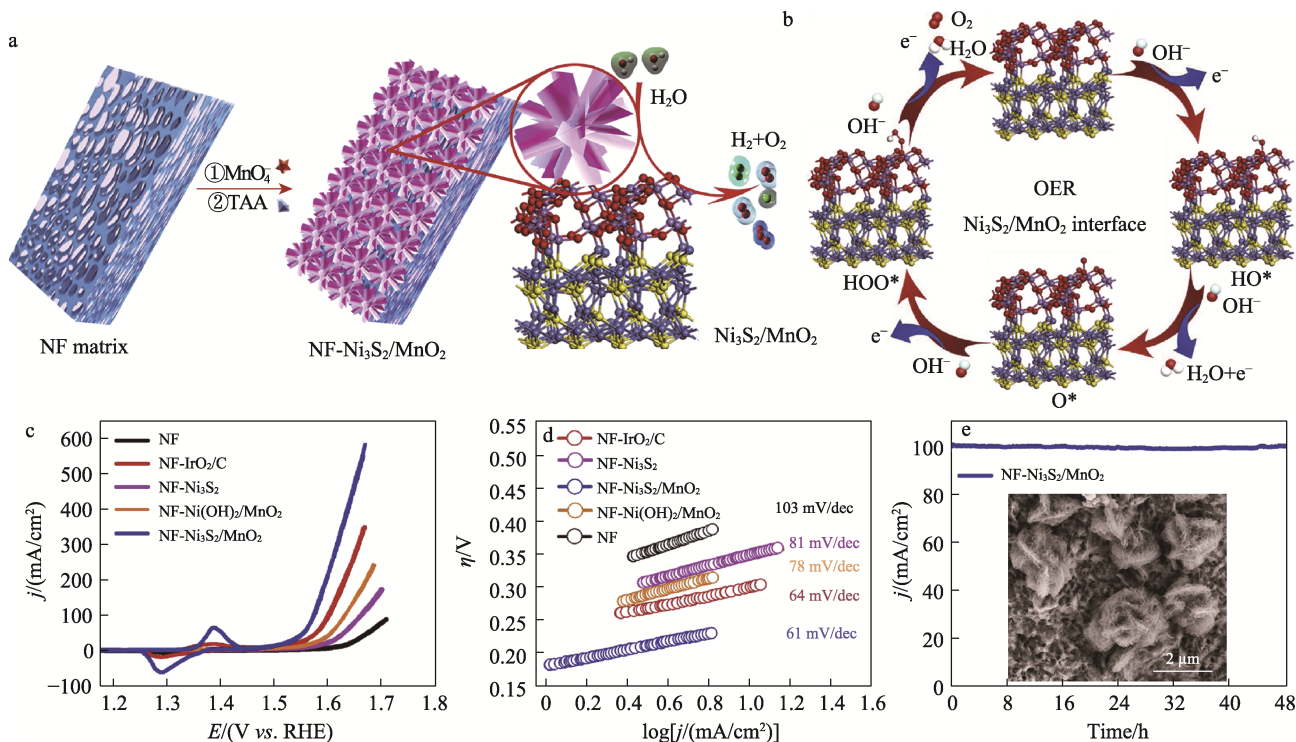


图 5  $\text{NF-Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}_2$  合成示意图 (a);  $\text{NF-Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}_2$  催化析氧示意图 (b); 不同电极在 1 mol/L KOH 中的 OER 极化曲线 (c) 以及对应的 Tafel 斜率 (d); 1 mol/L KOH 中,  $\text{NF-Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}_2$  在  $100 \text{ mA/cm}^2$  下的稳定性测试曲线及其形貌 (e)<sup>[64]</sup>  
Fig. 5 Schematic diagram of  $\text{NF-Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}_2$  synthesis (a); Schematic diagram of OER mechanism on  $\text{NF-Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}_2$  (b); OER polarization curves of different electrodes obtained in 1 mol/L KOH (c), and corresponding Tafel slopes (d); Stability test curve obtained on  $\text{NF-Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}_2$  at  $100 \text{ mA/cm}^2$  in 1 mol/L KOH and SEM image (e)<sup>[64]</sup>

构筑分级纳米结构可显著增大电极的电化学活性面积, 暴露出丰富的活性位点; 同时, 分级多孔结构可促进活性物质传输, 增强电极的催化活性。大量研究表明, 基于三维多孔基体, 如 NF<sup>[62,64-71]</sup>、泡沫铜 (CF)<sup>[72]</sup>、碳纸 (CP)<sup>[60,73-74]</sup>、钛网 (Ti)<sup>[75-76]</sup>、碳纳米管-石墨烯-泡沫镍 (CNT-GPE-NF)<sup>[77-78]</sup> 等构筑的三维  $\text{MnO}_2$  基电极展现出优异的 OER 催化性能。多孔基体与  $\text{MnO}_2$  催化材料之间的协同效应, 进一步提升电极的催化活性和稳定性。

#### 4.2 析氢反应 (HER)

$\text{MnO}_2$  基电极作为电解水催化材料, 在阴极 HER 过程中同样表现出良好的电催化活性。通过改善  $\text{MnO}_2$  的电极结构、增大活性表面积和优化合成方法等方式, 可有效提高电极的 HER 催化性能。例如:

YE 等<sup>[79]</sup>对 FeMn-MOF 前驱体进行炭化处理, 制备了具有良好 HER 性能的多孔  $\text{FeC}/\text{MnO}_2$  催化剂 (图 6a)。这种多孔结构利于电解质的渗透, 加速反应过程中的物质交换; 同时,  $\text{FeC}$  与  $\text{MnO}_2$  之间的协同作用可调控电子分布, 促进电子的转移, 增强了  $\text{FeC}/\text{MnO}_2$  的导电性 (图 6b、c)。在 1 mol/L KOH 中,  $\text{FeC}/\text{MnO}_2$  驱动  $10 \text{ mA/cm}^2$  所需 HER 过电位仅为 104 mV (图 6d), 且能稳定工作 40 h (图 6e)。SHIBLI 等<sup>[46]</sup>通过化学镀制备了 Ni-P-TiO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub> 复合涂层, 在质量分数为 32% 的 NaOH 溶液中, 施加 142 mV 的过电位可获得  $250 \text{ mA/cm}^2$  的催化电流。WEI 等<sup>[71]</sup>通过原位电化学法将高分散的金属铂团簇 ( $\text{Pt}_{\text{AC}}$ ) 锚定在  $\text{MnO}_2$  的 Mn 空位上, 得到了  $\text{Pt}_{\text{AC}}-\text{MnO}_2$  复合电极。



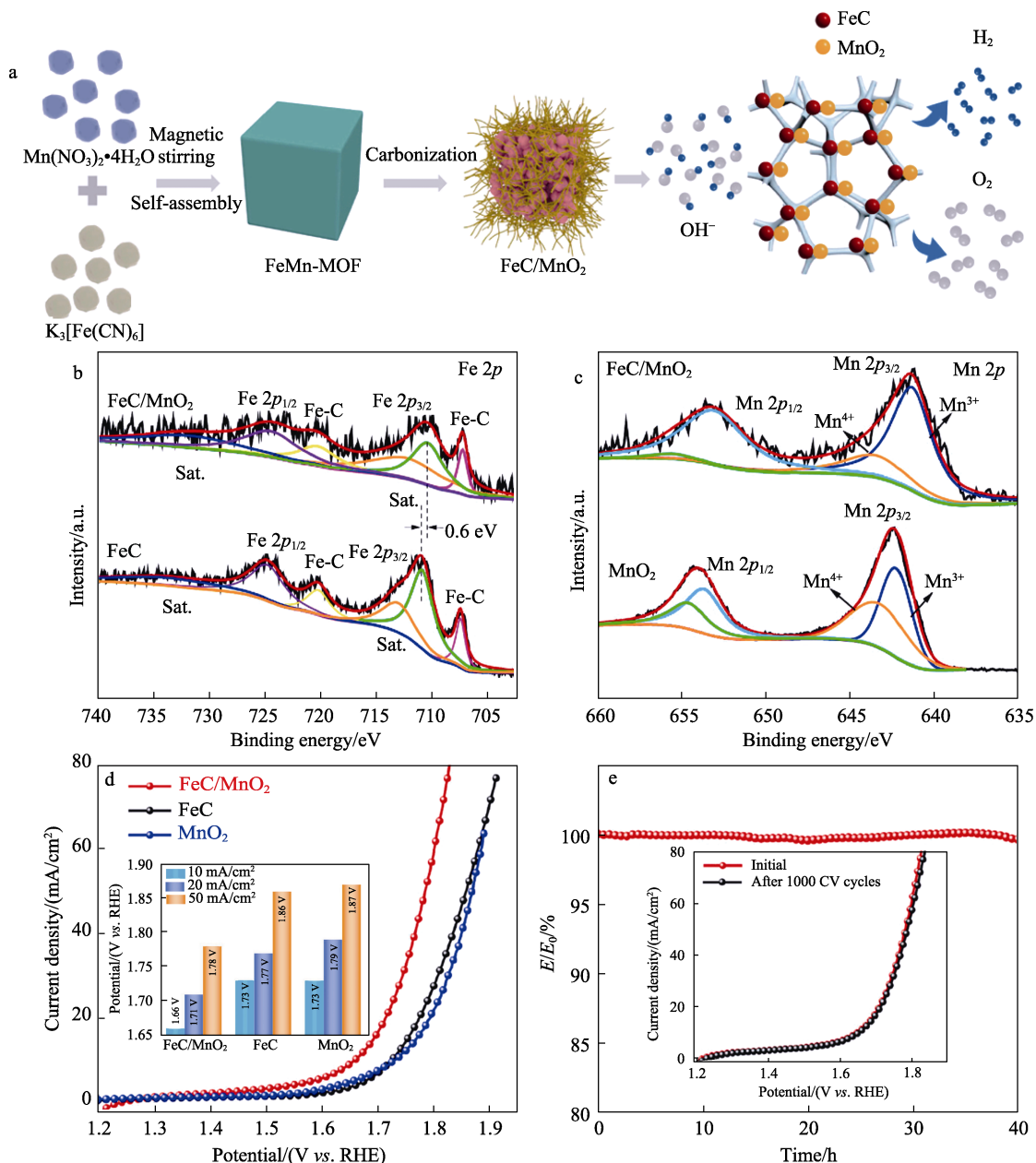


图 6 FeC/MnO<sub>2</sub> 合成示意图 (a); FeC/MnO<sub>2</sub> 的 Fe 2p (b) 和 Mn 2p (c) XPS 谱图; FeC/MnO<sub>2</sub> 极化曲线 (测试溶液为 1 mol/L KOH) (d); FeC/MnO<sub>2</sub> 稳定性测试 (10 mA/cm<sup>2</sup>) (e)<sup>[79]</sup>  
 Fig. 6 Schematic diagram of FeC/MnO<sub>2</sub> synthesis(a); XPS spectra of Fe 2p (b) and Mn 2p (c) of FeC/MnO<sub>2</sub>; Polarization curves of FeC/MnO<sub>2</sub> obtained in 1 mol/L KOH (d); Stability performance of FeC/MnO<sub>2</sub> tested at 10 mA/cm<sup>2</sup> (e)<sup>[79]</sup>

MnO<sub>2</sub> 载体对金属铂团簇 (Pt<sub>AC</sub>) 的限域效应可有效抑制 Pt 活性原子的迁移, 并优化其电子结构, 从而获得优异的 HER 催化活性和稳定性。在 1 mol/L KOH 电解液中, Pt<sub>AC</sub>-MnO<sub>2</sub> 在 50 mA/cm<sup>2</sup> 下的过电位仅为 34 mV, 与商用 Pt/C 催化电极相当 (27 mV), 且稳定性良好, 可持续工作 80 h。

不同合成方法制备的 MnO<sub>2</sub> 基电极材料, 在结构与性能上具有显著差异。当前, 可实现 MnO<sub>2</sub> 原位生长的合成方法主要有水热法、电沉积法和化学镀法。这类原位合成技术有效解决了负载型粉体催化剂导电性较差的问题, 从而保障电极具有更佳的

催化活性和稳定性。此外, 通过电极结构设计, 将 MnO<sub>2</sub> 与多孔材料进行复合, 可显著增大电极活性比表面积, 且组元间的协同效应可进一步提高 MnO<sub>2</sub> 基复合电极的 HER 催化活性。

### 4.3 氮还原反应 (NRR)

氨 (NH<sub>3</sub>) 是合成化工产品的重要原料, 也是一种重要的清洁能源载体。与传统 Haber-Bosch 法<sup>[80]</sup> 制备 NH<sub>3</sub> 相比, 电催化 NRR 合成氨具有能耗低、反应可控和绿色环保等优点, 是替代工业制氨的有效方法之一。水溶液体系中, NRR 通过 N<sub>2</sub> 在阴极还原的方式进行, 与 HER 存在竞争关系; 由于 N≡N

共价键的存在, NRR 能垒高, 导致法拉第效率和  $\text{NH}_3$  产率都较低。开发高效的 NRR 催化剂, 降低反应能垒、提高反应速率十分必要。 $\text{MnO}_2$  作为常见的电催化材料之一, 在 NRR 催化领域已有研究报道。

CHU 等<sup>[81]</sup>报道了 1 种具有优异 NRR 催化性能的 Mo 掺杂  $\text{MnO}_2$  纳米花 ( $\text{Mo-MnO}_2$  NFs), 如图 7a、b 所示。研究发现, Mo 的掺杂可使电子从 Mo 原子转移到邻近的 Mn 原子上, 优化了  $\text{MnO}_2$  的电子结构, 提高了电极的导电性 (图 7c、d); Mo 可作为 NRR 催化活性位点并激活惰性 Mn 位点, 从而提高  $\text{Mo-MnO}_2$  NFs 电极的 NRR 催化性能。此外, Mo 的掺杂还可抑制析氢副反应的发生, 使电极具有更好的 NRR 选择性。 $\text{Mo-MnO}_2$  NFs 电极在  $-0.5 \text{ V vs. RHE}$  电位下工作 2 h 后, 其  $\text{NH}_3$  产率最大为  $36.6 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{g})$ , 法拉第效率 (FE) 为 7.9% (图 7e、f)。

在该电位下,  $\text{Mo-MnO}_2$  NFs 电极能稳定工作 10 h (图 7g)。此外, 该课题组通过水热法合成了 B 掺杂的  $\text{B-MnO}_2/\text{CC}$  电极, 并研究了 B 掺杂对  $\text{MnO}_2$  电极 NRR 催化性能的影响<sup>[82]</sup>。密度泛函理论 (DFT) 计算结果表明, B 掺杂和 O 空位的协同作用可以提高电极在费米能级附近的态密度, 并激活邻位 Mn 的活性, 提高  $\text{MnO}_2$  的导电性和本征催化活性, 进而降低 NRR 能垒, 提高  $\text{NH}_3$  产率和 NRR 法拉第效率。在  $0.5 \text{ mol/L LiClO}_4$  电解液中,  $\text{B-MnO}_2/\text{CC}$  在  $-0.4 \text{ V vs. RHE}$  下的  $\text{NH}_3$  产率为  $54.2 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ,  $-0.2 \text{ V vs. RHE}$  时, NRR 法拉第效率可达 16.8%。SUN 等<sup>[83]</sup>通过多醇还原法合成了 Pd 掺杂的  $\text{MnO}_2$  电极 ( $\text{Pd}/\gamma\text{-MnO}_2$ ), 可在常温下将  $\text{N}_2$  高效电还原成  $\text{NH}_3$ 。研究表明,  $\gamma\text{-MnO}_2$  是 Pd 的良好载体, Pd 和 Mn 之间的协同作用能激活 Mn 的活性, 并提高  $\text{MnO}_2$  的导电性, 使  $\text{Pd}/\gamma\text{-MnO}_2$  具有优异的 NRR 催化性能。

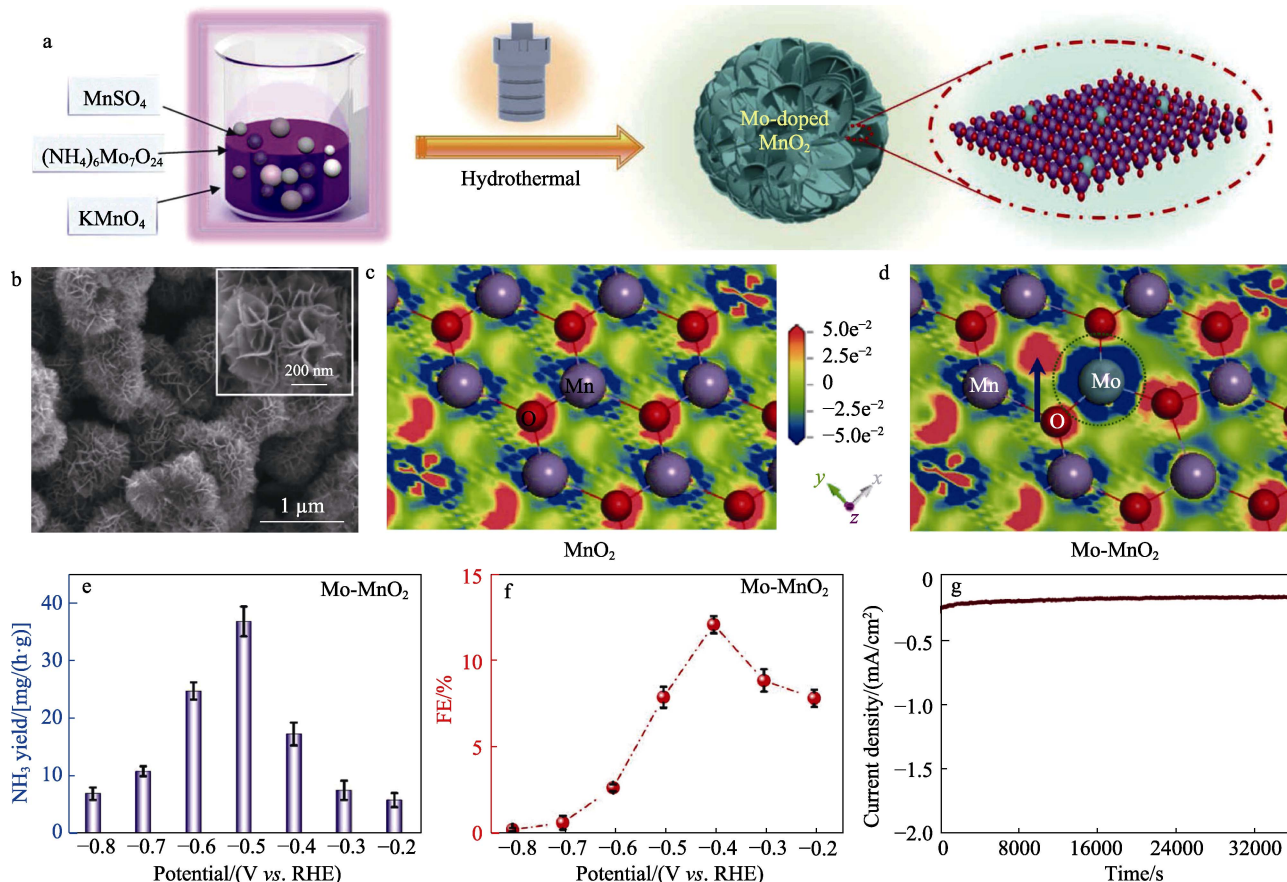


图 7  $\text{Mo-MnO}_2$  合成示意图 (a);  $\text{Mo-MnO}_2$  的 SEM 图 (b);  $\text{MnO}_2$  与  $\text{Mo-MnO}_2$  的等高线电荷图 (c、d), 蓝色和红色区域分别代表电子消耗和积累;  $\text{Mo-MnO}_2$  NFs 电极在不同电位下的  $\text{NH}_3$  产率与法拉第效率图 (e、f);  $\text{Mo-MnO}_2$  在  $-0.5 \text{ V vs. RHE}$  电位下的氮还原稳定性测试图 (g)<sup>[81]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of  $\text{Mo-MnO}_2$  synthesis (a); SEM image of  $\text{Mo-MnO}_2$  (b); Contour charge diagrams of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Mo-MnO}_2$  (c, d), the blue and red areas represent electron consumption and accumulation, respectively;  $\text{NH}_3$  yield and Faradaic efficiency of  $\text{Mo-MnO}_2$  NFs obtained at different potentials (e, f); Stability test of  $\text{Mo-MnO}_2$  for NRR at  $-0.5 \text{ V vs. RHE}$  (g)<sup>[81]</sup>

除原子掺杂, 构筑复合电极也可以提高  $\text{MnO}_2$  电极的 NRR 催化性能。WANG 等<sup>[14]</sup>采用液相剥离法制备了超细黑磷量子点 (BP QDs), 并利用范德

华相互作用将其组装在  $\text{MnO}_2$  纳米片上, 获得了具有优良 NRR 催化活性的 BP QDs/ $\text{MnO}_2$  复合电极。在  $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  溶液中, BP QDs/ $\text{MnO}_2$  的  $\text{NH}_3$  产

率最大可达 25.3 mg/(h·g)，法拉第效率为 6.7%。

当前，大多数研究通过原子掺杂调控 MnO<sub>2</sub> 的电子结构，提高其导电性，从而优化电极的 NRR 催化性能。然而，这些原子掺杂的 MnO<sub>2</sub> 基 NRR 催化电极存在 NH<sub>3</sub> 产率和法拉第效率偏低的问题，阻碍了其工业化应用进程。除原子掺杂外，后续研究可尝试其他方法制备高效的 MnO<sub>2</sub> 基 NRR 催化剂，进一步提升其法拉第效率和 NH<sub>3</sub> 产率，如提高 MnO<sub>2</sub> 基催化电极的 NRR 选择性、构筑基于三维多孔基体的 MnO<sub>2</sub> 分级结构等。

#### 4.4 尿素氧化反应 (UOR)

传统电解水 OER 过电位较高，且产物经济价值低，采用过电位更低的 UOR 来替代 OER，降低电极过程槽压的同时，实现污染物降解<sup>[84]</sup>。UOR 涉及 6 个电子转移，中间体在催化剂表面的吸/脱附严重制约了其反应速率<sup>[85]</sup>。开发设计高效的 UOR 催化剂已成为当下研究热点。已有研究表明，MnO<sub>2</sub> 具有良好的 UOR 活性。TSAI 等<sup>[86]</sup>通过水热法在 NF 基体上合成了具有优异 UOR 催化活性的层状 Ni 掺杂 δ-MnO<sub>2</sub> (NF@Ni-MnO<sub>2</sub>)。NF@Ni-MnO<sub>2</sub> 中 Ni<sup>3+</sup>可

促进尿素 (Urea) 分子的持续裂解，并降低 UOR 的电荷转移电阻。此外，层状结构能够提供丰富的活性位点和传输通道，促进 Urea 分子的扩散和反应中间产物的吸附，以获得良好的 UOR 催化活性。在含有 0.33 mol/L Urea 的 1 mol/L KOH 溶液中，NF@Ni-MnO<sub>2</sub> 在 0.6 V vs. SCE 下的响应电流密度为 150 mA/cm<sup>2</sup>。XIAO 等<sup>[87]</sup>选用 NF 为基体，通过水热法与电化学法合成了具有纳米片结构的 MnO<sub>2</sub>/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni 电极 (MMCN)，如图 8a、b 所示。这种纳米片结构具有较大的活性比表面积，能提供丰富的活性位点，使 MnO<sub>2</sub>/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni 电极表现出优异的 UOR 催化活性、选择性和稳定性。与 1 mol/L KOH 溶液相比，MnO<sub>2</sub>/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni 电极在含有 0.5 mol/L Urea 的 1 mol/L KOH 溶液中进行 UOR，可响应较 OER 更高的电流密度，并表现出良好的 OER 替代潜力 (图 8c)。在 1.7 V vs. RHE 下，MnO<sub>2</sub>/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni 电极可驱动 384 mA/cm<sup>2</sup> 的大电流密度 (图 8d)，并且在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下能稳定工作 15 h (图 8e)。

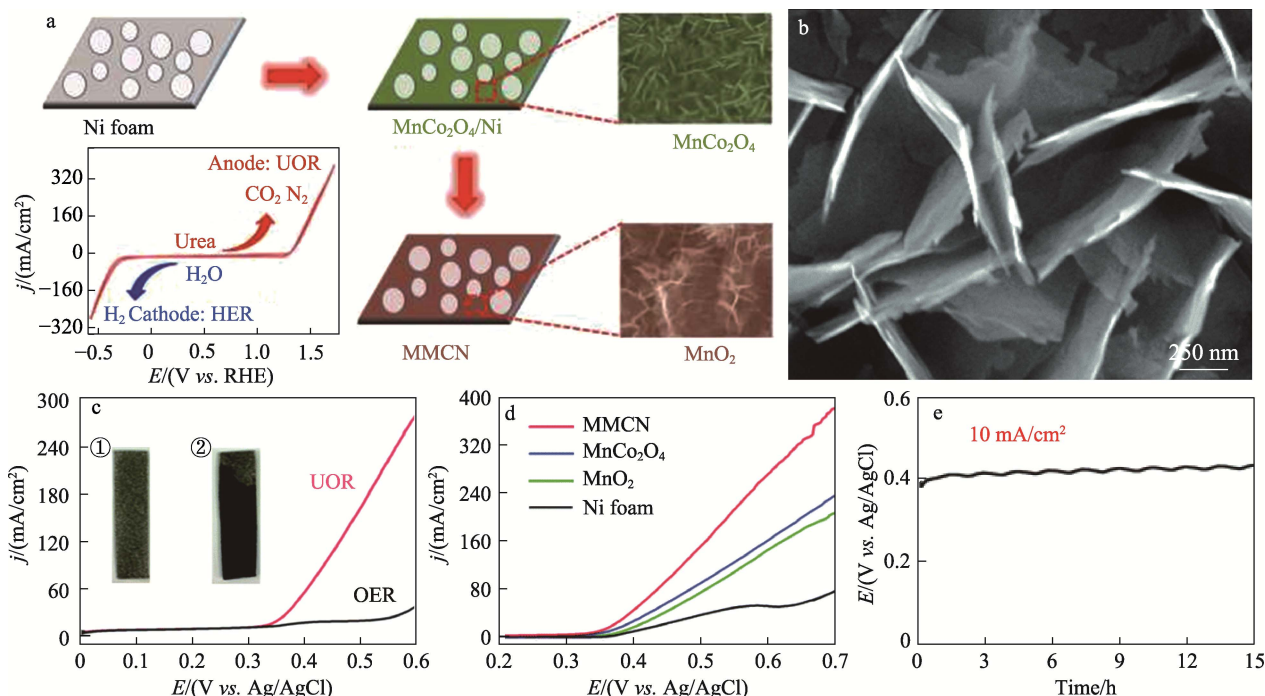


图 8 MnO<sub>2</sub>/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni 电极合成示意图 (a); MMCN 多孔电极的 SEM 图 (b); MMCN 电极分别在含 0.5 mol/L 尿素的 1 mol/L KOH 溶液 (红) 与 1 mol/L KOH (黑) 溶液中的线性扫描伏安曲线 (LSV) (c)，扫速为 5 mV/s，内插图①、②分别为 NF 基体与 MMCN 的光学图像; 不同电极在含 0.5 mol/L 尿素的 1 mol/L KOH 溶液中的 UOR 极化曲线 (d); MMCN 电极的 UOR 稳定性测试图 (e)<sup>[87]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of MnO<sub>2</sub>/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni electrode synthesis (a); SEM image of MMCN porous electrode (b); Linear sweep voltammetry (LSV) curves of MMCN electrode in 1 mol/L KOH with (red)/without (black) 0.5 mol/L urea at a scan rate of 5 mV/s, the insets ① and ② is the optical images of NF substrate and MMCN, respectively (c); UOR polarization curves of different electrodes (d); UOR stability test of MMCN electrode (e)<sup>[87]</sup>

此外，MENG 等<sup>[88]</sup>在碳纤维纸 (CFP) 基体上合成了 UOR 活性优异的 Ni(OH)<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub>@CP 薄膜电

极，并研究了复合电极中 Mn 含量对 UOR 催化性能的影响。研究发现，催化剂中的 Mn 可将 Ni 稳定在



较低价态, 使电极具有良好的 UOR 选择性, 且其 UOR 催化活性随 Mn 含量的提升而显著增强。

将过渡金属材料与  $\text{MnO}_2$  进行复合, 利用组元间的相互作用, 可优化催化材料的表面电子结构, 提高电极的 UOR 选择性, 从而显著提升其催化性能。当前合成  $\text{MnO}_2$  基复合电极的方法主要有水热法、电化学法、超声波还原法及多种方法联用等, 各种方法的有机结合能够助力特定  $\text{MnO}_2$  基电极的定向合成。此外, 还可采用表面修饰、形貌工程等技术来优化  $\text{MnO}_2$  基电极的表面特性, 从而加快 UOR 中间体在电极表面的吸/脱附速率, 并提升电极的 UOR 选择性和催化活性。

#### 4.5 $\text{CO}_2$ 还原反应 ( $\text{CO}_2\text{RR}$ )

$\text{CO}_2$  的过度排放是造成全球变暖的主要因素之一<sup>[89]</sup>。 $\text{CO}_2\text{RR}$  可用于生产低碳燃料, 如一氧化碳、甲烷、甲醇、甲酸、甲醛和乙烯等<sup>[90-94]</sup>。在当前“碳达峰”、“碳中和”的背景下, 开发基于  $\text{CO}_2\text{RR}$  将  $\text{CO}_2$  高效转化为高附加值产品的固碳技术意义重大。然而, 当前  $\text{CO}_2\text{RR}$  研究还存在以下难点: (1) 受限于反应中间体的吸/脱附, 中间产物 (如  $^*\text{COH}$ 、 $^*\text{CHO}$ 、 $^*\text{COCOH}$  等) 难以从催化剂表面分离, 导致活性位点被毒化, 使产物的选择性和生成率较低; (2)  $\text{CO}_2\text{RR}$  涉及多电子转移过程, 在水溶液中与 HER 存在竞争关系, 致使  $\text{CO}_2\text{RR}$  动力学缓慢, 并存在较高的反应能垒。因此, 研发廉价、高性能的

$\text{CO}_2\text{RR}$  催化电极尤为重要。 $\text{MnO}_2$  基电极材料在  $\text{CO}_2\text{RR}$  领域已有较多的相关研究, 且表现出较好的催化稳定性。

PENG 等<sup>[95]</sup>通过水热法在 NF 基体上合成了自支撑的  $\text{MnO}_2$  纳米片 ( $\text{MnO}_2\text{-NS/NF}$ ), 该纳米片具有均匀分布的 3D 结构 (图 9a)。这种 3D 结构能有效缩短离子的扩散距离、提高离子扩散速度, 从而赋予  $\text{MnO}_2\text{-NS/NF}$  电极优良的  $\text{CO}_2\text{RR}$  催化性能。 $\text{MnO}_2\text{-NS/NF}$  电极上进行的  $\text{CO}_2\text{RR}$  机理如图 9b 所示,  $\text{CO}_2$  分子先吸附在电极表面, 并与 1 个  $\text{H}^+$  结合形成重要的  $^*\text{COOH}$  中间体; 随后  $^*\text{COOH}$  上的电子-质子对被转移, 形成吸附的  $^*\text{CO}$ ; 最后,  $^*\text{CO}$  在催化剂表面解吸产生  $\text{CO}$ 。与商用  $\text{MnO}_2$  相比,  $\text{MnO}_2\text{-NS/NF}$  电极具有更大的电化学活性面积和更小的  $\text{CO}_2\text{RR}$  电荷转移电阻, 表明通过构建特殊结构的  $\text{MnO}_2$  基电极材料, 能暴露更多的活性位点并显著增强电极导电性, 以提升其  $\text{CO}_2\text{RR}$  催化性能。在  $0.1 \text{ mol/L KHCO}_3$  电解液中, 施加电位为  $-0.95 \text{ V vs. RHE}$  时,  $\text{MnO}_2\text{-NS/NF}$  电极在 10 h 内仍能保持较高的  $\text{CO}_2\text{RR}$  法拉第效率 (图 9c)。除构建特殊结构外, 通过原子掺杂也能改善  $\text{MnO}_2$  基电极的导电性。例如: SON 等<sup>[96]</sup>通过水热法合成了 Ag 原子掺杂  $\text{MnO}_2$ , 通过改善  $\text{MnO}_2$  电极的导电性, 有效提升了其  $\text{CO}_2\text{RR}$  的转化效率。

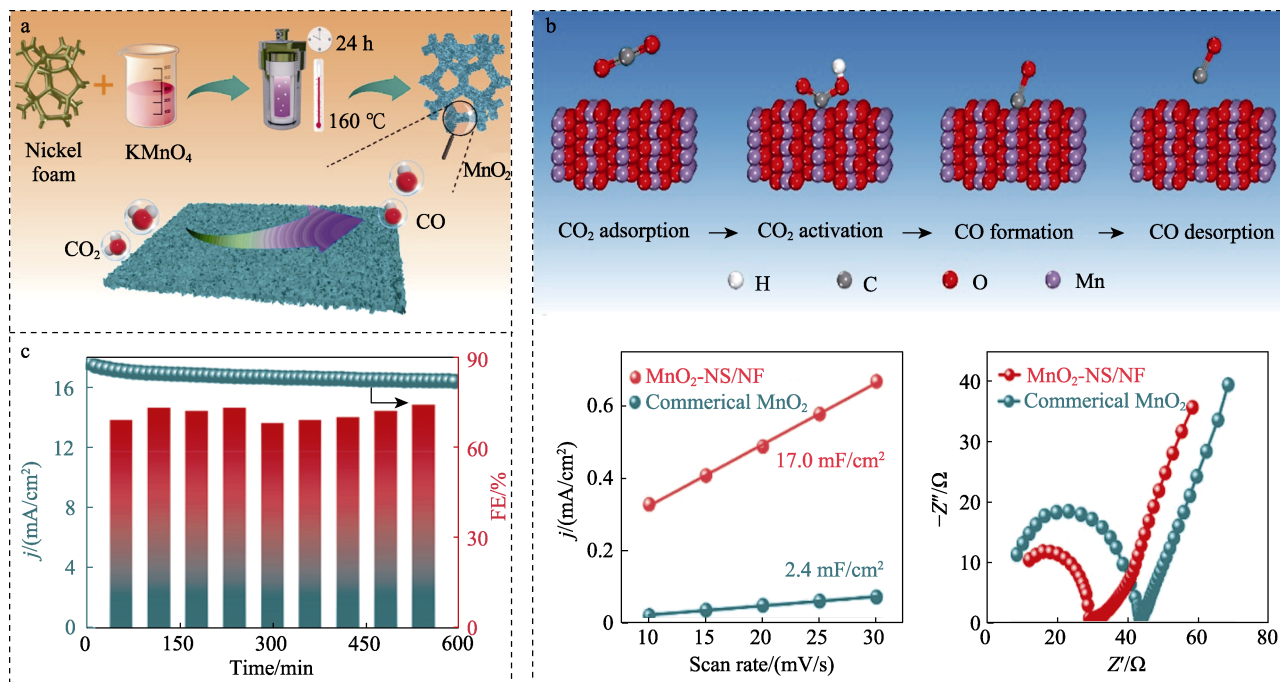


图 9  $\text{MnO}_2\text{-NS/NF}$  合成示意图 (a);  $\text{MnO}_2\text{-NS/NF}$  电极的  $\text{CO}_2\text{RR}$  机理及对应的电化学活性面积 (ECSA) 和电化学阻抗曲线 (b);  $\text{MnO}_2\text{-NS/NF}$  电极在  $-0.95 \text{ V}$  下连续电解 600 min 的稳定性测试曲线和法拉第效率 (c)<sup>[95]</sup>

Fig. 9 Schematic diagram of  $\text{MnO}_2\text{-NS/NF}$  synthesis (a);  $\text{CO}_2\text{RR}$  mechanism of  $\text{MnO}_2\text{-NS/NF}$  electrode and corresponding electrochemical active surface area (ECSA) and EIS plots (b); Stability test curves and Faradaic efficiency of  $\text{CO}_2\text{RR}$  obtained on  $\text{MnO}_2\text{-NS/NF}$  at  $-0.95 \text{ V}$  for 600 min (c)<sup>[95]</sup>

目前,制备的  $\text{MnO}_2$  基电极材料仍存在  $\text{CO}_2\text{RR}$  法拉第效率偏低的问题,后续可探索更多的元素掺杂和构建特殊结构等方式来提高  $\text{MnO}_2$  基电极材料的导电性,降低反应能垒,提升其  $\text{CO}_2\text{RR}$  催化性能,获得更高的法拉第效率。此外,利用金属纳米颗粒(如 Pt、Ir、Ag 等)的尺寸效应,可调控  $\text{MnO}_2$  基电极的表面电子结构,增强纳米颗粒与  $\text{MnO}_2$  间的协同作用,从而加速中间体的吸/脱附并降低反应能垒,以提升  $\text{MnO}_2$  基电极的  $\text{CO}_2\text{RR}$  催化性能。

#### 4.6 醇氧化反应 (AOR)

AOR 可将反应物中的醇羟基氧化成醛、酸等羧基化合物,对精细化学品的生产至关重要<sup>[97]</sup>。由于醇氧化的选择性和转化率较低,其经济效益和环境效益较差,亟需开发出高效的催化材料来提高其选择性。 $\text{MnO}_2$  基催化材料在 AOR 领域已有诸多报道,

尤其是苯甲醇 (BzOH) 氧化制备苯甲醛 (BzH)。

SU 等<sup>[98]</sup>对比研究了不同价态锰氧化物 ( $\text{MnO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ),发现  $\text{MnO}_2$  具有最佳的 BzOH 氧化性能。相较于单一的  $\text{MnO}_2$ , $\text{MnO}_2$  基复合材料表现出更优异的催化性能。在空气气氛中, $\text{MnO}_2@\text{MnFe}_2\text{O}_4$  能将 BzOH 高效氧化成 BzH,且选择性为 100%<sup>[99]</sup>。HU 等<sup>[100]</sup>通过原位生长法将氧化石墨烯 (GO) 和  $\text{MnO}_2$  进行复合,得到具有高效 AOR 活性的  $\text{MnO}_2/\text{GO}$  电极(图 10A)。分析发现,与纯 GO 和纯  $\text{MnO}_2$  相比, $\text{MnO}_2/\text{GO}$  复合电极材料中组元间的强相互作用有利于提升电极的催化稳定性(图 10B)。在空气气氛中,当  $\text{MnO}_2/\text{GO}$  质量比为 10 : 100 时, $\text{MnO}_2/\text{GO}$  复合电极的催化活性最佳,BzOH 氧化为 BzH 的转化率接近 100%,且选择性为 98.1%。该电极循环使用 6 次后,其催化选择性无明显变化,如图 10C、D 所示。

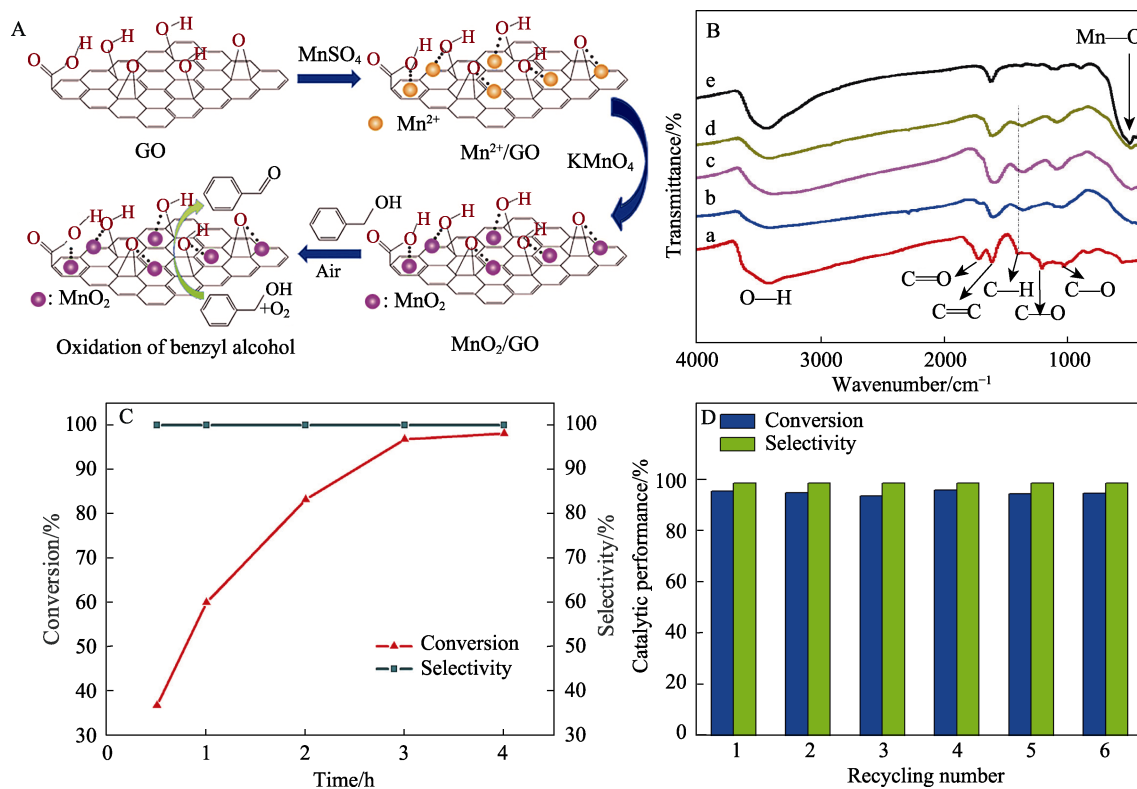


图 10  $\text{MnO}_2/\text{GO}$  电极合成示意图 (A); 不同  $\text{MnO}_2/\text{GO}$  电极的 FTIR 谱图 (B), 曲线 a~e 分别代表  $\text{MnO}_2/\text{GO}$  质量比为 0 : 100、10 : 100、30 : 100、50 : 100、100 : 0; 反应时间对 BzOH 转化率和 BzH 选择性的影响 [ $\text{MnO}_2/\text{GO}$  (10 : 100)] (C);  $\text{MnO}_2/\text{GO}$  (10 : 100) 的可循环利用性 (D)<sup>[100]</sup>

Fig. 10 Schematic diagram of  $\text{MnO}_2/\text{GO}$  electrode synthesis (A); FTIR spectra of different  $\text{MnO}_2/\text{GO}$  electrodes, a~e represent the  $\text{MnO}_2/\text{GO}$  with a mass ratio of 0 : 100, 10 : 100, 30 : 100, 50 : 100, 100 : 0, respectively (B); Effect of reaction time on BzOH conversion rate and BzH selectivity [ $\text{MnO}_2/\text{GO}$  (10 : 100)] (C); Recyclability of  $\text{MnO}_2/\text{GO}$  (10 : 100) (D)<sup>[100]</sup>

$\text{MnO}_2$  基催化电极可将 BzOH 高效、选择性氧化为 BzH,但对于其他醇类,如乙醇、乙二醇、丙醇和甘油等,仍存在产物选择性差、转化率低等问题。后续可结合多种性能调控策略(如元素掺杂、形貌

工程、表面特性等)制备高性能  $\text{MnO}_2$  基电极材料,降低 AOR 活化能并提高产物的选择性。此外,需借助原位 FTIR、Raman 等表征方法,分析反应物和产物特征官能团在 AOR 过程中的变化规律,揭示 AOR

的真实反应机理。

## 5 结束语与展望

MnO<sub>2</sub> 独特的层状结构、丰富的价态和价电子结构使其在电催化领域表现出良好的应用前景, 广泛应用于电催化 OER、HER、NRR、UOR、CO<sub>2</sub>RR 和 AOR 等化学反应过程, 且取得了显著的催化效果。在“碳达峰”、“碳中和”的背景下, 开发先进的 MnO<sub>2</sub> 基催化电极材料, 可有效提高多种电催化反应的转化效率(电能→化学能)、降低过程能耗, 同时定向合成得到多种精细化工产品, 助力中国“双碳”政策的实施。然而, 当前对 MnO<sub>2</sub> 电极材料的催化作用机理认识还不够全面, 仍存在一些亟待解决的关键科学问题, 在提高 MnO<sub>2</sub> 基电极材料催化性能方面还需要深入研究。

(1) 目前, MnO<sub>2</sub> 的合成方法众多, 主要有溶胶-凝胶模板法、固相法、热分解法、溶剂回流法、电化学沉积法和水热法等。其中, 水热法能有效调控 MnO<sub>2</sub> 的形貌与晶型结构, 但由于其合成条件繁琐, 产量少, 仍处于实验室研究阶段。电沉积法可以直接在导电集流体上原位制备出所需的 MnO<sub>2</sub> 基催化材料, 保障了电极的高导电性; 同时, 通过电化学参数调节, 可实现特定微观构型电极的可控制备。然而, 电沉积难以获得结晶度高、具有特定晶型结构的 MnO<sub>2</sub> 基催化剂。目前, 单一合成方法制备的 MnO<sub>2</sub> 基催化剂存在结构调控困难、难以规模化生产等问题, 后续可考虑多种合成方法联用, 以实现特定需求 MnO<sub>2</sub> 基电极材料的高效制备。

(2) 尽管采用许多表征方法来揭示 MnO<sub>2</sub> 电极的催化反应机制, 但其作用机理仍存在一定争议。研究表明, MnO<sub>2</sub> 电极在催化过程中可能同时存在多种反应路径/机理, 反应过程中发生结构转变, 使电极的晶体结构、体积和形态发生很大变化, 仍需要进一步深入研究。在后续研究中, 需要借助更多的原位表征技术(如原位 TEM、原位 XRD、原位 SEM、原位 Raman 等)并结合 DFT 计算, 揭示 MnO<sub>2</sub> 基电极真实的催化反应机制及其作用机理。

(3) 通过改变晶型结构、掺杂金属、选择多孔基体等手段, 可调控 MnO<sub>2</sub> 基电极的电子结构、增加活性比表面积和活性位点, 提高界面导电性, 从而优化电极的催化性能。此外, 基于 MnO<sub>2</sub> 与多孔导电基体之间、多组元间的相互作用, 可为先进 MnO<sub>2</sub> 基催化剂的制备提供新路径。后续研究可尝试组元调控, 构建具有高比表面积的特殊结构(如中空结构、多级分层结构等), 提供更多的活性位点, 进一步优化 MnO<sub>2</sub> 基电极的催化性能。

(4) 实验室合成的 MnO<sub>2</sub> 基电极材料具有优异的催化性能, 但要适应工业应用的苛刻工作环境, 需增加相关实际应用条件下的性能表征; 此外, 实验室小规模制样难以满足大规模生产的需求, 后续研究应加强探究 MnO<sub>2</sub> 基催化电极的规模化制备, 以推进其工业化应用进程。

(5) 当前, MnO<sub>2</sub> 基催化材料的大规模工业应用面临资源短缺、生产成本过高等问题。在中国关于“废弃物资源化利用指导意见”的推动下, 未来应加大废弃含锰资源, 如电镀锌阳极泥、锰基电池材料等资源的循环再利用与技术攻关, 将废旧含锰资源转变为高性能 MnO<sub>2</sub> 基催化材料, 实现变废为宝。

## 参考文献:

- [1] ZHANG X (张熊). Study on controllable preparation and properties of manganese dioxide and its nanocomposites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2008.
- [2] TAN Z Z (谭柱中), MEI G G (梅光贵), LI W J (李维健), *et al.* Manganese metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press (中南大学出版社), 2004.
- [3] QI F, KANOH H, OOI K. Manganese oxide porous crystals[J]. Journal of Materials Chemistry, 1999, 9(2): 319-333.
- [4] POST J E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999, 96(7): 3447-3454.
- [5] DEVARAJ S, MUNICHANDRAIAH N. Effect of crystallographic structure of MnO<sub>2</sub> on its electrochemical capacitance properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(11): 4406-4417.
- [6] ZHANG H X (张华旭), HENG R (亨瑞), LIU H (刘昊), *et al.* Research progress on energy storage characteristics and mechanism of manganese dioxide cathode in aqueous zinc-ion batteries[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(3): 464-473.
- [7] ROBINSON D M, GO Y B, MUI M, *et al.* Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: Structural requirements for catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(9): 3494-3501.
- [8] SHIN J, SEO J K, YAYLIAN R, *et al.* A review on mechanistic understanding of MnO<sub>2</sub> in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems[J]. International Materials Reviews, 2020, 65(6): 356-387.
- [9] LIU X, ZHOU Y, XIE W, *et al.* Construction of smart manganese dioxide-based all-in-one nanoplatfor for cancer diagnosis and therapy[J]. Small Methods, 2020, 4(12): 2000566.
- [10] SEKINE Y, NISHIMURA A. Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning materials[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(11): 2001-2007.
- [11] LIU Y, SAKAMOTO R, HO C L, *et al.* Electrochromic triphenylamine-based cobalt(II) complex nanosheets [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(30): 9159-9166.
- [12] SUN K, LI S, WAIGI M G, *et al.* Nano-MnO<sub>2</sub>-mediated transformation of triclosan with humic molecules present: Kinetics, products, and pathways[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(15): 14416-14425.
- [13] BEGUM H, AHMED M S, JEON S. δ-MnO<sub>2</sub> nanoflowers on sulfonated graphene sheets for stable oxygen reduction and hydrogen evolution reaction[J]. Electrochimica Acta, 2019, 296: 235-242.
- [14] WANG C, GAO J, ZHAO J G, *et al.* Synergistically coupling black phosphorus quantum dots with MnO<sub>2</sub> nanosheets for efficient electrochemical nitrogen reduction under ambient conditions[J]. Small, 2020, 16(18): 1907091.
- [15] CHEN S, DUAN J, VASILEFF A, *et al.* Size fractionation of two-

- dimensional sub-nanometer thin manganese dioxide crystals towards superior urea electrocatalytic conversion[J]. *Angewandte Chemie International*, 2016, 55(11): 3804-3808.
- [16] FU X, FENG J, WANG H, *et al.* Manganese oxide hollow structures with different phases: Synthesis, characterization and catalytic application[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(14): 1844-1848.
- [17] TURNER S, BUSECK P R. Manganese oxide tunnel structures and their intergrowths[J]. *Science*, 1979, 203(4379): 456-458.
- [18] XIA X (夏熙). Crystal structure, preparation and discharge performance of manganese dioxide and related manganese oxides (2) [J]. *Battery (电池)*, 2005, 35(1): 27-30.
- [19] ROSSOUW M H, LILES D C, THACKERAY M M. Synthesis and structural characterization of a novellayered lithium manganese oxide,  $\text{Li}_{0.36}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$ , and its lithiated derivative,  $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1993, 104(2): 464-466.
- [20] LAMBERT T N, VIGIL J A, WHITE S E, *et al.* Understanding the effects of cationic dopants on  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  oxygen reduction reaction electrocatalysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(5): 2789-2797.
- [21] STROBEL P, CHARENTON J C, LENGLET M. Structural chemistry of phyllosulfates: Experimental evidence and structural models[J]. *Revue De Chimie Minérale*, 1987, 24(2): 199-220.
- [22] STOUFF P, BOULEGUE J. Synthetic 10-Aa and 7-Aa phyllosulfates: Their structures as determined by EXAFS[J]. *American Mineralogist*, 1988, 73(9/10): 1162-1169.
- [23] OHZUKU T, KITAGAWA M, SAWAI K, *et al.* Topotactic reduction of alpha-aanganese (di)oxide in nonaqueous lithium cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(2): 360-365.
- [24] GALINDO H M, CARVAJAL Y, NJAGI E, *et al.* Facile one-step template-free synthesis of uniform hollow microstructures of cryptomelane-type manganese oxide K-OMS-2[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2010, 26(16): 13677-13683.
- [25] WU C, WEI X, ZHANG M, *et al.* Environmentally friendly  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  hexagon-based nanoarchitectures: Structural understanding and their energy-saving applications[J]. *Chemistry A European Journal*, 2009, 15(2): 492-500.
- [26] FEI J B, CUI Y, YAN X H, *et al.* Controlled preparation of  $\text{MnO}_2$  hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment[J]. *Advanced Materials*, 2010, 20(3): 452-456.
- [27] XIA X (夏熙). Crystal structure, preparation and discharge performance of manganese dioxide and related manganese oxides (4) [J]. *Battery (电池)*, 2005, 35(5): 105-108.
- [28] THACKERAY M M. Manganese oxides for lithium batteries[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1997, 25(1/2): 1-71.
- [29] LI L, YANG Q, WANG D, *et al.* Facile synthesis  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  spinel for highly effective catalytic oxidation of benzene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127828.
- [30] WANG X, LI Y D. Selected-control hydrothermal synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  single crystal nanowires[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(12): 2880-2881.
- [31] HE B, CHENG G, ZHAO S, *et al.* Controlled synthesis of tunnel-structured  $\text{MnO}_2$  through hydrothermal transformation of  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  and their catalytic combustion of dimethyl ether[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 269: 305-311.
- [32] LI K, CHEN C, ZHANG H, *et al.* Effects of phase structure of  $\text{MnO}_2$  and morphology of  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  on toluene catalytic oxidation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 496: 143662.
- [33] MUSIL M, CHOI B, TSUTSUMI A. Morphology and electrochemical properties of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  synthesized by redox method[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(10): A2058-A2065.
- [34] WU Q, WANG B, LIU Z. Tailoring electronic structure of Pd nanoparticles *via*  $\text{MnO}_2$  as electron transfer intermediate for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 748: 137405.
- [35] HUANG Y J, LI W S. Preparation of manganese dioxide for oxygen reduction in zinc air battery by hydrothermal method[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(3): 341-346.
- [36] YANG C (杨翠). Preparation of metal nano oxides by solid state method at low temperature[D]. Shanghai: East China Normal University (华东师范大学), 2007.
- [37] WEN J G, RUAN X Y, ZHOU Z T. Characterization of  $\text{MnO}_2$  aerogels prepared *via* supercritical drying technique[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, 24(3): 521-524.
- [38] XIAO X Z (肖兴中), YI Q F (易清风). Synthesis and electrochemical capacity of  $\text{MnO}_2$ /SMWCNT/PANI ternary composites[J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 2013, 28(8): 825-830.
- [39] CHEN L, GU N, DING R, *et al.* Facile fabrication of mesoporous manganese oxides as advanced electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(10): 2579-2588.
- [40] DEGUZMAN R N, SHEN Y F, NETH E J, *et al.* Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS-2) having the hollandite structure[J]. *Chemistry of Materials*, 1994, 6(6): 815-821.
- [41] ANANDAN S, GRIESER F, ASHOKKUMAR M. Sonochemical synthesis of AuAg coreshell bimetallic nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(39): 15102-15105.
- [42] LAI Y, LI Y, JIANG L, *et al.* Electrochemical behaviors of co-deposited Pb/Pb- $\text{MnO}_2$  composite anode in sulfuric acid solution-Tafel and EIS investigations[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 671: 16-23.
- [43] HAN Y, YU Y, ZHANG L, *et al.* Facile synthesis of Ni based metal-organic frameworks wrapped  $\text{MnO}_2$  nanowires with high performance toward electrochemical oxygen evolution reaction[J]. *Talanta*, 2018, 186: 154-161.
- [44] RAJRANA K, GUPTA A, MIR R A, *et al.* Facile sono-chemical synthesis of nanocrystalline  $\text{MnO}_2$  for catalytic and capacitive applications[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2019, 564: 179-185.
- [45] SONG K, WANG X, ZHANG B, *et al.* Hierarchical structure  $\text{MnO}_2$  coated PDMS-carbon nanotube sponge as flexible electrode for electrocatalytic water splitting and high performance supercapacitor [J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(20): 5996-6003.
- [46] SHIBLI S M A, AMEEN SHA M, ANISHA B L, *et al.* Effect of phosphorus on controlling and enhancing electrocatalytic performance of Ni-P-TiO<sub>2</sub>- $\text{MnO}_2$  coatings[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 826: 104-116.
- [47] ANTONI H, MORALES D M, BITZER J, *et al.* Enhancing the water splitting performance of cryptomelane-type  $\alpha$ -(K) $\text{MnO}_2$ [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 374: 335-344.
- [48] BOSE R, JOTHI V R, KARUPPASAMY K, *et al.* High performance multicomponent bifunctional catalysts for overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(27): 13795-13805.
- [49] ZENG F, MEBRAHTU C, LIAO L, *et al.* Stability and deactivation of OER electrocatalysts: A review[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 69: 301-329.
- [50] YIN M, MIAO H, HU R, *et al.* Manganese dioxides for oxygen electrocatalysis in energy conversion and storage systems over full pH range[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 494: 229779.
- [51] WANG J, GAO Y, KONG H, *et al.* Non-precious-metal catalysts for alkaline water electrolysis: Operando characterizations, theoretical calculations, and recent advances[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(24): 9154-9156.
- [52] LI Y, WEI X, CHEN L, *et al.* Electrocatalytic hydrogen production trilogy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 60(36): 19550-19571.
- [53] MENG Q D (孟齐德), LIU J X (刘进轩). Ultrathin metal-organic framework nanosheets precursors for efficient electrocatalysis of oxygen evolution reaction[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(9): 1860-1866.
- [54] ZHANG L (张伶), CHEN H M (陈红梅), WEI Z D (魏子栋). Research progress in oxygen evolution catalyzed by transition metal oxides[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2020, 71(9): 29.
- [55] MENG Y, SONG W, HUANG H, *et al.* Structure-property relationship of bifunctional  $\text{MnO}_2$  nanostructures: Highly efficient,

- ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(32): 11452-11464.
- [56] WANG Z, GAO W, XU Q, *et al.* Influence of the MnO<sub>2</sub> phase on oxygen evolution reaction performance for low-loading iridium electrocatalysts[J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(2): 418-424.
- [57] GOH F W T, LIU Z, GE X, *et al.* Ag nanoparticle-modified MnO<sub>2</sub> nanorods catalyst for use as an air electrode in zinc-air battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 598-604.
- [58] YANG Y, SU X, ZHANG L, *et al.* Intercalating MnO<sub>2</sub> nanosheets with transition metal cations to enhance oxygen evolution[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(6): 1689-1700.
- [59] TIAN L, WANG J, WANG K, *et al.* Carbon-quantum-dots-embedded MnO<sub>2</sub> nanoflower as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution in alkaline media[J]. *Carbon*, 2019, 143: 457-466.
- [60] ZHANG H, LIN C, DU F, *et al.* Enhanced interactions between gold and MnO<sub>2</sub> nanowires for water oxidation: A comparison of different chemical and physical preparation methods[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(9): 2049-2057.
- [61] ZHANG J H, FENG J Y, ZHU T, *et al.* Pd-doped urchin-like MnO<sub>2</sub>-carbon sphere three-dimensional (3D) material for oxygen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 196: 661-669.
- [62] ZHAO Y, CHANG C, TENG F, *et al.* Defect-engineered ultrathin  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanosheet arrays as bifunctional electrodes for efficient overall water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 1700005.
- [63] BERA K, KARMAKAR A, KARTHICK K, *et al.* Enhancement of the OER kinetics of the less-explored alpha-MnO<sub>2</sub> via nickel doping approaches in alkaline medium[J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(24): 19429-19439.
- [64] XIONG Y, XU L, JIN C, *et al.* Interface-engineered atomically thin Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> heterogeneous nanoarrays for efficient overall water splitting in alkaline media[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 329-338.
- [65] WANG P, LIN Y, WAN L, *et al.* Construction of a janus MnO<sub>2</sub>-NiFe electrode via selective electrodeposition strategy as a high-performance bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(41): 37701-37707.
- [66] FANG M, HAN D, XU W B, *et al.* Surface-guided formation of amorphous mixed-metal oxyhydroxides on ultrathin MnO<sub>2</sub> nanosheet arrays for efficient electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(27): 2001059.
- [67] HU Q, LIU X, ZHU B, *et al.* Redox route to ultrathin metal sulfides nanosheet arrays-anchored MnO<sub>2</sub> nanoparticles as self-supported electrocatalysts for efficient water splitting[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 398: 159-166.
- [68] YAN K L, SHANG X, GAO W K, *et al.* Ternary MnO<sub>2</sub>/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NF with hierarchical structure and synergistic interaction as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 719: 314-321.
- [69] JIAN T, ZHU J, MA W, *et al.* Interconnected two-dimensional MnO<sub>2</sub> nanosheets anchored on three-dimensional porous Cu skeleton as a high-performance cathode for energy storage[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 529: 147152.
- [70] SAHA S, CHHETRI S, KHANRA P, *et al.* *In-situ* hydrothermal synthesis of MnO<sub>2</sub>/NiO@Ni hetero structure electrode for hydrogen evolution reaction and high energy asymmetric supercapacitor applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2016, 6: 22-31.
- [71] WEI J X, CAO M Z, XIAO K, *et al.* *In-situ* confining Pt clusters in ultrathin MnO<sub>2</sub> nanosheets for highly efficient hydrogen evolution reaction[J]. *Small Structures*, 2021, 2(9): 2100047.
- [72] CHEN L, ZHANG X, JIANG W, *et al.* *In-situ* transformation of Cu<sub>2</sub>O@MnO<sub>2</sub> to Cu@Mn(OH)<sub>2</sub> nanosheet-on-nanowire arrays for efficient hydrogen evolution[J]. *Nano Research*, 2018, 11(4): 1798-1809.
- [73] LI Y, WEI X, HAN S, *et al.* MnO<sub>2</sub> electrocatalysts coordinating alcohol oxidation for ultra-durable hydrogen and chemical productions in acidic solutions[J]. *Angewandte Chemie International*, 2021, 60(39): 21464-21472.
- [74] YE Z, LI T, MA G, *et al.* Metal-ion (Fe, V, Co, and Ni)-doped MnO<sub>2</sub> ultrathin nanosheets supported on carbon fiber paper for the oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(44): 1704083.
- [75] XIONG X, JI Y, XIE M, *et al.* MnO<sub>2</sub>-CoP<sub>3</sub> nanowires array: An efficient electrocatalyst for alkaline oxygen evolution reaction with enhanced activity[J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 86: 161-165.
- [76] CHEN C, XU R, WANG X, *et al.* Controllable preparation of Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs/PbO<sub>2</sub>-CNTs-MnO<sub>2</sub> layered composite materials with excellent electrocatalytic activity for the OER in acidic media[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(18): 25350-25362.
- [77] ZHAI X, MAO Z, ZHAO G, *et al.* Nanoflake  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> deposited on carbon nanotubes-graphene-Ni foam scaffolds as self-standing three-dimensional porous anodes for high-rate-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 402: 373-380.
- [78] XIE K, MASA J, MADEJ E, *et al.* Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>-CNT hybrids synthesized by HNO<sub>3</sub> vapor oxidation of catalytically grown CNTs as OER electrocatalysts[J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(18): 3027-3035.
- [79] YE M, HU F, YU D, *et al.* Hierarchical FeC/MnO<sub>2</sub> composite with *in-situ* grown CNTs as an advanced trifunctional catalyst for water splitting and metal-air batteries[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(13): 18424-18432.
- [80] CHEN Y, ZHANG X, QIN J, *et al.* High-throughput screening of single metal atom anchored on N-doped boron phosphide for N<sub>2</sub> reduction[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(31): 13437-13450.
- [81] CHU K, LIU Y P, LI Y B, *et al.* Multi-functional Mo-doping in MnO<sub>2</sub> nanoflowers toward efficient and robust electrocatalytic nitrogen fixation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 118525.
- [82] CHU K, LIU Y P, CHENG Y H, *et al.* Synergistic boron-dopants and boron-induced oxygen vacancies in MnO<sub>2</sub> nanosheets to promote electrocatalytic nitrogen reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(10): 5200-5208.
- [83] SUN C, MU Y, WANG Y. A Pd/MnO<sub>2</sub> electrocatalyst for nitrogen reduction to ammonia under ambient conditions[J]. *Catalysts*, 2020, 10(7): 802.
- [84] LIN R, KANG L, ZHAO T, *et al.* Identification and manipulation of dynamic active site deficiency-induced competing reactions in electrocatalytic oxidation processes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(6): 2386-2396.
- [85] ZHU B, LIANG Z, ZOU R. Designing advanced catalysts for energy conversion based on urea oxidation reaction[J]. *Small*, 2020, 16(7): 1906133.
- [86] TSAI S C, WU M S. Hydrothermal growth of pompon-like manganese oxide microspheres with embedded nickel ions as single-atom catalysts for urea oxidation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 894: 162515.
- [87] XIAO C, LI S, ZHANG X, *et al.* MnO<sub>2</sub>/MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni heterostructure with quadruple hierarchy: A bifunctional electrode architecture for overall urea oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(17): 7825-7832.
- [88] MENG J, CHERNEV P, MOHAMMADI M R, *et al.* Self-supported Ni(OH)<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> on CFP as a flexible anode towards electrocatalytic urea conversion: The role of composition on activity, redox states and reaction dynamics[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 318: 32-41.
- [89] VOLK T. CO<sub>2</sub> Rising: The world's greatest environmental challenge[M]. Cambridge: The Massachusetts Institute of Technology Press, 2008.
- [90] SCHRAG D P. Preparing to capture carbon[J]. *Science*, 2007, 315(5813): 812-813.
- [91] JACOBY M. The hidden value of carbon dioxide[J]. *Chemical & Engineering News*, 2013, 91(26): 21-22.