

## N-rGO负载的 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ 复合材料作为铝空气电池的高效氧还原催化剂

税子怡 许留云 高晓明

## N-rGO-supported $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ composites as efficient oxygen reduction reaction catalyst in aluminum-air battery

SHUI Ziyi, XU Liuyun, GAO Xiaoming

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241220.002>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 石墨烯/二氧化锰复合材料的储能机制及其电化学性能

Energy storage mechanism and electrochemical performance of graphene/manganese dioxide composites

复合材料学报. 2022, 39(8): 3898–3905 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.006>

#### 碳化钛-二氧化锰/热塑性聚氨酯纳米复合材料的制备及阻燃性能

Preparation and flame retardancy of titanium carbide-manganese dioxide/thermoplastic polyurethane nanocomposites

复合材料学报. 2022, 39(10): 4561–4571 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211012.001>

#### 二氧化锰基纤维状超级电容器的研究进展

Recent research progress and prospects of manganese dioxide based fiber supercapacitor

复合材料学报. 2023, 40(6): 3187–3196 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221205.001>

#### 氮掺杂碳纳米片负载Fe-Co-Pt复合材料的制备及其氧还原电活性

Fabrication and oxygen reduction reaction electroactivity of Fe-Co-Pt loaded on nitrogen-doped carbon nanosheet composites

复合材料学报. 2022, 39(3): 1110–1119 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210506.001>

#### 多孔 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米纤维用于锂-空气电池高性能正极催化剂

Porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanofibers applied as an efficient cathode catalyst for Li-air batteries

复合材料学报. 2021, 38(7): 2305–2312 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201030.006>

#### 临泽红色低品位凹凸棒石黏土负载 $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 室温降解甲醛

$\delta$ - $\text{MnO}_2$  supported on low-grade Palygorskite clay from Linze as a catalyst for formaldehyde catalytic oxidation at room temperature

复合材料学报. 2022, 39(4): 1617–1627 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210609.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20241220.002

# N-rGO 负载的 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 复合材料作为铝空气电池的高效氧还原催化剂



分享本文

税子怡\*, 许留云, 高晓明\*

(延安大学 化学与化工学院, 延安 716000)

**摘要:** MnO<sub>2</sub> 由于其高电催化活性、环境友好、低成本、丰富的地球储量等, 是碱性介质中氧还原反应 (ORR) 最常见的催化剂材料之一。然而, MnO<sub>2</sub> 用作 ORR 催化剂时往往存在着导电性较差、速率性能差和容量快速恶化等问题。基于此, 本文通过将高导电的 N 掺杂还原石墨烯 (N-rGO) 作为 MnO<sub>2</sub> 纳米棒的良好载体, 设计了一种新型 N 掺杂还原石墨烯负载的  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO) 复合材料。通过场发射扫描电镜 (FESEM)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD)、比表面积测量 (BET)、X 射线光电子能谱 (XPS)、傅里叶红外光谱 (FTIR) 和拉曼光谱 (Raman) 对制备的  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 复合材料进行了系统地表征。实验结果表明, 水热过程后, 棒状形态的 MnO<sub>2</sub> 均匀分散在 N-rGO 片上。在 ORR 过程中,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 展现出最佳的催化活性和稳定性 (起始电位为 0.918 V, 半波电位为 0.784 V, 电子转移数为 3.45, 电流衰减率为 2.16%·h<sup>-1</sup>), 这些相比于单一的 N-rGO 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 均有明显提升。表征结果进一步证实分散良好的 N-rGO 与  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 之间形成共价偶联作用促进  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 催化剂催化活性和稳定性的有效提升。此外,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 催化剂在铝空气电池展现出优异的电化学性能 (能量密度为 1 230.7 mW·h·g<sup>-1</sup>·Al, 功率密度为 135.8 mW·cm<sup>-2</sup>) 和力学性能 (5 000 次弯曲后 96% 以上的电流保持率)。综上所述, 通过引入 N-rGO 来调整 MnO<sub>2</sub> 的电子和化学状态, 并建立两种组分之间的共价界面, 为开发高效稳定的二氧化锰基 ORR 催化剂提供了一种有效策略。

**关键词:** 氧还原反应; 二氧化锰; 石墨烯; 铝空气电池; 柔性

**中图分类号:** TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)11-6362-14

## N-rGO-supported $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> composites as efficient oxygen reduction reaction catalyst in aluminum-air battery

SHUI Ziyi\*, XU Liyun, GAO Xiaoming\*

(College of Chemistry &amp; Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

**Abstract:** MnO<sub>2</sub> is one of the most common catalyst materials for oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline media due to their high electrocatalytic activity, environmental friendliness, low cost, and abundant earth reserves. However, MnO<sub>2</sub>, as an ORR catalyst, suffered from poor conductivity, poor rate performance, and rapid capacity deterioration. Herein, a novel N-doped reduced graphene-supported  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO) composite was designed by using highly conductive N-doped reduced graphene oxide (N-rGO) as a good carrier for MnO<sub>2</sub> nano-rods to obtain superior ORR performance. The prepared  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO composites were systematically characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), specific surface area measurement (BET), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy (Raman). The experimental results shows that the

收稿日期: 2024-10-30; 修回日期: 2024-12-04; 录用日期: 2024-12-07; 网络首发时间: 2024-12-20 14:58:24

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20241220.002>

基金项目: 陕西省教育厅自然科学基金 (23JK0723)

Natural Science Foundation of Shaanxi Provincial Department of Education (23JK0723)

通信作者: 税子怡, 博士, 讲师, 研究方向为能源材料、电催化 E-mail: [m18182696780@163.com](mailto:m18182696780@163.com);

高晓明, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为能源化工、环境化工 E-mail: [ydgaoxm@126.com](mailto:ydgaoxm@126.com)

引用格式: 税子怡, 许留云, 高晓明. N-rGO 负载的  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 复合材料作为铝空气电池的高效氧还原催化剂 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(11): 6362-6375.  
SHUI Ziyi, XU Liyun, GAO Xiaoming. N-rGO-supported  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> composites as efficient oxygen reduction reaction catalyst in aluminum-air battery[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(11): 6362-6375(in Chinese).

rod-like MnO<sub>2</sub> is evenly dispersed on the N-rGO sheet after the hydrothermal process. In the ORR process,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO exhibits excellent catalytic activity and stability (onset potential of 0.918 V, half-wave potential of 0.784 V, electron transfer number of 3.45, current attenuation rate of 2.16%·h<sup>-1</sup>), which are significantly improved compared with single N-rGO and  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. The characterization results further confirms that the covalent coupling between the well-dispersed N-rGO and  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> jointly promotes the effective improvement of the catalytic activity and stability of the  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO catalyst. In addition, the  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO catalyst displays excellent electrochemical properties (energy density of 1 230.7 mW·h·g<sup>-1</sup>·Al, power density of 135.8 mW·cm<sup>-2</sup>) and mechanical properties (current retention of >96% after 5 000 bending) in aluminum-air battery. In conclusion, the introduction of N-rGO to adjust the electronic and chemical states of MnO<sub>2</sub> and establish covalent interface between the N-rGO and  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> can provide an effective strategy for the development of efficient and stable manganese dioxide-based ORR catalysts.

**Keywords:** oxygen reduction reaction; manganese dioxide; graphene; aluminum-air batteries; flexibility

化石燃料的过度消耗和能源需求的持续增长促进了科学界对高效、可靠和低成本绿色能源的探索,而电化学储能设备在下一代可再生能源系统中发挥着不可替代的重要作用<sup>[1-2]</sup>。毫无疑问,锂离子电池是目前商用电池市场的主角,但其潜在的安全问题、锂资源的有限性及环境问题制约了其商业化的进程<sup>[3-4]</sup>。钠离子电池的工作原理与锂离子电池类似,由于钠资源本身相对容易获得,并且在资源成本和地理分布方面表现出巨大优势。然而,Na<sup>+</sup>的固有半径比Li<sup>+</sup>大,摩尔质量比Li<sup>+</sup>重,不可避免地会产生严重的问题,如电极的结构降解和聚集及动力学缓慢<sup>[5-7]</sup>。金属空气电池由于其优越的理论能量密度,被认为是锂离子电池良好的替代品<sup>[8-9]</sup>。其中,铝空气电池具有高的输出电压和比容量,轻质便携,环境友好且成本低廉,被视为非常有竞争力的电化学储能设备之一。然而,铝空气电池在实际应用中仍然面临着一些严峻的挑战。缓慢的氧还原反应(ORR, O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + 4e<sup>-</sup> → 4OH<sup>-</sup>)动力学导致其实际能量效率远低于理论值<sup>[10-11]</sup>。因此,探索高效稳定的电催化剂加速ORR过程并降低反应过电位具有十分重要的研究意义和实用价值。

目前,贵金属催化剂及其合金<sup>[12-13]</sup>、过渡金属氧化物<sup>[14-16]</sup>、尖晶石型氧化物<sup>[17-18]</sup>和碳基材料<sup>[19-20]</sup>等都是常见的电催化材料。其中,铂/铂基催化剂具有出色的ORR催化活性。然而,其高昂的价格和对甲醇不耐受的特质使其无法成为高性价比的ORR催化剂。多种锰氧化物(MnO、MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和[MnO<sub>2</sub>·Mn(OH)<sub>2</sub>])已被证实能够有效催化氧还原反应<sup>[21-23]</sup>。其中,MnO<sub>2</sub>由于其高电催化活性、环境友好、低成本、丰富的地球储量等,是碱性介质中ORR最有前景的催化剂材料

之一。此外,MnO<sub>2</sub>的多孔骨架不仅被证明有利于氧吸附,而且可用于ORR过程中的传质<sup>[24]</sup>。Lan等<sup>[25]</sup>采用水热处理制备了一系列3D蒲公英状 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>-80显示出最佳的ORR性能,具有较高的电子转移数( $n=3.89$ )、较小的塔菲尔斜率( $\sim 97$  mV·dec<sup>-1</sup>)、较低的过氧化物物种产量。因此,MnO<sub>2</sub>被认为是替代Pt/C催化剂在燃料电池商业应用中的潜在阴极催化剂。然而,由于MnO<sub>2</sub>的导电性较差,为了提高其导电性,通常需要在电极制备过程中添加导电性良好的载体。将MnO<sub>2</sub>与高导电材料相结合是补偿其导电性和适应放电过程中结构变化的好方法。基于此,各种MnO<sub>2</sub>/导电材料复合材料,如聚噻吩/纳米MnO<sub>2</sub><sup>[26]</sup>、MnO<sub>2</sub>/聚苯胺(PANI)<sup>[27]</sup>、MnO<sub>2</sub>/碳纳米管<sup>[28]</sup>及MnO<sub>2</sub>/碳<sup>[29]</sup>作为金属空气电池的阴极被相继开发出来。其中,Vigil等<sup>[30]</sup>采用蔗糖包覆和热解两步法制备了碳包覆的 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>纳米线(C@MnO<sub>2</sub> NWs)。这种方法导致在纳米线上形成薄、多孔、低质量百分比的非晶碳涂层,单根纳米线的电子电导率增加了大约5个数量级。与前体 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> NWs相比,C@MnO<sub>2</sub> NWs的氧还原反应(ORR)电催化活性增加了13倍,电荷转移电阻降低了6倍,进一步表明其作为ORR高效非贵金属电催化剂的巨大潜力。

众所周知,石墨烯具有良好的ORR催化活性、导电性和机械稳定性及较高的理论表面积。本文提出将MnO<sub>2</sub>与石墨烯结合,一方面,利用过渡金属二氧化锰良好的氧还原催化活性,另一方面,石墨烯可以弥补单一MnO<sub>2</sub>导电性差和耐久性差等问题,为开发高效稳定的MnO<sub>2</sub>基催化材料提供了可执行的解决方案。另外,Wang等<sup>[31]</sup>也证实了 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>纳米棒/石墨烯复合材料在可充电锌

离子电池中具有可观的容量、优异的倍率性能和出色的功率密度。基于此,本文采用一种简单、经济、环保的水热方法在 N 掺杂还原石墨烯(N-rGO)上添加  $\text{MnO}_2$ ,以制备 N 掺杂还原石墨烯负载的  $\alpha\text{-MnO}_2$  复合材料( $\alpha\text{-MnO}_2/\text{N-rGO}$ ),综合考虑两种组分之间的共价作用对 ORR 性能的影响规律。其次,采用相关表征技术揭示样品结构和化学特征与 ORR 性能之间的潜在联系。通过分析,证实了 N-rGO 与  $\alpha\text{-MnO}_2$  之间的共价耦合作用,促进  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{N-rGO}$  杂化材料的 ORR 性能显著提升。最后,将  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{N-rGO}$  进一步应用到铝空气电池中考察其实际场合下的应用潜力。另外,结合材料和结构设计实现了铝空气电池的柔性化,从而可以满足柔性产品的供能需求。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

四水合氯化锰( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、乙二胺( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ )、高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氧化石墨烯(GO),通过改进的 Hummer 方法制备;炭黑(CB,规格 XC-72R),Cabot 公司;Nafion 溶液(Aquivion D79-25BS,5%),美国 Du-Pont 公司;商用铂碳催化剂( $\text{Pt}/\text{C}$ ,20%Pt),Johnson Matthey 公司。

### 1.2 材料准备

氧化石墨烯(GO)是通过改进的 Hummer 方法制备的<sup>[32]</sup>。本文中氮掺杂还原石墨烯负载的  $\alpha\text{-MnO}_2$  复合材料( $\alpha\text{-MnO}_2/\text{N-rGO}$ )采用水热法制备。在典型的合成过程中,首先,将 20 mg GO 和 50 mL 超纯水超声处理 1 h。接着,将 2 g 乙二胺缓慢加入 GO 溶液中,将悬浮液在 80℃ 下加热 24 h。冷却和洗涤后,将 N 掺杂还原石墨烯悬浮液、四水合氯化锰和高锰酸钾按照特定的质量比( $\text{N-rGO}:\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}:\text{KMnO}_4=1:9:20$ )在连续搅拌下混合,直至形成均匀分散的溶液,并在 140℃ 下反应 2 h。之后,对其产物进行洗涤并收集,并将获得的产物在冷冻干燥器中干燥以获得蓬松的  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{N-rGO}$  粉末。类似地,在上述相同条件下不添加 N 掺杂还原石墨烯(N-rGO)制备单一的  $\alpha\text{-MnO}_2$ 。

### 1.3 物理特性

采用 120 kV 的透射电子显微镜(TEM,TECNAI G2 F20)、120 kV 的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM,FEI TECNAI G2 F20)、10 kV 的场发射扫

描电子显微镜(FESEM,(Carl Zeiss) SIGMA 500)和 10 kV 的能量色散 X 射线光谱(EDS, SIGMA 500)分析了合成样品的形貌和微观结构。使用 Bruker D8-Advance X 射线粉末衍射仪在  $\text{Cu K}_\alpha$  辐射(波长  $\lambda=0.15418\text{ nm}$ )下对样品的晶体结构和相组成进行定性分析。在 Renishaw inVia Raman 光谱仪上使用 532 nm 激发激光器采集拉曼光谱。在 Thermo Fisher Nicolet iS50 FTIR 光谱仪上记录 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$  区域内的傅里叶变换红外(FTIR)透射光谱。使用 Thermo Scientific ESCALAB 250 Xi 光谱仪和  $\text{Al K}_\alpha$  X 射线辐射源,在 100 eV 的通能下以 0.2 eV 的能量增量通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析元素表面组成并评估电子结构。采用 Micromeritics ASAP 2450 仪器和 Brunauer-Emmett-Teller(BET)在 77 K 下使用标准  $\text{N}_2$  吸附和解吸等温线测量法对样品的表面积进行检测。

### 1.4 电化学测量

所有电化学性能均采用电化学工作站(CHI 760 E)进行评估。采用 Pine 旋转圆盘测试系统检测催化剂的氧还原反应(ORR)活性。旋转圆盘电极(RDE,美国 PINE,AF01WV10)测量在三电极系统中进行,包括工作电极(直径为 5 mm 的玻璃碳电极)、参比电极( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )和对电极(石墨棒)。催化剂油墨由催化剂粉末(5 mg)、导电炭黑(5 mg)、Nafion(40  $\mu\text{L}$ )和乙醇(1 mL)超声处理 1 h,直到形成均匀的油墨,并将 5  $\mu\text{L}$  催化剂油墨浇铸在面积为 0.247 5  $\text{cm}^2$  的玻璃碳(GC)电极上,其中,催化剂负载量约为 0.12  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在不同转速(100、400、900、1 600 和 2 500  $\text{r}/\text{min}$ )下,从旋转圆盘测试系统上获得线性扫描伏安曲线(LSV)、塔菲尔曲线(Tafel)和计时电流曲线(CA)。

### 1.5 铝空气电池测试

为了评估所制备的催化剂的实际应用潜力,本文将催化剂油墨涂覆在商用碳布上作为空气阴极,并将其分别组装在典型铝空气电池和柔性铝空气电池中。催化剂油墨的组成与上述电化学测试中使用的油墨相同。将催化剂油墨滴在碳布上,并且负载量为 2  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。典型铝空气电池组装借助电池模具组装,其中选用铝片(厚度 25  $\mu\text{m}$ )作为阳极,1 mol/L KOH 作为电解液,催化剂/碳布空气电极作为阴极。阴极和阳极都被切成 2 cm × 2 cm 的矩形,并在每个电极侧面放置铜条用来连接外部设备。接着,扣上模具以使电池紧密贴合,



借助 4 对螺栓和螺母将电池样机拧紧,增大层片之间的有效接触面积。柔性铝空气电池采用夹层式组装,铝片(厚度 25  $\mu\text{m}$ )作为阳极,用 75  $\mu\text{m}$  的砂纸抛光去除表面致密的氧化层。催化剂/碳布空气电极作为阴极,将 1 mol/L KOH 电解质浸泡的擦拭纸(Kimtech)放置在阴极和阳极之间。

2 结果与讨论

2.1  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO 复合材料的晶体结构

本章采用了一种简单且高效的水热方法通过在 N 掺杂还原石墨烯上添加氧化锰制备了氮掺杂还原石墨烯负载的二氧化锰复合材料( $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO),如图 1(a)所示。详细的步骤包括:首先通过改进的 Hummer 法合成氧化石墨烯(GO)。接着,将乙二胺作为还原剂添加到 GO 溶液中,制备了氮掺杂还原石墨烯(N-rGO)。之后,以高锰酸钾和氯化锰作为锰源,采用水热处理方式,在 N-rGO 上加载锰氧化物,最终获得目标产物  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO 复合材料。采用场发射扫描电镜(FESEM)检测样品从 GO 到  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO 的结构演变过程。如图 1(b)~图 1(d)所示,GO 呈现为带褶皱的层状结构。经过乙二胺还原之后,N-rGO 保留了氧化石墨烯的原始形态,也呈现为带褶皱结构的无限延伸平面。接着,通过水热处理将二氧化锰加载到 N-rGO 上后,可以清楚地观察到纳米棒状的  $\text{MnO}_2$  均匀地包裹在石墨烯表面。此外,在相同条件下不添加 N-rGO 制备了单一的  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ ,如图 1(e)所示, $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  也呈现出纳米棒

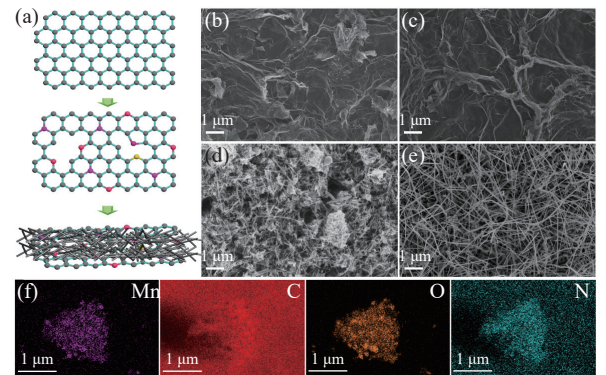


图 1 (a) N 掺杂还原石墨烯负载的  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  ( $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO) 合成路线图;氧化石墨烯(GO)(b)、N-rGO(c)、 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO(d)和  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ (e) 催化剂的 SEM 图像和  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO 的元素映射图像(f)

Fig. 1 (a) Synthetic roadmap of N-doped reduced graphene-supported  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  ( $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO); SEM images of graphene oxide (GO) (b), N-rGO (c),  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO (d) and  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  catalyst (e), and the element mapping image of  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO (f)

形貌,证明了 N-rGO 的加载不影响  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  原始形态的保留。接着,基于选定区域元素分布图(图 1(f))中 Mn、O、N 和 C 元素在  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO 样品上的均匀分布,进一步佐证了  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO 杂化材料的成功合成。

采用透射电镜(TEM)和高分辨率透射电镜(HRTEM)技术深入探究氮掺杂还原石墨烯负载的二氧化锰复合材料的形貌和结构特征。图 2(a)中检测到了 N-rGO 片的超薄褶皱结构,而纳米  $\text{MnO}_2$ (图 2(b))显示出棒状形态,典型直径为 20~30 nm,长度为 200~500 nm。图 2(c)、图 2(d)为合成的纳米复合材料的 TEM 图像,可以清楚地观察到  $\text{MnO}_2$  已紧密粘附到超薄石墨烯纳米片上,并随机用  $\text{MnO}_2$  纳米棒进行装饰。值得强调的是,图 2(b)、图 2(c)中  $\text{MnO}_2$  的形态没有明显差异,这表明晶体在 N-rGO 载体上面和外部的生长过程极其相似。图 2(d)显示了  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO 催化剂的 HRTEM 图像,其中表面负载的纳米颗粒晶面间距约为 0.7 nm 的晶格条纹对应于四方  $\text{MnO}_2$  结构的(110)平面,这与后面 XRD 结果一致<sup>[33]</sup>。总之,所有结果都明确证实, $\text{MnO}_2$  纳米棒已成功附着在 N-rGO 片上。

图 3(a)、图 3(b)显示制备的 N-rGO、 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  和  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO 的 X 射线衍射图谱(XRD),N-

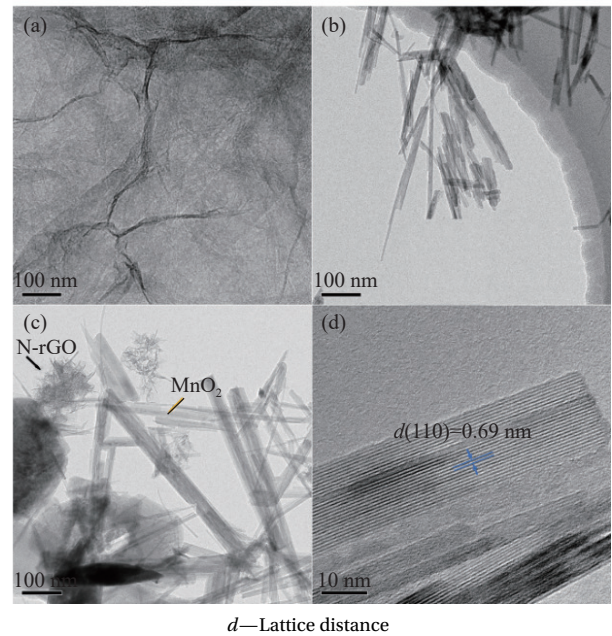


图 2 N-rGO(a)、 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ (b)、 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO(c) 催化剂的 TEM 图像; (d)  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO 催化剂的 HRTEM 图像

Fig. 2 TEM images of N-rGO (a),  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  (b),  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO (c) catalyst; (d) HRTEM image of  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ /N-rGO catalyst

rGO 在 20°~30°之间出现了低而宽的 (002) 衍射峰, 表明石墨烯片的边缘无序堆叠, 而 MnO<sub>2</sub> 在 37°和 65.7°出现的两个特征衍射峰证实所制备的晶体结构可以鉴定为四方相 α-MnO<sub>2</sub>(JCPDS No.44-0141)<sup>[34]</sup>. 合成的 α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 与 α-MnO<sub>2</sub> 具有相似的谱图和空间群, 其中, 层状 N-rGO 的 (002) 衍射峰几乎消失, 这也为 MnO<sub>2</sub> 纳米棒在 N-rGO 片上的成功附着提供了证据。此外, 与 α-MnO<sub>2</sub> 相比, 复合材料衍射峰强度出现变化是由于随着无定形态 N-rGO 的掺入, 使样品结晶程度有所下降。图 3(c) 显示了 α-MnO<sub>2</sub> 和 α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线, 其中相对压力 0.9 以上的曲线基本上呈线性上升, 这应该是表面吸附所致。测试结果显示, 单一 α-MnO<sub>2</sub> 的比表面积为 33.4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 而 α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 复合材料的比表面积为 60 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。显然, α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 比面积的显著增加可以

为催化 O<sub>2</sub> 还原提供更多的活性位点。此外, 用 X 射线光电谱 (XPS) 对 α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 催化剂表面的化学状态及 N-rGO 和 α-MnO<sub>2</sub> 之间的共价耦合效应进行了探究。如图 3(d) 所示, 在 α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的全光谱中检测到 Mn2p、Cl1s、N1s 和 O1s 的信号, 证实了复合物中 Mn、C、N 和 O 元素的存在。

对于高分辨率的 Mn2p 光谱, Mn2p<sub>1/2</sub> 和 Mn2p<sub>3/2</sub> 轨道分别在 654.2 eV 和 642.5 eV 处有两个宽峰(图 4(a))。两个峰之间的能量间隔为 11.7 eV, 这与关于 Mn 元素混合价的文献<sup>[35]</sup>报道的一致。在 α-MnO<sub>2</sub> 中, 位于 641.5 eV 和 652.8 eV 的两个拟合峰属于 Mn<sup>3+</sup>, 位于 642.4 eV 和 654.0 eV 的另外两个拟合峰值属于 Mn<sup>4+</sup>, 而位于 643.8 eV 和 655.3 eV 的另外两个拟合峰值属于 Mn 卫星峰 (Mn sat')。通过峰面积积分计算了不同锰物种的质量

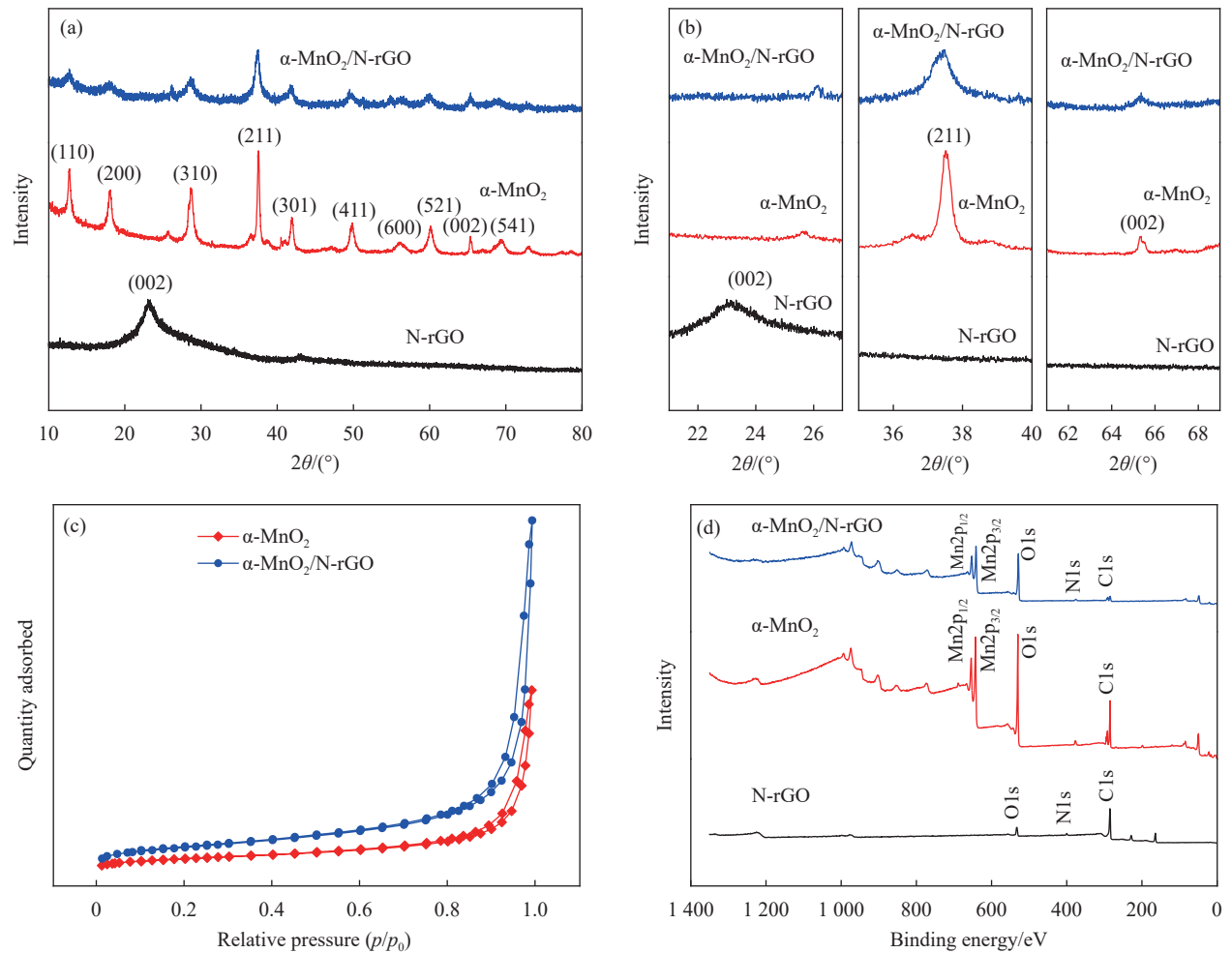


图3 N-rGO、α-MnO<sub>2</sub> 和 α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 催化剂的 XRD 图谱 (a) 和局部图 (b)、氮气吸-脱附曲线图 (c) 和 XPS 图谱 (d)

Fig. 3 XRD patterns (a) and regional patterns (b), nitrogen adsorption-desorption isotherms (c) and XPS spectra (d) of N-rGO, α-MnO<sub>2</sub> and α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO catalysts

百分比,并汇总在图 4(e) 中。与  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 相比,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 中 Mn2p 的峰出现了明显正移,其中 Mn2p<sub>3/2</sub> 正移 0.3 eV, Mn2p<sub>1/2</sub> 正移 0.3 eV。另外,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 中 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>氧化还原对中的 Mn<sup>3+</sup>含量从 24.8% 增加到 45.4%。钙钛矿结构中的 Mn<sup>3+</sup> (3d<sup>4</sup>) 为高自旋 (H.S.) 状态,具有电子构型 t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>1</sup>,其中部分填充的 e<sub>g</sub> 轨道有助于氧电极反应活性的优化。图 4(b) 显示了 N-rGO、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的拟合 O1s 光谱, O1s 的特征峰可分解为 4 个拟合峰,分别对应于晶格氧 (O<sub>L</sub>, 529.1 eV)、化学吸附在表面氧空位处的氧 (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>/O<sup>-</sup>, 530.3 eV)、羟基氧 (—OH, 531.5 eV) 和物理吸附或化学吸附的水分子 (H<sub>2</sub>O, 532.9 eV)。其中,

O<sub>2</sub><sup>2-</sup>/O<sup>-</sup>在反应过程中起着决定电催化活性的主导作用,较高含量的 O<sub>2</sub><sup>2-</sup>/O<sup>-</sup>的存在有利于形成更多的活性位点,也可提高 ORR 过程电荷转移能力,增加晶格氧在主体相的扩散速率<sup>[36]</sup>。通过峰面积积分计算了不同氧物种的质量百分比,并汇总在图 4(f) 中。与 N-rGO 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 相比,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 中吸附到表面氧空位处的 O<sub>2</sub><sup>2-</sup>/O<sup>-</sup>百分比明显提升,由原来的 20.9%(N-rGO) 和 24.3%( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>) 提升至 27.0%( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO),也可作为复合材料活性提升的潜在证据。图 4(c) 中 N-rGO 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的高分辨率 C1s 谱被分解为三类不同的 C 物种,信号分别对应于 284.8 eV 处的 C—C 峰、285.9 eV 处的 C—N/C—O 峰和 288.4 eV

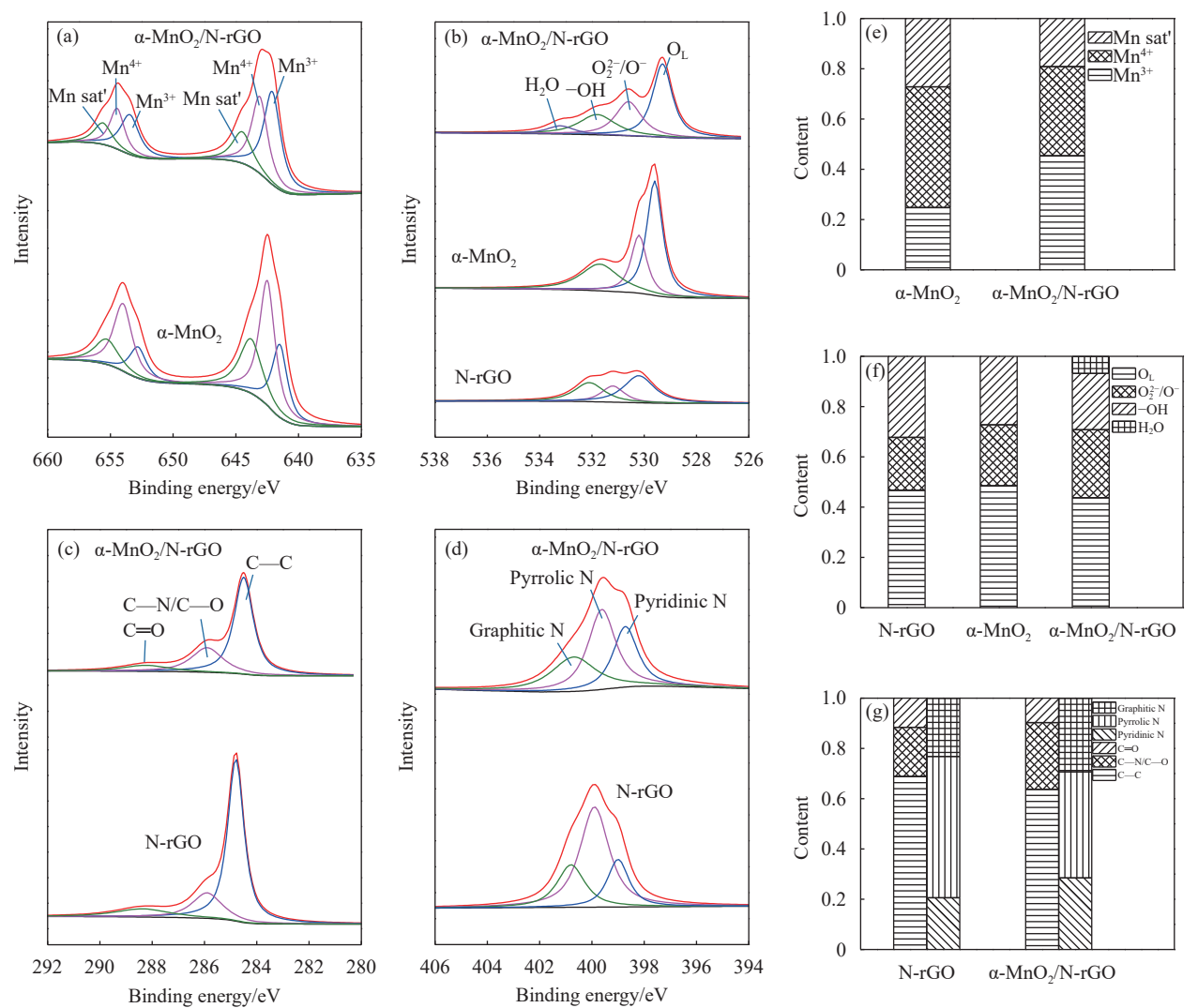


图 4  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的 Mn2p (a)、O1s (b)、C1s (c) 和 N1s (d) 的高分辨率光谱; (e)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的 Mn 含量; (f) N-rGO、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的 O 含量; (g) N-rGO 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的 C 和 N 含量

Fig. 4 High-resolution spectra of Mn2p (a), O1s (b), C1s (c) and N1s (d) of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO; (e) Mn contents of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO; (f) Oxygen contents of N-rGO,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO; (g) Nitrogen and carbon contents of N-rGO and  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO



处的 C=O 峰，并将不同碳物种和氮物种的质量百分比汇总在图 4(g) 中。其中，在 285.9 eV 处形成的较小峰主要是由于 C—N 键引起的化学位移，这也证实了 N 原子已被掺杂到石墨烯骨架中，而 Mn 原子则吸附在石墨烯片上。如图 5(a) 所示，FTIR 光谱在 1 080 cm<sup>-1</sup> 处出现了明显的特征峰，这来自于 C—N 基团的伸缩振动，进一步佐证了 α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 样品中 C—N 基团的存在。另外，当 MnO<sub>2</sub> 加载在 N 掺杂还原石墨烯表面后，α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的光谱在 528 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的特征峰，这可以归因于 Mn—O 配位键，表明 Mn 离子已负载在 N-rGO 上。在图 4(d) 中，N-rGO 和 α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的高分辨率 N1s 光谱可以分解为 3 个亚峰，其中吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N 分别位于 399 eV、399.9 eV 和 400.8 eV。其中，石墨 N 的存在可以提高扩散限制电流，吡啶 N 的存在可以促进 ORR 过程中起始电位的正移。相比于 N-rGO，α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 中石墨 N 和吡啶 N 含量均出现提升，其中石墨 N 含量从 23.2% 增加到 29.4%，吡啶 N 含量从 20.6% 增加到 28.5%。另外，采用 Raman 光谱进一步验证了 1 349 cm<sup>-1</sup> 处的 D 波段与有缺陷和无序的石墨平面有关，而 1 589 cm<sup>-1</sup> 处的 G 波段与 sp<sup>2</sup> 碳域的 E<sub>2g</sub> 振动模式有关，是石墨化程度的指标。如图 5(b) 所示，N-rGO 的 D 波段和 G 波段强度比 (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) 为 1.22，高于文献<sup>[37]</sup>中报道的石墨 (\*0.34) 和 GO(\*0.96) 的强度比，表明石墨烯片中 N 掺杂引起了大量的结构缺陷<sup>[38]</sup>。同样地，α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 中 N 掺杂还原石墨烯的结

构特征得以保留。此外，α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 样品在 400~700 cm<sup>-1</sup> 范围内观察到了一个新的特征峰，这可归因于 MnO<sub>2</sub> 中 MnO<sub>6</sub> 八面体 Mn—O 的伸缩振动<sup>[39]</sup>。XPS 的所有分峰结果均展示在表 1 中。如图 4(a)~图 4(d) 所示，相比于 N-rGO，α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 中 O1s、C1s 和 N1s 的结合能负偏移约 0.3 eV，这与 α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 中 Mn 阳离子结合能的增益几乎一致，其可以推测为分子轨道共享和电子云从金属阳离子向轻元素的转移，这是 N-rGO 和 α-MnO<sub>2</sub> 的物理混合无法实现的，为 α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 中 N-rGO 和 α-MnO<sub>2</sub> 之间的共价耦合提供了证据。

2.2 催化剂的 ORR 性能评估

使用连接有旋转圆盘圆环测试系统 (Pine) 的电化学工作站 (CHI 760E) 在 0.1 mol/L KOH 电解质溶液中通过三电极系统评估 N-rGO、α-MnO<sub>2</sub>、α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 样品和作为基准的 Pt/C 催化剂的 ORR 电催化性能。一般认为，玻碳电极的影响在工艺中可以忽略不计<sup>[40]</sup>。测量前，在 0.1 mol/L KOH 电解质溶液中鼓入 O<sub>2</sub> 约 30 min，并在测量期间始终保持 O<sub>2</sub> 气氛。所有电流密度均按电极面积归一化处理，所有电位值均采用可逆氢电极 (RHE) 进行转化，并通过 iR 补偿以消除电解液中电阻引起的电势降。

图 6(a) 显示了在转速为 1 600 r/min 的 O<sub>2</sub> 饱和和 0.1 mol/L KOH 溶液中，N-rGO、α-MnO<sub>2</sub>、α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 和 Pt/C 催化剂的 LSV 极化曲线，可从图中获取起始电位 (E<sub>onset</sub>，达到 0.2 mA·cm<sup>-2</sup> 的

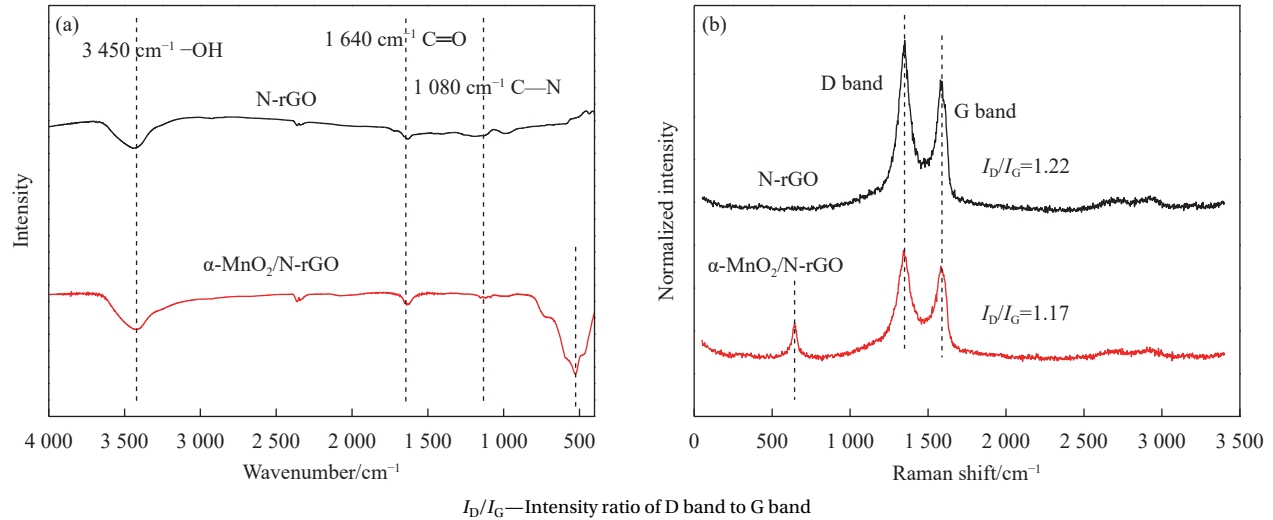


图5 N-rGO 和 α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO 催化剂的 FTIR 图谱 (a) 和 Raman 图谱 (b)

Fig. 5 FTIR spectra (a) and Raman spectra (b) of N-rGO and α-MnO<sub>2</sub>/N-rGO catalysts

表 1 N-rGO、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 催化剂的 XPS 结果 (%)  
Table 1 XPS results for N-rGO,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO catalysts (%)

Sample		N-rGO	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /N-rGO
Mn2p	Mn <sup>3+</sup>	N/A	24.8	45.4
	Mn <sup>4+</sup>	N/A	48.0	35.5
	Mn sat'	N/A	27.2	19.1
O1s	O <sub>L</sub>	46.8	48.5	43.8
	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> /O <sup>-</sup>	20.9	24.3	27.0
	OH <sup>-</sup>	32.3	27.2	22.4
	H <sub>2</sub> O	N/A	N/A	6.8
C1s	C—C	68.8	N/A	63.8
	C—N/C—O	19.6	N/A	26.5
	C=O	11.6	N/A	9.7
N1s	Pyridine N	20.6	N/A	28.5
	Pyrrole N	56.2	N/A	42.2
	Graphite N	23.2	N/A	39.4

Note: N/A—Not applicable.

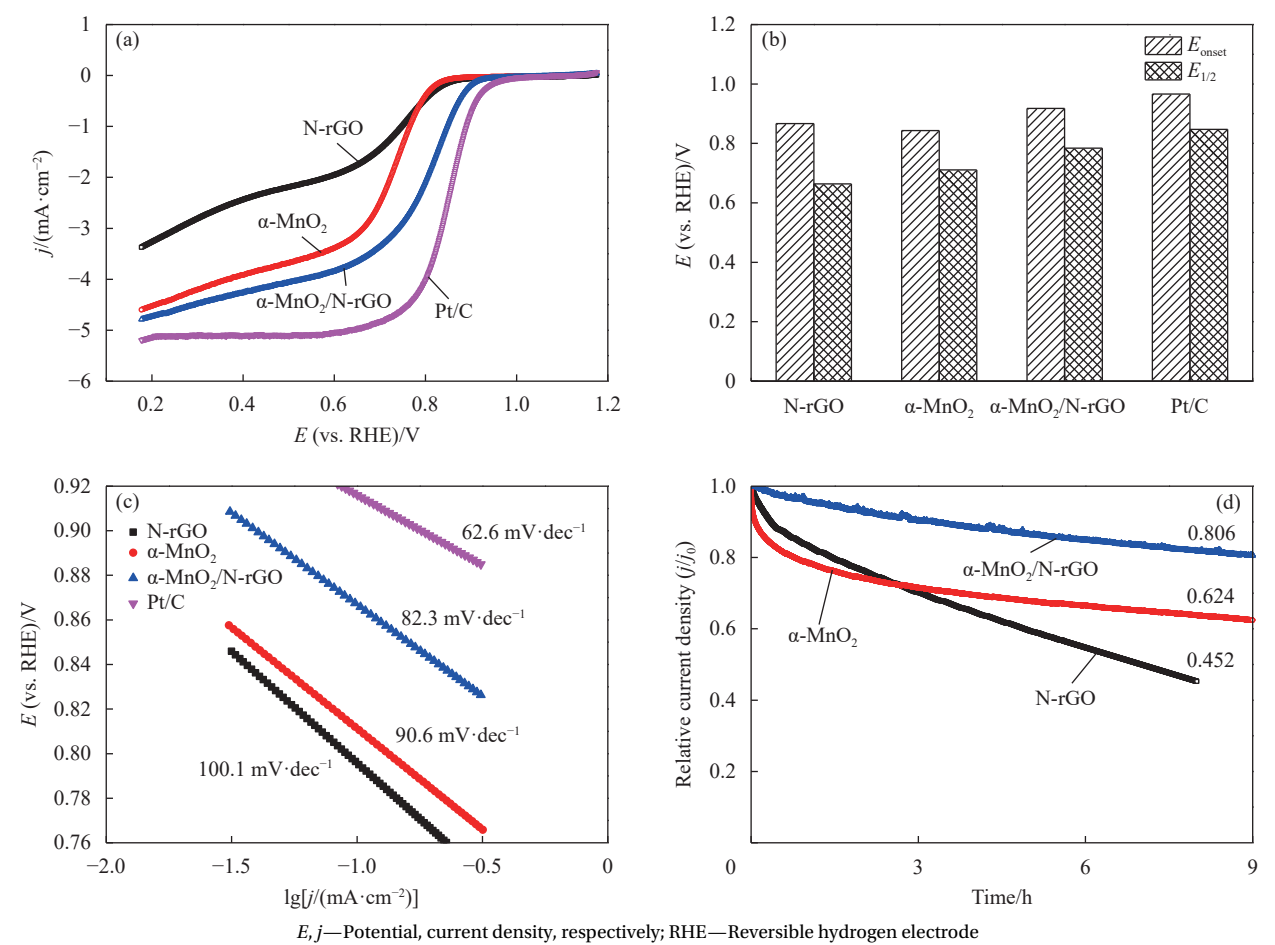


图 6 N-rGO、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 和 Pt/C 催化剂的氧还原反应 (ORR) 极化曲线 (a)、起始电位 ( $E_{onset}$ ) 和半波电势 ( $E_{1/2}$ ) (b)、Tafel 曲线 (c) 和 ORR 稳定性 (d)  
Fig. 6 Oxygen reduction reaction (ORR) polarization curves (a), onset potential ( $E_{onset}$ ) and half-wave potential ( $E_{1/2}$ ) (b), Tafel plot (c) and ORR stability (d) of N-rGO,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO and Pt/C catalysts

ORR 电流密度的电势) 和半波电势 ( $E_{1/2}$ , 极限扩散电流一半时的电势), 作为 ORR 活性评估手段之一。正如图 6(b) 所示, N-rGO、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 和 Pt/C 催化剂的起始电位分别为 0.867 V、0.843 V、0.918 V 和 0.966 V。从半波电位数值对 ORR 活性进行分析, N-rGO、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、 $\alpha$ -

MnO<sub>2</sub>/N-rGO 和 Pt/C 催化剂的半波电位分别为 0.664 V、0.711 V、0.784 V 和 0.847 V。显然， $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的 ORR 活性远优于 N-rGO 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>，相比于  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>， $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的  $E_{\text{onset}}$  和  $E_{1/2}$  分别正移 75 mV 和 73 mV，这意味着石墨烯材料的引入可以大大提高二氧化锰基催化剂的 ORR 催化活性，即使目前与 Pt/C 催化剂活性仍有一些差距，但过渡金属氧化物催化剂在成本和耐久性方面比 Pt/C 更适合大规模使用。接下来通过 Tafel 曲线 (图 6(c)) 表征了催化剂的稳态动力学速率。与 N-rGO 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 催化剂的斜率 (分别对应于 100.1 mV·dec<sup>-1</sup> 和 90.6 mV·dec<sup>-1</sup>) 相比，在  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 中观察到降低的 Tafel 斜率值 (82.3 mV·dec<sup>-1</sup>)，其具有更加接近于商用 Pt/C 催化剂的 Tafel 斜率 (62.6 mV·dec<sup>-1</sup>)，表明在 ORR 速率控制步骤中  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 要求的电压变低，因此呈现出更快的反应动力学过程。此外，催化材料的稳定性和耐久性在化学电源的实际运行中起着重要作用。如图 6(d) 所示，采用计时安培法技术评估 N-rGO、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的 ORR 稳定性。 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 表现出了低至 2.16%·h<sup>-1</sup> 的衰减率，而 N-rGO 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 分别高达 6.85%·h<sup>-1</sup> 和 4.18%·h<sup>-1</sup>，相当于  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 相同时间下衰减率的 2~3 倍，这表明  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 在实践中显示出了长期运行的巨大潜力。

为了考察长期使用对  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 催化剂形貌结构产生的影响，采用 SEM 观察  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 电极 6 h 稳定性测试后的表面形貌。如图 7 所示，相较于原始  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 样品，经历稳定性测试后涂覆在 GC 上的  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 仍然保持着原始形态和粒径，几乎没有发生二次聚集，与反应前的样品在形貌上无明显差别。

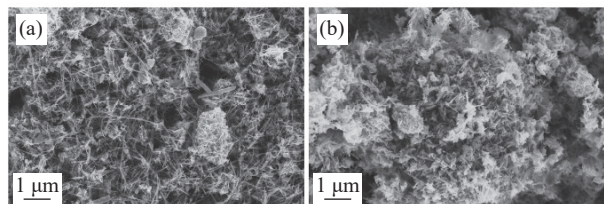


图 7  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 催化剂稳定性测试前 (a) 和测试后 (b) 的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of the  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO catalyst before (a) and after (b) stability testing

总之， $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 具有出色的催化活性和稳定性，其具体结果均记录在表 2 中，其性能

显著提升的原因可以解释为：(1) 石墨烯中掺杂的 N 原子可以在材料中引入缺陷，改善碳材料的无序度，从而提高材料电催化活性；(2) 石墨烯的引入为  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 提供良好的导电性和机械稳定性，从而弥补 MnO<sub>2</sub> 自身速率能力差和耐久性差的问题；(3) 分散良好的 N-rGO 与  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 之间形成共价偶联作用共同促进  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 催化剂催化活性和稳定性的有效提升。

为了进一步研究 ORR 的动力学和质量扩散条件，记录室温下旋转盘环电极 (RDE) 不同转速下的极化曲线。图 8(a)~图 8(d) 分别显示了 N-rGO、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 和 Pt/C 催化剂在不同转速下 (100、400、900、1 600、2 500 r/min) 的 LSV 曲线，从图中可以看出，随着转速的提高，电流密度出现阶梯式增大。主要原因是电极在电解液中高速旋转使氧扩散速率提升，进而促进氧气与催化剂活性位点的接触。直观反映在所有样品都展现出了随着转速增加而明显提升的半波电位和极限扩散电流密度。此外，曲线末端出现电流平台与活性位点的数量和氧气的扩散效率密切相关<sup>[41]</sup>。相比于 N-rGO 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 催化剂， $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 具有更大的极限电流密度，可能由于  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 样品中 N-rGO 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 之间的共价耦合有助于优化材料的电催化性能。使用 Koutecky-Levich (K-L) 方程分析 N-rGO、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 和 Pt/C 催化剂的 ORR 动力学过程，以获得电子转移数 ( $n$ ) 和动力学电流密度 ( $J_k$ )。不同电位 (0.2~0.6 V vs. RHE) 下的 K-L 曲线显示出良好的线性，表明 ORR 相对于 O<sub>2</sub> 溶解浓度具有一级反应动力学<sup>[36]</sup>。如图 8(e) 所示， $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 在 0.2~0.6 V 范围内，其具有类似于 Pt/C ( $n \approx 4e^-$ ) 催化 ORR 的 4e<sup>-</sup> 转移路径，而 N-rGO 催化剂在 0.2~0.6 V 范围内的  $n$  在 2~4 之间变化。如图 8(f) 所示  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的  $n$  值 ( $n=3.45$ ) 明显高于 N-rGO ( $n=3.19$ ) 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ( $n=3.22$ )。 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 催化剂表现出更优异的 ORR 活性，表明催化过程主要以 4e<sup>-</sup> 转移为主，其中  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 具有最大的 ORR 效率， $n$  值高达 3.45。基于此可以推测出： $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 通过加速氧吸附和电荷转移，使 4e<sup>-</sup> 转移过程更具选择性，从而获得了有效增强的 ORR 活性。另外， $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 在 ORR 过程中的  $J_k$  显示出与  $n$  值几乎相同的增幅，表明  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 在反应机制没有实质性改变的情况下具有更高的本征 ORR 活性<sup>[42]</sup>。

表 2 N-rGO、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 和 Pt/C 催化剂 ORR 性能

Sample	Onset potential ( $E_{\text{onset}}$ )/V	Half-wave potential ( $E_{1/2}$ )/V	Limit diffusion current density ( $J_L$ )/(mA·cm <sup>-2</sup> )	Tafel slope/(mV·dec <sup>-1</sup> )	Electron transfer number ( $n$ )	Kinetic current density ( $J_K$ )/(mA·cm <sup>-2</sup> )	Current decay rate/(%·h <sup>-1</sup> )
N-rGO	0.867	0.664	3.37	74.1	3.19	3.9	2.16
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	0.843	0.711	4.60	58.3	3.22	15.3	6.85
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /N-rGO	0.918	0.784	4.78	49.4	3.45	16.6	4.18
Pt/C	0.966	0.847	5.19	62.6	3.77	22.2	N/A

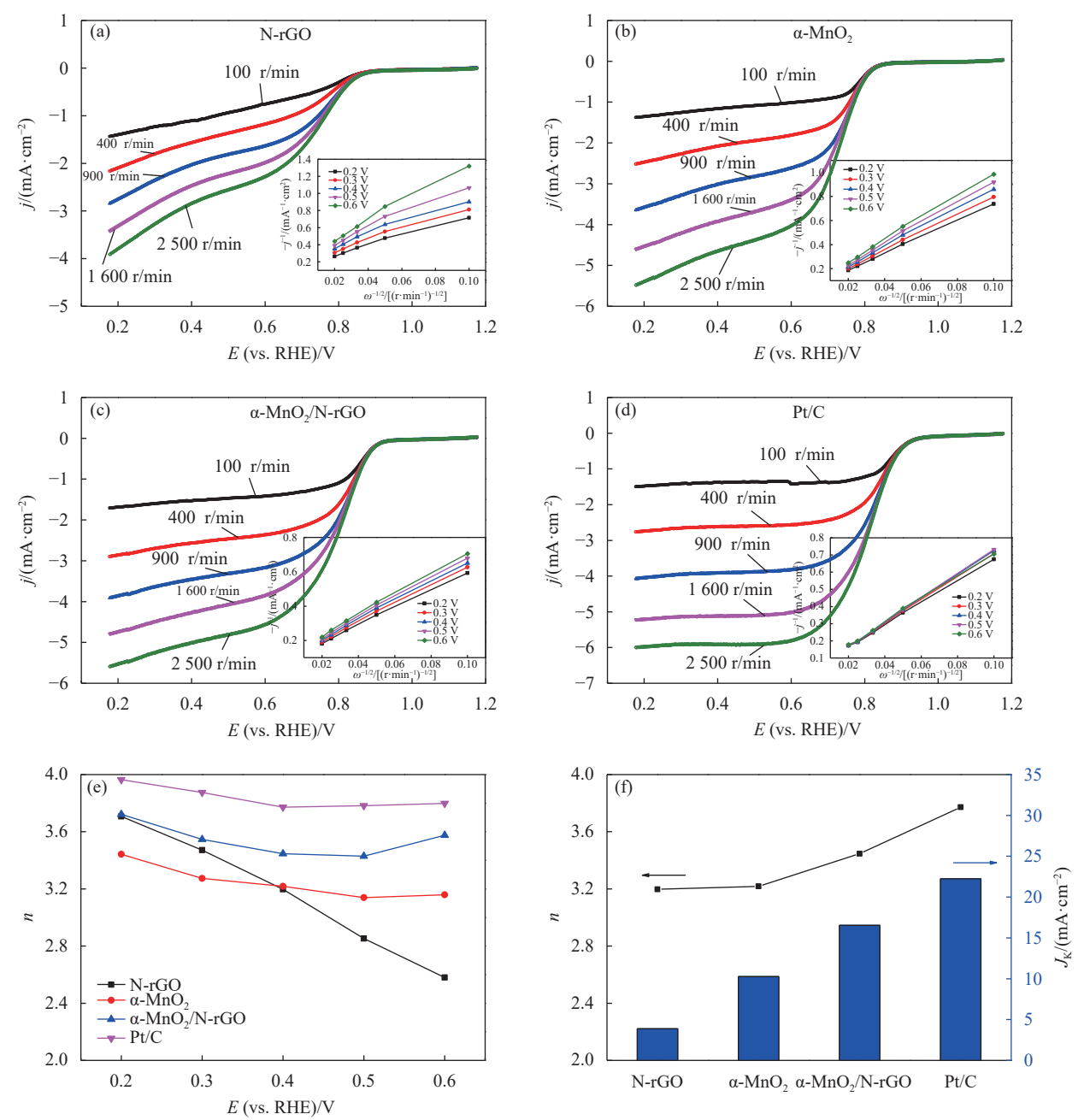


图 8 N-rGO (a)、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (b)、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO (c) 和 Pt/C 催化剂 (d) 在不同转速下的 LSV 曲线和 K-L 图; (e) 根据 K-L 图计算的电子转移数 ( $n$ ); (f)  $n$  和动力学电流密度 ( $J_K$ )

Fig. 8 LSV curves at the different rotation rates and K-L plots of N-rGO (a),  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (b),  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO (c) and Pt/C (d) catalysts; (e) Electron transfers number ( $n$ ) calculated from the K-L plots; (f)  $n$  and kinetic current density ( $J_K$ )



2.3 铝空气电池电化学性能

为了进一步证明复合催化材料在实际应用的潜力，使用 N-rGO、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 作为空气阴极催化剂，并将它们分别组装到铝空气电池中进行评估。如图 9(a) 所示，采用铝箔作为阳极、1 mol/L KOH 作为电解液和负载有催化材料的碳布空气电极作为阴极，借助电池模具制备了典型的铝空气电池。在 1~20 mA·cm<sup>-2</sup> 下进行恒流放电以检测铝空气电池的输出电压。如图 9(b) 所示，随着放电电流密度的增加，每个电池的电压呈现类似的下降趋势。采用  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的铝空气电池分别在 1 mA·cm<sup>-2</sup>、5 mA·cm<sup>-2</sup>、10 mA·cm<sup>-2</sup> 和 20 mA·cm<sup>-2</sup> 下输出较高的放电电压 (1.40 V、1.37 V、1.34 V 和 1.30 V)。与单一组分的 N-rGO (1.36 V、1.31 V、1.25 V 和 1.17 V) 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (1.37 V、1.33 V、1.21 V 和 1.00 V) 相比，大电流放电性能分别提高了 11.1% 和 30%，且大电流放电的稳定性明显增强。原因可以解释为：石墨烯的引入为  $\alpha$ -

MnO<sub>2</sub> 提供良好的导电性和机械稳定性，从而弥补 MnO<sub>2</sub> 的速率能力差和耐久性差的问题，这都将促进放电过程放电电压和稳定性的提高。如图 9(c) 所示，研究采用  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 催化剂电池的放电过程可以发现电池在 5 mA·cm<sup>-2</sup> 下表现出优异的电化学性能，其中比容量为 912.7 mA·h·g<sup>-1</sup>-Al，能量密度可以达到 1 230.7 mW·h·g<sup>-1</sup>-Al。此外，本文还考察了采用  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 作为催化材料的铝空气电池的伏安放电性能，如图 9(d) 所示，该电池也显示出了优异的放电特性，其功率密度高达 135.8 mW·cm<sup>-2</sup>。综上所述，开发高效稳定的催化剂对于提高电池能量密度和铝电极利用率具有重要意义。

2.4 柔性铝空气电池力学性能

目前市面上的铝空气电池大多都是刚性结构，难以满足未来市场柔性智能产品和可穿戴电子设备供电的需求，因此，实现金属空气电池柔性化是目前科研攻坚的方向。本节采用超薄铝片

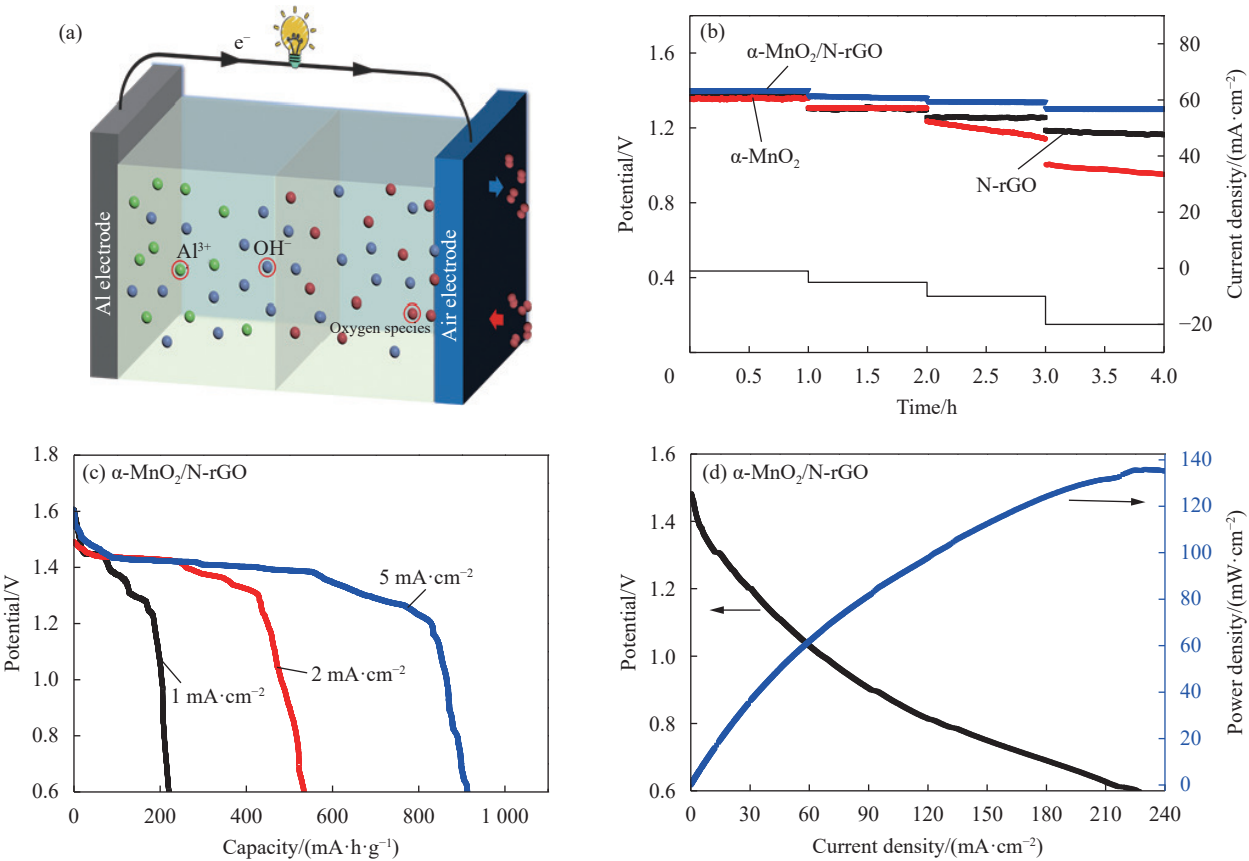


图9 (a) 典型铝空气电池示意图; N-rGO、 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 样品在不同电流密度下的放电电压 (b) 及  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 样品在不同电流密度下比容量 (c)、极化和功率密度曲线 (d)

Fig. 9 (a) Schematic diagram of typical aluminum-air battery; Discharge voltage of N-rGO,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO samples (b) and specific capacity (c), polarization and power density curves (d) of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO sample at different current densities

(厚度 25  $\mu\text{m}$ ) 作为阳极, 浸渍过  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 催化材料的碳布空气电极作为阴极, 电解质采用 1 mol/L KOH 浸泡的擦拭纸, 将其放置在阴极和阳极之间采用夹层式结构组装成柔性铝空气电池, 如图 10(a) 所示。为了证明柔性铝空气电池出色的柔性, 在不同机械变形状态下记录电池的 electrochemical performance (图 10(b))。柔性铝空气电池借助自制模具变形, 电池从不受力状态弯曲至 30° 乃至 90°, 电池依然可以保持 96% 以上的稳定输出。整个测试过程包括以下步骤: 首先, 电池在平坦状态下 (区域 I) 输出电压可以保持在 1.34 V。然后, 将电池弯曲至测试角度, 并在静态弯曲状态和松弛状态下进行循环。显然, 弯曲不会影响电池的性能。在弯曲 30° (区域 II) 后输出电压大约为 1.31 V, 静态弯曲结束后电池恢复至松弛状态 (区域 III), 电压可以恢复其初始值的 99% 以上。电池被弯曲 90° (区域 IV) 并在静态弯曲状态下测试, 同样没有观察到明显的衰减。一旦其恢复到松弛状态 (区域 V), 输出电压就会迅速恢复。此外, 电池在反复折叠 5 000 次 (区域 VI) 后仍保持其初始电压的 96% 左右, 实验结果表明长期疲劳对电池循环性能近乎无影响。电池在短期应力和长期疲劳状态下的稳定输出及出色的安全性能, 也证明基于  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 的铝空气电池在未来柔性电子市场有巨大的应用潜力。

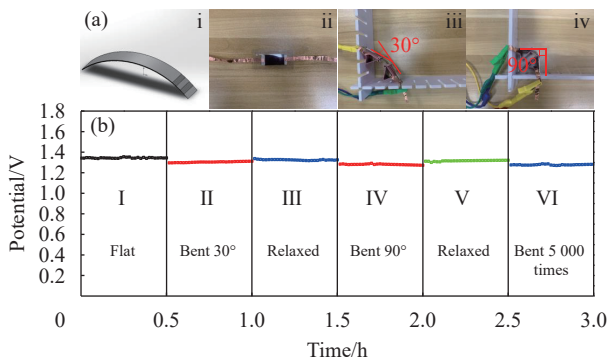


图 10 (a) 柔性铝空气电池的图像: (i) 概念图; (ii) 扁平状态; (iii) 弯曲 30° 状态; (iv) 弯曲 90° 状态; (b) 不同机械变形形态下柔性铝空气电池在 5 mA·cm<sup>-2</sup> 时的放电曲线

Fig. 10 (a) Images of flexible aluminium-air battery: (i) Conceptual illustration; (ii) In the flat state; (iii) In the bent 30° state; (iv) In the bent 90° state; (b) The discharge curves of flexible aluminium air battery under various mechanical deformation configuration at 5 mA·cm<sup>-2</sup>

3 结论

(1) 本文首先采用改进的 Hummer 法合成了氧

化石墨烯 (GO), 将乙二胺作为还原剂添加到 GO 溶液中, 制备了 N 掺杂还原石墨烯 (N-rGO)。之后, 将 N-rGO 片作为高比表面载体, 采用水热处理方式在 N-rGO 上加载锰氧化物, 制备了一种新型 N 掺杂还原石墨烯负载的  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO) 复合材料。

(2)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 复合材料在碱性溶液中对氧还原反应 (ORR) 的优异电催化活性和稳定性归因于分散良好的 N-rGO 与  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 的协同作用。另外, 石墨烯中 N 原子的掺杂改善了碳材料的无序度, 石墨烯的引入也为  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 提供良好的导电性和机械稳定性。

(3) 电化学研究表明,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 展现出最佳的催化活性 (起始电位为 0.918 V, 半波电位为 0.784 V), 这些相比于单一的 N-rGO 和  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 均有明显提升。这可能归因于  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 复合材料在碱性介质中对 ORR 的电催化主要通过 4e<sup>-</sup> 转移途径进行。另外,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 在 9 h 测试后, 电流保持率依然高达初始值的 80% 以上, 这表明  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 在实践中显示出了长期运行的巨大潜力。

(4)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/N-rGO 复合材料是一种潜在的高成本效益的非贵金属电催化剂, 在铝空气电池中应用时也展现出优异的电化学性能和力学性能: 能量密度为 1 230.7 mW·h·g<sup>-1</sup>·Al, 功率密度为 135.8 mW·cm<sup>-2</sup>, 5 000 次弯曲后 96% 以上的电流保持率。

参考文献:

[ 1 ] SHI J L, TANG C, HUANG J Q, et al. Effective exposure of nitrogen heteroatoms in 3D porous graphene framework for oxygen reduction reaction and lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(1): 167-175.

[ 2 ] ZENG Y, LAI Z, HAN Y, et al. Oxygen-vacancy and surface modulation of ultrathin nickel cobaltite nanosheets as a high-energy cathode for advanced Zn-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1802396.

[ 3 ] YUE L, MA C, YAN S, et al. Improving the intrinsic electronic conductivity of NiMoO<sub>4</sub> anodes by phosphorous doping for high lithium storage[J]. *Nano Research*, 2022, 15: 186-194.

[ 4 ] YUE L, LIANG J, WU Z, et al. Progress and perspective of metal phosphide/carbon heterostructure anodes for rechargeable ion batteries[J]. *Journal of Materials Che-*

- mistry A, 2021, 9: 11879-11907.
- [5] YUE L, WANG D, WU Z, et al. Polyrrole-encapsulated Cu<sub>2</sub>Se nanosheets in situ grown on Cu mesh for high stability sodium-ion battery anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134477.
  - [6] ZHAO W, MA X, ZHENG Y, et al. Hierarchical wormlike engineering: Self-assembled SnS<sub>2</sub> nanoflake arrays decorated on hexagonal FeS<sub>2</sub>@C nano-spindles enables stable and fast sodium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459: 141629.
  - [7] ZHAO W, MA X, WANG X, et al. A natural juncus-derived three-dimensional interconnected tubular carbon network decorated with tiny solid-solution metal sulfide nanoparticles achieves efficient sodium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11: 2431-2442.
  - [8] TAN P, CHEN B, XU H, et al. Flexible Zn- and Li-air batteries: Recent advances, challenges, and future perspectives[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10: 2056-2080.
  - [9] CHEN D, YU J, CUI Z, et al. Hierarchical architecture derived from two-dimensional zeolitic imidazolate frameworks as an efficient metal-based bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 331: 135394.
  - [10] 税子怡, 何娜娜, 陈黎, 等. 多孔钙钛矿型氧还原催化剂在柔性铝空气电池中的应用研究[J]. *化学学报*, 2020, 78(6): 557-564.  
SHUI Ziyi, HE Nana, CHEN Li, et al. Porous perovskite towards oxygen reduction reaction in flexible aluminum-air battery[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2020, 78(6): 557-564 (in Chinese).
  - [11] CHEN C, LI Y, HUANG A, et al. Engineering molecular heterostructured catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(39): 21273-21283.
  - [12] ZHANG E, DONG A, YIN K, et al. Electron localization in rationally designed PtPd single-atom alloy catalyst enables high-performance Li-O<sub>2</sub> batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(4): 2339-2344.
  - [13] 黄歆榕, 李光. 多孔纳米碳纤维与炭黑复合载体负载 Pt 对氧还原反应活性和耐久性的影响[J]. *复合材料学报*, 2025, 42(3): 1459-1467.  
HUANG Xinrong, LI Guang. Effect of Pt supported on the hybrid of porous carbon nanofibers and carbon black on oxygen reduction reaction activity and durability[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2025, 42(3): 1459-1467 (in Chinese).
  - [14] WAN Y, ZHANG Y, ZHANG N, et al. Single-atom Zn on MnO<sub>2</sub> for selective nitrite electrolysis to ammonia[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148734.
  - [15] ZHANG Z, WAN Y, SHANG S, et al. Electrocatalytic nitrite conversion to ammonia over Mn single atoms anchored on MoO<sub>3-x</sub>[J]. *Fuel*, 2025, 381: 133394.
  - [16] WAN Y, DU W, CHEN K, et al. Electrocatalytic nitrite-to-ammonia reduction on isolated Cu sites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 652: 2180-2185.
  - [17] YIN W, SHEN Y, ZOU F, et al. Metal-organic framework derived ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C nanocages as stable cathode material for reversible lithium-oxygen batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(8): 4947.
  - [18] LIU X M, CUI X, DASTAFKAN K, et al. Recent advances in spinel-type electrocatalysts for bifunctional oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 53: 290-302.
  - [19] MINMIN L, RUIZHONG Z, WEI C. Graphene-supported nanoelectrocatalysts for fuel cells: Synthesis, properties, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(10): 5117.
  - [20] 王利萌, 李亚如, 任永鹏, 等. MXene 基材料在电催化领域的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(9): 4917-4931.  
WANG Limeng, LI Yaru, REN Yongpeng, et al. Research progress of MXene based materials in the field of electrocatalysis[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(9): 4917-4931 (in Chinese).
  - [21] CHENG F, ZHANG T, ZHANG Y, et al. Enhancing electrocatalytic oxygen reduction on MnO<sub>2</sub> with vacancies[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(9): 2474-2477.
  - [22] WENG Z, LIU L, HU Y, et al. Significance of engineering the MnO<sub>6</sub> octahedral units to promote the oxygen reduction reaction of perovskite oxides[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(13): e2311102.
  - [23] LI T, XUE B, WANG B, et al. Tubular monolayer superlattices of hollow Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals and their oxygen reduction activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(35): 12133-12136.
  - [24] ZUO L X, JIANG L P, ABDEL-HALIM E S, et al. Sonochemical preparation of stable porous MnO<sub>2</sub> and its application as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 35: 219-225.
  - [25] LAN B, ZHENG X, CHENG G, et al. The art of balance: Engineering of structure defects and electrical conductivity of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> for oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 459-466.
  - [26] 杨光, 时宇, 康萌萌, 等. 聚噻吩/纳米 MnO<sub>2</sub> 复合材料的制备表征及电化性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(3): 628-634.  
YANG Guang, SHI Yu, KANG Mengmeng, et al. Preparation, characterizations and electrochemical performance

- of polythiophene/nano MnO<sub>2</sub> composite[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2014, 31(3): 628-634 (in Chinese).
- [27] HUANG J, WANG Z, HOU M, et al. Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2906.
- [28] WANG K, ZHANG X, HAN J, et al. High-performance cable-type flexible rechargeable Zn battery based on MnO<sub>2</sub>@CNT fiber microelectrode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(29): 24573-24582.
- [29] FU Y, WEI Q, ZHANG G, et al. High-performance reversible aqueous Zn-ion battery based on porous MnO<sub>x</sub> nanorods coated by MOF-derived N-doped carbon[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(26): 1801445.
- [30] VIGIL J, LAMBERT T, DUAY J, et al. Nanoscale carbon modified  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires: Highly active and stable oxygen reduction electrocatalysts with low carbon content[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(2): 2040-2050.
- [31] WANG C, ZENG Y, XIAO X, et al.  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> nanorods/graphene composite as efficient cathode for advanced rechargeable aqueous zinc-ion battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 43: 182-187.
- [32] JR W S H, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [33] PORTEHAULT D, CASSAIGNON S, BAUDRIN E, et al. Morphology control of cryptomelane type MnO<sub>2</sub> nanowires by soft chemistry: Growth mechanisms in aqueous medium[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(22): 5410-5417.
- [34] XU C, DU H, LI B, et al. Capacitive behavior and charge storage mechanism of manganese dioxide in aqueous solution containing bivalent cations[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156: A73-A78.
- [35] LIU Y, LI J, LI W, et al. Nitrogen-doped graphene aerogel-supported spinel CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 299: 492-500.
- [36] TYAGI A, PENKE Y K, SINHA P, et al. ORR performance evaluation of Al-substituted MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(43): 22434-22445.
- [37] YANG H, SHAN C, LI F, et al. Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid[J]. *Chemical Communications*, 2009, 45: 3880-3882.
- [38] YU M, LIN D, FENG H, et al. Boosting the energy density of carbon-based aqueous supercapacitors by optimizing the surface charge[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(20): 5454-5459.
- [39] ZENG Y X, ZHANG X Y, MENG Y, et al. Achieving ultra-high energy density and long durability in a flexible rechargeable quasi-solid-state Zn-MnO<sub>2</sub> battery[J]. *Advance Materials*, 2017, 29(26): 1700274.
- [40] ZHU Y, ZHOU W, YU J, et al. Enhancing electrocatalytic activity of perovskite oxides by tuning cation deficiency for oxygen reduction and evolution reactions[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(6): 1691-1697.
- [41] LI Z, LYU Y, YU Y, et al. Fabrication of a three-dimensional interconnected mesoporous MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 817: 152736.
- [42] XU W, APODACA N, WANG H, et al. A-site excessive (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>1+x</sub>MnO<sub>3</sub> perovskite oxides for bifunctional oxygen catalyst in alkaline media[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(6): 5074-5083.