

缺陷调控对钙钛矿结构锰酸镧催化性质的影响

蒋一兰, 袁 龙, 王西阳, 黄科科, 冯守华

(吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要 以钙钛矿结构锰酸镧为模型化合物, 通过制造 A 位缺陷调控 $\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 中 Mn 的价态和氧缺陷, 并通过电催化析氧(OER)及热催化 CO 氧化等反应对缺陷与催化性质的关系进行评价. 所有样品均采用溶胶-凝胶法合成, 并通过 ICP-OES 分析确定 A 位缺陷, 再经过碘量法滴定确定 Mn 的价态, 根据电中性原则, 计算出氧缺陷(δ)值, 调控所得样品的化学式分别为 $\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{2.85}$, $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}$ 和 $\text{La}_{0.75}\text{MnO}_{2.74}$. 分别利用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱仪(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)等对样品的结构、Mn 结合能和形貌进行了表征, 并利用物理吸附仪测得样品的比表面积. 材料的电催化析氧和 CO 催化氧化性能测试结果表明, 氧缺陷对 2 种催化反应均表现了很大的影响, 氧缺陷的浓度与 OER 催化活性呈线性关系, 而对于 CO 催化, 则需要合适的氧缺陷浓度.

关键词 氧缺陷; 锰酸镧; 电催化析氧反应; 一氧化碳催化氧化

中图分类号 O611

文献标志码 A

钙钛矿氧化物价格低廉, 储量大, 具有良好的热稳定性与传输性质, 因此被广泛用于金属空气电池^[1,2]、固体氧化物燃料电池^[3,4]及有害气体的催化氧化还原等^[5,6]. 典型的钙钛矿氧化物的分子式为 ABO_3 , 其中, A 位一般为碱金属、碱土金属或稀土金属, 位于体心与 12 个氧原子配位, B 位为半径较小的过渡金属, 位于八面体中心与 6 个氧原子配位^[7,8]. 钙钛矿结构锰氧化物属于电子强关联体系, 其自旋、电荷、轨道和晶格自由度之间具有很强的相互作用并且相互竞争, 具有复杂的物理化学性质和较大的研究价值^[9]. 近几年, 由于人们对能源与环境问题的关注, 锰酸镧作为 CO 和 NO 等有害气体的催化氧化和电催化析氧(OER)反应的催化剂受到广泛研究^[10-12].

作为 CO 催化氧化和 OER 反应的催化剂, 首先要求其具有较大的比表面积, 以保证该催化剂具有足量的活性位点. 通过改变合成方法^[13-15]或将钙钛矿氧化物沉积在高比表面积的载体上^[16]可获得较大的比表面积. 此外, 活性离子的价态也是影响催化性能的关键因素^[17]. 活性离子的价态常通过氧缺陷进行改变, 而引入氧缺陷还可提升电导率, 促进离子传输, 使催化反应中反应物分子容易被吸附^[18,19], 其中导电性的提升对 OER 反应尤为有利. 将 B 位元素用贵金属部分取代也可得到更高的催化活性或形成双功能催化剂^[20]. 从晶体结构角度看, 钙钛矿氧化物容易出现氧缺陷, 而氧缺陷的存在很有可能造成晶体结构的畸变, 从而影响其物理化学性能. 氧缺陷可采取用低价态元素如 Sr, Ca 等部分取代来引入, 从而提升催化性能^[21-23].

本文合成了 $\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{2.85}$, $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}$ 和 $\text{La}_{0.75}\text{MnO}_{2.74}$ 3 种不同 A 位缺陷的锰酸镧, 通过制造 A 位缺陷引入氧缺陷, 避免了其它元素的掺杂对催化造成的影响, 探究了锰酸镧氧缺陷对典型的电催化析氧反应和 CO 催化氧化反应的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸镧、四水合乙酸锰和一水合柠檬酸均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 聚乙烯醇

收稿日期: 2017-07-21. 网络出版日期: 2018-01-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21427802, 21671076, 21621001)资助.

联系人简介: 黄科科, 男, 博士, 副教授, 主要从事无机固体化学研究. E-mail: kkhuang@jlu.edu.cn

(纯度 97%) 购自天津市华东试剂厂。

Rigaku D/Max 2550V/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学公司, Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15418$ nm, 扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$); Rigaku JSM-6700 型扫描电子显微镜 (SEM, 日本理学公司); ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国热电公司, Al $K\alpha$ 射线源); CHI802D B14660 型电化学分析仪 (上海辰华仪器有限公司); 6890N 型气相色谱仪 (美国安捷伦公司); iCAP 7600 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, 美国赛默飞世尔公司); ASAP 2010 型物理吸附仪 (美国麦克公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 将柠檬酸加入 10 mL 事先配制好的 0.75% (质量分数) 的聚乙烯醇中, 搅拌至溶解, 按 3 种不同的 La/Mn 原子计量比 (0.85, 0.80, 0.75) 加入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (金属阳离子与柠檬酸比例为 1:1.6)。搅拌 1 h 后放入 260°C 干燥箱中干燥 8 h。取出样品, 研磨, 在空气气氛下用管式炉加热至 780°C , 保持 8 h。即得到 3 种不同 A 位缺陷的锰酸铜粉末样品。

1.2.2 A 位缺陷与氧缺陷测定 样品经 ICP-OES 测试, 确定 La/Mn 的化学计量比, 得到样品的 A 位缺陷。通过碘量法滴定确定锰的价态。将 0.14 g KI 和 10 mg 淀粉溶解在 30 mL 3 mol/L HCl 中, 加入约 15 mg 样品。在酸性环境中 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 都具有强氧化性, 能将 I^- 氧化成 I_2 。使用 0.015 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 来校准 I_2 的含量。每个样品重复 3 次实验, 取平均值。根据消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的量可确定锰的价态分别为 3.15, 3.21 和 3.24, 通过化合物电中性原则, 计算 δ 值。确定 3 种化合物的化学式分别为 $\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{2.85}$, $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}$ 和 $\text{La}_{0.75}\text{MnO}_{2.74}$ 。

1.2.3 OER 性能测试 采用三电极体系测试 OER 性能。称取 5 mg 催化剂与 1 mg 科琴黑 (KB), 研磨后加入 2 mL 异丙醇溶液 [$V(\text{水}):V(\text{异丙醇}) = 1:1$] 与 20 μL 萘酚。超声 0.5 h 使之成为悬浊液, 分别记为 $\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{2.85}/\text{C}$, $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}/\text{C}$ 和 $\text{La}_{0.75}\text{MnO}_{2.74}/\text{C}$ 。用移液管移取 20 μL 悬浊液, 分次滴加在玻碳电极上, 自然晾干, 制得工作电极。采用饱和甘汞电极作为参比电极, 铂电极作为对电极。先进行 5 圈循环伏安 (CV) 扫描 ($-0.5 \sim 0.5$ V), 以去除气泡稳定电极, 再进行 3 圈线性扫描伏安 (LSV) 扫描 ($0.1 \sim 0.7$ V, 扫描速率 0.03 V/s), 取第 3 圈数据。

1.2.4 CO 催化性能测试 CO 催化氧化反应的活性测试在内径为 5 mm 的石英固定床反应器中进行。将 100 mg 催化剂与 200 mg 石英砂混合均匀, 填装在反应管内, 反应气为 1% CO 和 20% O_2 , 以 Ar 作为载气, 流速为 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。尾气成分由 Agilent 6890N 型气相色谱仪在线分析, 检测器为 TCD 检测器。在不同的温度下根据测得的 CO 峰面积计算其转化率。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

2.1.1 XRD 分析 从图 1 可见, 经过煅烧得到的 $\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{2.85}$, $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}$ 和 $\text{La}_{0.75}\text{MnO}_{2.74}$ 的衍射峰较强, 不存在杂质峰, 表明合成的样品具有良好的结晶度和纯度。随着 A 位缺陷增大, 衍射峰强度降低, 半峰宽增大, 表明样品结晶度降低、粒径减小。当进一步增加 A 位缺陷时, 出现锰氧化物 (MnO_x) 杂相。3 个样品的峰位与 $\text{LaMnO}_{3.15}$ 标准卡片 (PDF#50-0298) 一致, 表明样品为三方晶系, 空间群 $R\bar{3}c$ 。与标准的 $\text{LaMnO}_{3.15}$ 相比, 样品的峰位略向高角度方向偏移, 表明其晶格随着 A 位缺陷和氧缺陷的增多而有所收缩。

2.1.2 XPS 分析 O_{1s} 的 XPS 谱图 [图 2(A)] 表明样品表面具有 3 种形式的氧, 分别为吸附的水分子 (533.0 eV)、吸附

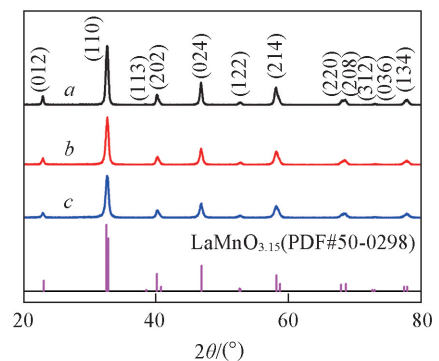


Fig.1 XRD patterns of $\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{2.85}$ (a), $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}$ (b) and $\text{La}_{0.75}\text{MnO}_{2.74}$ (c)

氧(531.2 eV, 如 O_2^- , O_2^{2-} , O^- , OH^- 或 CO_3^{2-})及晶格氧(529.1 eV)^[24]. 随着缺陷的增加, 表面吸附氧比例上升(表 1). 由图 2(B)可以看出, 增多 A 位缺陷, Mn_{3s} 峰间距减小, 表明 Mn 的价态升高, 根据结合能可计算 Mn 价态, 数据列于表 1 中. 表面 Mn 的价态要高于化合物中 Mn 的平均价态, 这是因为表面的 Mn 与空气充分接触, 在煅烧过程中更容易被氧化. 图 2(C)中 Mn_{2p} 的结合能呈现上升趋势, 也证明了 Mn 的价态变化. 结合表 1 结果分析, 随着 A 位缺陷增大, 表面 La 含量下降, Mn 含量上升, 且表面 La/Mn 比要远大于合成配比, 这是因为经过高温煅烧, La 相对于 Mn 更易于在表面富集, 这主要是与氧化物自由能有关, 氧化物的自由能越小, 该金属相应的表面浓度就低^[25]. 当 La/Mn 比低于 0.75 时, 产物中容易形成 MnO_x 相^[26].

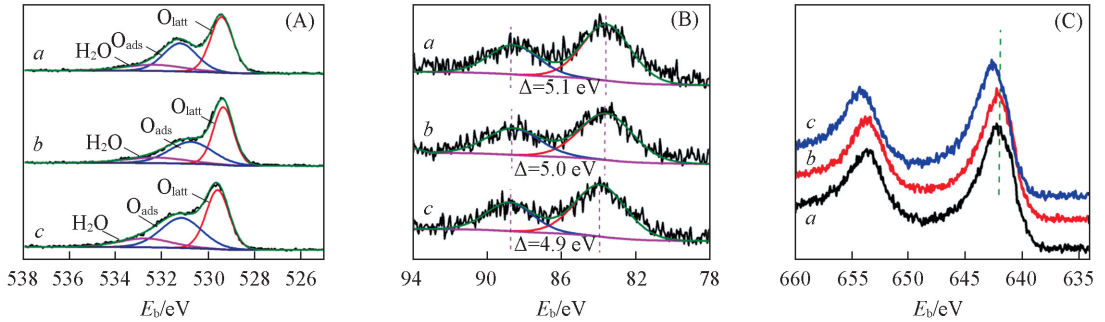


Fig.2 XPS spectra of $La_{0.85}MnO_{2.85}$ (a), $La_{0.80}MnO_{2.81}$ (b) and $La_{0.75}MnO_{2.74}$ (c)
(A) O_{1s} ; (B) Mn_{3s} ; (C) Mn_{2p} .

Table 1 Valence of the surface Mn, surface La/Mn ratio, O_{ads}/O_{latt} surface atomic ratio and BET surface area of the samples

Sample	Valence of surface Mn	Surface La/Mn ratio	Surface O_{ads}/O_{latt} ratio	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)
$La_{0.85}MnO_{2.85}$	3.22	1.20	0.75	21.9
$La_{0.80}MnO_{2.81}$	3.33	1.03	0.81	35.5
$La_{0.75}MnO_{2.74}$	3.44	0.95	0.90	34.2

2.1.3 SEM 和 EDS 分析 由图 3 可知, 3 个样品均为尺寸约 100 nm 的颗粒状物质, 样品尺寸均一, 分散性良好. EDS 谱中只出现了 La, Mn 和 O 3 种元素的峰, 不存在其它元素的杂峰. 同时也可以看出,

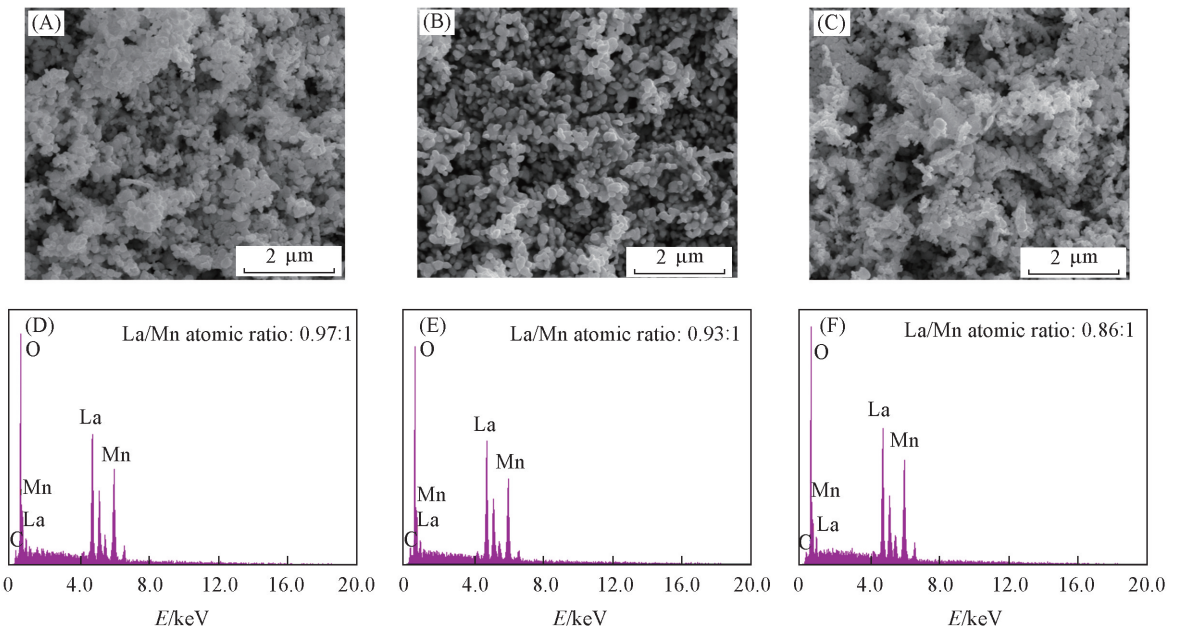


Fig.3 SEM images(A—C) and EDS spectra(D—F) of $La_xMnO_{3-\delta}$
(A), (D) $La_{0.85}MnO_{2.85}$; (B), (E) $La_{0.80}MnO_{2.81}$; (C), (F) $La_{0.75}MnO_{2.74}$.

随着 A 位缺陷增大, 表面 Mn 含量升高. 表面 La/Mn 比与 XPS 分析得到的结果相似, 都大于合成配比, 也说明 La 相对于 Mn 更易于在表面富集.

2.2 OER 性能

图 4(A) 示出了样品的 OER 性能. $\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{2.85}/\text{C}$, $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}/\text{C}$ 和 $\text{La}_{0.75}\text{MnO}_{2.74}/\text{C}$ 产生电流的起始电位在 1.55~1.65 V (相对于标准氢电极) 之间, 随着 A 位缺陷增大, 起始电位略有降低. 当电位大于 1.6 V 时, 在相同的电位下, A 位缺陷增加, 电流密度增大, 表明样品的 OER 催化活性增加. 图 4(B) 为 $\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{2.85}/\text{C}$, $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}/\text{C}$ 和 $\text{La}_{0.75}\text{MnO}_{2.74}/\text{C}$ 的 Tafel 曲线. 根据 Tafel 关系式 $\eta = a + b \lg i$ (η 代表过电势, a 为常数, b 为曲线斜率, i 为电流密度), 对曲线进行线性拟合, 可得 Tafel 斜率分别为 170, 141, 134 mV/dec, 斜率越小, 过电位越小, 表明催化剂的催化性能越好. 故由图 4 可得, 锰酸镧 A 位缺陷越大, 对 OER 的催化性能越好. 这可能是因为调控 A 位缺陷产生氧缺陷, 氧缺陷的存在更有利于电子传导. Du 等^[18] 报道, 当氧缺陷为 0.25, Mn 的价态在 +3.5 价左右时, 催化剂具有较好的电导率. 此外, 3 个样品的氧缺陷逐渐增大, 这一方面使得反应物 OH^- 更容易被吸附, 另一方面, 随着 A 位缺陷增大, 造成了表面 Mn 含量上升, 暴露了更多的活性位点, 从而使 OER 催化性能逐渐提高.

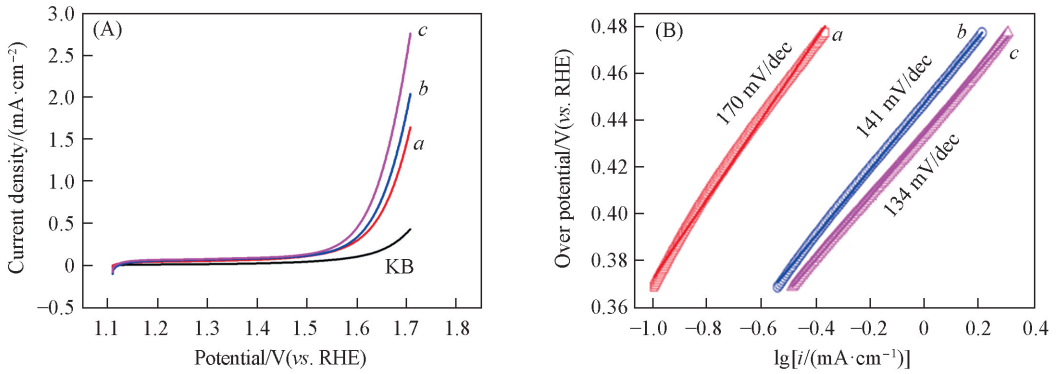


Fig.4 OER electrocatalytic activities (A) and corresponding Tafel plots (B) of $\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{2.85}$ (a), $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}$ (b) and $\text{La}_{0.75}\text{MnO}_{2.74}$ (c)

2.3 对 CO 的催化氧化性能

图 5(A) 为 $\text{La}_x\text{MnO}_{3-6}$ 作为 CO 氧化催化剂的活性图, 图 5(B) 为催化过程中 CO 转化率为 10%, 50%, 90%, 100% 对应的温度 (分别记为 $T_{10\text{CO}}$, $T_{50\text{CO}}$, $T_{90\text{CO}}$, $T_{100\text{CO}}$). 从图 5(B) 可以看出, $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}$ 的 $T_{10\text{CO}}$, $T_{50\text{CO}}$, $T_{90\text{CO}}$, $T_{100\text{CO}}$ 最低 (分别为 82, 132, 155, 190 °C), 其次为 $\text{La}_{0.75}\text{MnO}_{2.74}$ (分别为 110, 145, 178, 220 °C), $\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{2.85}$ 的温度最高 (分别为 156, 200, 238, 270 °C). CO 转化温度越低, 说明该催化剂的催化性能越好. 通常, 非化学计量的氧的存在有利于气相氧分子的活化以形成

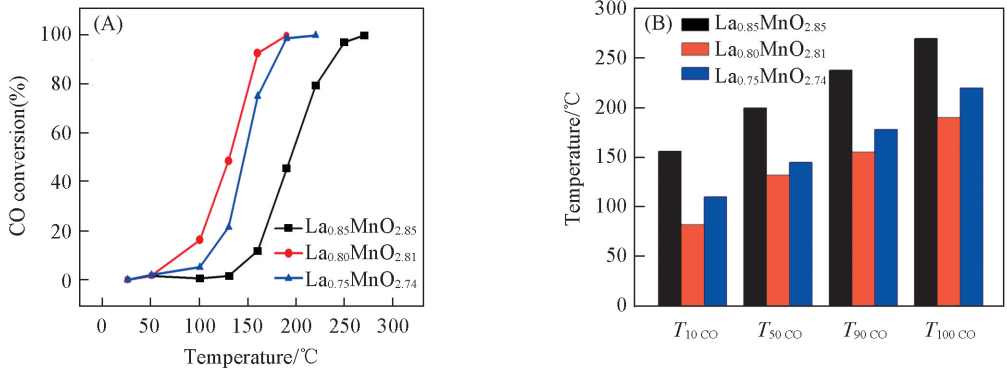


Fig.5 CO conversion as a function of temperature over $\text{La}_x\text{MnO}_{3-6}$ (A) and the $T_{10\text{CO}}$, $T_{50\text{CO}}$, $T_{90\text{CO}}$, $T_{100\text{CO}}$ of $\text{La}_x\text{MnO}_{3-6}$ (B)

$T_{10\text{CO}}$, $T_{50\text{CO}}$, $T_{90\text{CO}}$, $T_{100\text{CO}}$ are the temperature at CO conversion of 10%, 50%, 90% and 100%, respectively.

活性氧异构体,非化学计量的氧越多,钙钛矿催化剂的性能越好^[27,28].由于 $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}$ 具有合适的氧缺陷且比表面积较大,故具有最高的催化活性;继续增多A位缺陷,一方面氧缺陷上升,但同时,过量的分散在钙钛矿体相中的 MnO_x 导致锰酸镧比表面积降低,这使得催化剂的活性位点减少,从而使CO催化性能下降^[26].

3 结 论

通过制造A位缺陷的方法调控了 $\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 中Mn的价态和氧缺陷的量(δ),并采用电感耦合等离子体发射光谱及碘量法滴定确定样品中的A位缺陷及Mn的价态,并根据化合物电中性原则,计算出氧缺陷值.通过电化学催化析氧反应及CO催化氧化反应,评价了缺陷调控对材料催化性质的影响.结果表明,氧缺陷的存在有利于催化剂的电子传导和反应分子或离子吸附,进而影响材料的催化性能.在特定范围内,氧缺陷越高,OER性能越好;CO催化氧化中,在合适的氧缺陷范围内,锰酸镧的比表面积起着主导作用,比表面积越大,暴露的活性位点越多,越有利于热催化反应.本文的研究结果为通过缺陷调控材料的催化性质提供了新的研究基础和实验证据,对能源和环境领域新型催化剂的设计与开发具有指导意义.

参 考 文 献

- [1] Zhu Y., Zhou W., Shao Z., *Small*, **2017**, 13(12), 1603793
- [2] Xu J. J., Xu D., Wang Z. L., Wang H. G., Zhang L. L., Zhang X. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 3887—3890
- [3] Jun A., Kim J., Shin J., Kim G., *Chem. Electro. Chem.*, **2016**, 3(4), 511—530
- [4] Irvine J. T. S., Neagu D., Verbraeken M. C., Chatzichristodoulou C., Graves C., Mogensen M. B., *Nano Energy*, **2016**, 1, 15014
- [5] Xue L., Xiong K., Chen H., Cho K., Wang W., *RSC Adv.*, **2017**, 7(77), 49091—49096
- [6] Einaga H., Nasu Y., Oda M., Saito H., *Chem. Eng. J.*, **2016**, 283, 97—104
- [7] Tejuca L. G., Fierro J. L. G., Tascón J. M. D., *Adv. Catal.*, **1989**, 36, 237—328
- [8] Tanaka H., Misono M., *Curr. Opin. Solid. St. M.*, **2001**, 5(5), 381—387
- [9] Li L., Liang L. Z., Wu H., Liang S., Zhu Y. Y., Zhu X. H., *J. Inorg. Mater.*, **2015**, 30(4), 337—344
- [10] Huang K., *Sci. Bull.*, **2016**, 61, 1783—1784
- [11] Tarjomannejad A., Niaei A., Farzi A., Salari D., Zonouz P. R., *Catal. Lett.*, **2016**, 146(8), 1544—1551
- [12] Miyahara Y., Miyazaki K., Fukutsuka T., Abe T., *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, 161(6), F694—F697
- [13] Liu G., Chen H., Xia L., Wang S., Ding L. X., Li D., Xiao K., Dai S., Wang H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7(40), 22478—22486
- [14] Yang Y., Zhou W., Liu R., Li M., Rufford T. E., Zhu Z., *Chem. Electro. Chem.*, **2015**, 2(2), 200—203
- [15] Pan C., Gu H. T., Zong F. X., Gao J. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(6), 953—958(潘超, 谷海腾, 宗飞旭, 高婧怡. 高等学校化学学报, **2017**, 38(6), 953—958)
- [16] Einaga H., Yoshida W., Lee C., Kusaba K., *Catal. Lett.*, **2016**, 146(12), 2495—2503
- [17] Huang K., Chu X., Feng W., Zhou C., Si W., Wu X., Yuan L., Feng S., *Chem. Eng. J.*, **2014**, 244, 27—32
- [18] Du J., Zhang T., Cheng F., Chu W., Wu Z., Chen J., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53(17), 9106—9114
- [19] Kim J., Yin X., Tsao K. C., Fang S., Yang H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(42), 14646—14649
- [20] Kucharczyk B., *Catal. Lett.*, **2015**, 145(6), 1237—1245
- [21] Takacs M., Hoes M., Caduff M., Cooper T., Scheffe J. R., Steinfeld A., *Acta Mater.*, **2016**, 103, 700—710
- [22] Huang K., Chu X., Yuan L., Feng W., Wu X., Wang X., Feng S., *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 9200—9203
- [23] Zheng Z., Wu Z. G., Xiang W., Hua W. B., Guo X. D., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(8), 1458—1464(郑卓, 吴振国, 向伟, 滑伟博, 郭孝东. 高等学校化学学报, **2017**, 38(8), 1458—1464)
- [24] Liu Y., Dai H., Deng J., Zhang L., Zhao Z., Li X., Wang Y., Xie S., Yang H., Guo G., *Inorg. Chem.*, **2013**, 52(15), 8665—8676
- [25] Hammami R., Aïssa S. B., Batis H., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**, 353(2), 145—153
- [26] Esmaeilnejad-Ahramani P., Khodadadi A., Ziaei-Azad H., Mortazavi Y., *Chem. Eng. J.*, **2011**, 169(1), 282—289
- [27] Pena M. A., Fierro J. L. G., *Chem. Rev.*, **2001**, 101(7), 1981—2018
- [28] Seo M. H., Park H. W., Lee D. U., Park M. G., Chen Z., *ACS Catal.*, **2015**, 5(7), 4337—4344

Effect of Defect Tuning on the Catalytic Behavior of Perovskite Structure Lanthanum Manganite[†]

JIANG Yilan, YUAN Long, WANG Xiyang, HUANG Keke^{*}, FENG Shouhua
(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry,
Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract In this paper, lanthanum manganite with perovskite structure was chosen as a model compound of which the valence of Mn and oxygen defects were tuned by introducing A-site defect. Electrochemical catalytic oxygen evolution reaction (OER) and catalytic oxidation of CO were performed to evaluate the relationship between the defects and catalytic properties. All the samples were prepared *via* a sol-gel method, and the composition was determined by ICP-OES. The valence of Mn was titrated by iodometric method. The oxygen defect (δ) was calculated according to the principle of neutrality. The chemical formulas of the samples were $\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{2.85}$, $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}$ and $\text{La}_{0.75}\text{MnO}_{2.74}$, respectively. The structure, binding energy of Mn and morphology of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). The specific surface area of the samples was determined by physical adsorption. The OER results indicated a linear relationship between the concentration of defect and OER property, while the $\text{La}_{0.80}\text{MnO}_{2.81}$ sample showed the best CO catalytic property.

Keywords Oxygen defect; lanthanum manganite; Oxygen evolution reaction (OER); Catalytic oxidation of CO

(Ed.: F, K, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21427802, 21671076, 21621001).