

文章编号: 1001-3555(2023)05-0492-06

活性炭模板制备氧化还原催化剂 LaMnO_3 及其电化学性能研究

吴 婷¹, 陈 璐¹, 李永刚², 沈庆峰¹, 俞小花^{1*}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南铜业科技发展股份有限公司, 云南 昆明 650101)

摘要: 利用活性炭模板剂制备了氧化还原催化剂 LaMnO_3 , 采用 X 射线衍射、透射电子显微镜和比表面积分析仪 (BET) 等分析手段对催化剂进行了表征, 通过循环伏安、线性扫描、蓝电测试等测试方法对 LaMnO_3 电化学性能进行了测试分析. 实验结果表明: 利用活性炭模板法所制备出的 $\text{LaMnO}_3\text{-AC}$ 比表面积 ($20.561 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 远大于共沉淀法制备的 $\text{LaMnO}_3\text{-G}$ ($8.486 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 并且所制备出的 LaMnO_3 具有良好 ORR 催化活性. 这为相关催化剂材料的设计和研发提供了实验依据和理论基础.

关键词: 活性炭模板; LaMnO_3 ; 氧化还原性; 电化学性能

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.05.008

钙钛矿复合氧化物因其独特的成分与结构、优异的热稳定性、氧化还原性、氧迁移率与电子-离子导电等特性, 成为当前的研究热点. 除了在不同类催化中表现出良好的性能, 镧系钙钛矿氧化物还有许多其他值得关注的特性, 因此是常被研究的钙钛矿之一^[1]. 与其他类型的非贵金属氧化物相比, 钙钛矿型氧化物由于其结构可调控、氧空位/过量缺陷位以及良好的氧输运性能, 是一种理想的电催化材料. 因此, 钙钛矿是基础电催化研究的理想材料, 钙钛矿型氧化物常被用作燃料电池和空气电池 ORR 与 OER 的催化剂. 在金属空气电池中, 空气电极是非常重要的组成部分, 其中的氧还原催化剂对电极动力学性能的好坏以及空气电池的优劣起着决定性的作用^[2]. 目前合成钙钛矿的方法有共沉淀法、溶胶-凝胶法、高温固相合成法和模板法等, 其中, 模板法与其它方法的区别就是: 模板法以介孔材料为模板, 通过物理化学等手段, 将一定浓度的物质吸附在多孔材料上, 形成模板, 然后再通过去除模板, 便可以获得特定的纳米材料. 因此, 通过定制合适的模板和调控制备条件, 可以精确地控制纳米材料的形态、尺寸和孔隙结构, 以满足不同领域对纳米材料的需求. 按照模板剂的特性, 模板法可以分为两种

类型, 一种是硬模板法, 另一种是软模板法^[3]. 硬模板法是在目标材料表面包覆一层模板剂, 然后再通过物理化学方法去除模板, 从而得到所需介孔材料的一种方法. 软模板的模板剂大多是具有软结构的有机分子, 在一定的条件下, 这些材料会自组装成一种有序结构. 如微乳液^[4]、囊泡、胶束等, 当这些软模板剂与金属离子相互作用时, 便可以形成介孔材料, 其孔径大小和形状可以通过调节模板剂的结构和反应条件实现, 诱导无机前驱物按一定的规则排列, 最后去除模板剂介孔材料形成. Fujii 等^[5]采用软模板法和硬模板法合成了单分散中空介孔有机硅 (HMOS) 和中空介孔二氧化硅 (HMS) 纳米粒子. Xu 等^[6]以 SiO_2 和普朗尼克 F127 为硬模板和软模板, 通过双模板法制备了 N 掺杂碳基多孔催化剂 (DT-Fe-N-C). DT-Fe-N-C 表现出显著的比表面积, 对 ORR 表现出突出的催化活性, 这项工作为非贵金属 ORR 催化剂设计中的缺陷工程提供了一条途径. Abdulridha 等^[7]采用模板法制备了具有晶间介孔的介孔 Y 分子筛, NCC 是比 CNTs 更有效、经济、可持续的促进晶间介孔形成的硬模板. 考察了所制备的介孔 Y 分子筛及其母体 Y 的催化性能, 发现有效的微波 (MW) 辅助后合成方法所促进的晶内介孔

收稿日期: 2023-07-05; 修回日期: 2023-08-21.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No.51774160) (National Natural Science Foundation of China (No.51774160)).

作者简介: 吴婷 (1997-), 女, 硕士; 研究方向: 空气电池催化剂, E-mail: 2650688036@qq.com (Wu Ting (1997-), Female, Master candidate, Research on air battery electrocatalyst, E-mail: 2650688036@qq.com).

* 通信联系人, E-mail: 85208478@qq.com.

结构的发育对大分子的催化作用是非常有利的, 所研究的所有分子筛中表现出相对最好的催化性能。

我们选用活性炭模板制备出了 LaMnO₃, 并研究了其催化活性以及电化学性能。活性炭模板法制备 LaMnO₃ 提高了比表面积, 具有更好的 ORR 和 OER 电催化活性, 并且在不同的电流密度条件下, 铝-空电池均具有较高的放电电压和较高的稳定性。

1 实验部分

1.1 共沉淀法制备 LaMnO₃

在以摩尔比例为 1 : 1 的情况下, 首先, 用蒸馏水将 La(NO₃)₃·6H₂O 与 Mn(NO₃)₂ 溶解, 往里滴入氢氧化钠使其溶液的 pH 值达到 10, 然后不断搅拌, 使其有沉淀物析出。其次, 采取过滤的方式去除其中固体杂质, 以提高化合物的纯度和稳定性, 在过滤完成后, 为了保证化合物的中性特性, 通常采用蒸馏水和无水乙醇进行多次反复洗涤。最后, 将处理好的样品放入烘箱进行干燥, 然后取出干燥完成的样品后将其放入温度为 700 °C、焙烧时间为 3 h 的马弗炉中进行焙烧。最终用 LaMnO₃-G 对得到的锰酸镧样品进行了标识。

1.2 活性炭模板制备 LaMnO₃

钙钛矿型 LaMnO₃ 制备流程: 将 5 mmol 的硝酸镧六水合物 (La(NO₃)₃·6H₂O) 和 5 mmol 的硝酸锰二水合物 (Mn(NO₃)₂) 以及 10 mmol 的柠檬酸加入到 5 mL 去离子水和 15 mL 乙醇的混合溶液中。混合后, 在搅拌的条件下再静置 1 h, 得到反应溶液。在反应溶液中加入 0.1 g 活性炭作为模板剂, 制备过程采用了超声波 (60 min) 辅助处理技术来促进反应速率和提高产物的均一性。接着, 在超声处理后, 还需要进行长时间的静置 (12 h) 来保证反应彻底。之后, 样品需要在 60 °C 下进行烘干 (12 h) 以去除其中的水分、挥发性物质等。在烘干完成之后, 样品还需要在马弗炉中进行高温煅烧, 通过高温氧化反应来提高样品的晶体质量和纯度。具体而言, 需要在 350 °C 下煅烧 (3 h) 以实现样品内部的晶体形成和结晶行为, 然后再在更高的温度 (700 °C) 下煅烧 2 h, 以达到样品中晶体表面和内部的修饰和修复作用。通过这一复杂多样的处理步骤, 最终我们可以获得良好的锰酸镧样品, 使用 LaMnO₃-AC 对最终的样品进行标识。

1.3 催化剂的表征

以三电极系统为测试平台, 在瑞士万通电化学

测试平台上, 对 LaMnO₃ 的催化性能进行了测试。采用了 0.1 mol/L 氢氧化钾 (KOH) 溶液作为电解液, 并选择 Ag/AgCl 电极作为参比电极, 选用铂电极作为辅助电极, 在实验中, 通过不断地通氧, 保证了溶液中氧饱和度的稳定, 避免在反应过程中氧气浓度的变化对实验结果产生影响。工作电极是玻碳 (GC) 电极 (d=5 mm), 将需要测试的催化剂样品覆盖到电极表面, 在使用之前, 要先用粒度为 0.3、0.5 μm 的氧化铝抛光粉对该电极进行研磨, 将其打磨到镜面般的状态, 然后将其置于丙酮、去离子水中进行超声波清洗, 直到其表面平整, 再将其负载上催化剂样品。

催化剂的负载中其分散和均匀分布是关键, 因为它们对于催化反应的效率和选择性具有非常重要的影响。为此, 我们采用 5 mg 催化剂样品与 3 mg 导电炭黑混合的方法, 并将混合物分散在由 1 mL 去离子水与乙醇按比例 1 : 4 混合而成的混合溶液中, 这是为了充分分散催化剂和导电炭黑。接下来, 为了让混合物达到最佳状态, 我们采用超声振荡对其进行了 30 min 处理。这个步骤可以让催化剂和导电炭黑充分分散和溶解, 从而使它们混合更均匀。为了提高催化剂的稳定性, 本研究向混合液中加入了 50 μL 的 Nafion 树脂溶液, 并再次采用超声振荡, 使所有成分充分混合。这个步骤可以增强催化剂的耐久性, 从而提高实验结果的可靠性。最后, 将 10 μL 的催化剂混合液用移液枪吸出, 并滴加到经过表面处理的玻碳电极表面上。我们选择这种电极是因为它具有较大的表面积, 可以提高催化剂的利用效率。催化剂含量约为 0.047 mg, 在电极表面积达到 0.196 cm² 的情况下, 可以确保催化剂的分散均匀。将电极置于空气中自然风干, 以保证催化剂混合液均匀地附着于电极表面。室温下, 进行循环伏安 (CV) 和线性扫描 (LSV) 法测试, 线性转速为 1 600 r·min⁻¹, 扫描速度为 10 mV·s⁻¹。

1.4 测试方法

为了对催化剂进行物相分析, 本研究选用了荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean 锐影型 X 射线衍射仪 (Cu 靶材, 40 kV 的加速电压, Kα 辐射, 40 mA 的电流, 10 (°)·min⁻¹ 的扫描速度, 从 10°~80° 进行测量), 以获取 LaMnO₃-AC 的物相分析结果。催化剂形貌的分析采用了场发射扫描电子显微镜 (SEM, Sigma 500), 其加速电压为 30 kV。使用了 Micromeritics 公司 ASAP2010 型物理吸附仪对

LaMnO₃-AC 的 BET 比表面积进行了测定, 并获得了催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线. 在计算 LaMnO₃-AC 的比表面积时, 采用了 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程. 同时, 为了了解 LaMnO₃-AC 的孔径分布, 我们使用了 Barrett-Joyner-Halanda (BJH) 方法进行了计算.

2 结果与讨论

2.1 活性炭模板制备 LaMnO₃ 的物相表征

我们着重探究锰酸镧的结构形貌, 为了进一步了解活性炭模板制备 LaMnO₃-AC 的结构, 对其进行了物相表征, 实验数据结果如图 1 所示. 如图 1

(a) 可知, 利用 JADE 软件对比分析 XRD 图和 PDF 卡片库中立方晶系纯相 LaMnO₃ 的 (PDF#75-0440) XRD 图, 发现在 23°、33°、41°、48°、59°、68° 和 78° 附近出现特征衍射峰, 与 LaMnO₃ 的 PDF 卡片主要衍射峰基本相吻合, 偏移量很小, 表明制备的样品确实为纯相的钙钛矿型氧化物 LaMnO₃. 由图 1(b) 可知, 活性炭模板表面的孔道结构非常明显. 由图 1(c) 可知, 活性炭模板制备的 LaMnO₃ 呈颗粒状, 颗粒大小趋于一致 (100 nm), 颗粒与颗粒之间具有发达的孔道结构, 这可能是由于活性炭模板剂在煅烧过程中放出大量气体造成的.

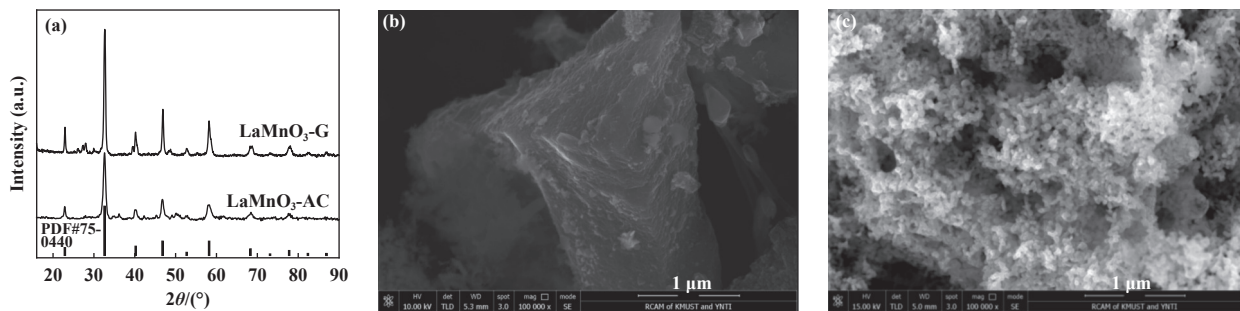


图 1 (a) LaMnO₃-G 和 LaMnO₃-AC 的 XRD 图; (b) 活性炭的 SEM 图; (c) LaMnO₃-AC 的 SEM 图
Fig.1 (a) XRD of LaMnO₃-G and LaMnO₃-AC; (b) SEM of activated carbon; (c) SEM of LaMnO₃-AC

利用 N₂ 吸附-脱附测试分析了 LaMnO₃-AC, 实验结果以图 2 形式呈现.

如图 2 (a)、(c) 所示, LaMnO₃-AC 和 LaMnO₃-G 的最新实验结果显示, 该材料的 N₂ 吸附-脱附曲线出现了典型的介孔材料特征, 都具有标志性的滞后环结构和 IV 型吸附脱附等温线形状. 如图 2(b)、(d) 所示, LaMnO₃-AC 孔径主要分布于 2~50 nm 的区间, 而 LaMnO₃-G 孔径主要分布于 20~60 nm 的区间. LaMnO₃-AC 和 LaMnO₃-G 的比表面积、孔容和平均孔径数据如表 1 所示. 通过比较共沉淀法制备的 LaMnO₃-G 和活性炭模板法制备的 LaMnO₃-AC 的比表面积和孔容, 发现 LaMnO₃-AC 的比表面积和孔容 (分别为 20.561 m²·g⁻¹ 和 0.034 cm³·g⁻¹) 明显高于 LaMnO₃-G (分别为 8.486 m²·g⁻¹ 和 0.019 cm³·g⁻¹), 这一数据结果表明, 活性炭模板法在制备锰酸镧材料时更为有效, 能够明显提高其比表面积和孔容, 进一步改善其催化性能和反应效率. 此外, 通过孔径分析得知, 相较于共沉淀法, 活性炭模板法

制备出的 LaMnO₃-AC 的平均孔径也发生了变化, 从 32.392 降低到 27.008 nm.

2.2 活性炭模板 LaMnO₃ 的电化学性能

为了研究 LaMnO₃-AC 催化剂在碱性条件下氧还原催化性能, 采用电化学工作站对制备的产物进行循环伏安测试 (CV) 以及线性扫描测试 (LSV). 取稳定状态的曲线与 LaMnO₃-G 的测试结果作比较. 图 3 (a) 为 LaMnO₃-AC 和 LaMnO₃-G 在 -0.8~0.2 V 之间的循环伏安曲线图, 由图可知, LaMnO₃-AC 的还原峰电位与 LaMnO₃-G 的还原峰电位相差很小, 分别为 -0.35 和 -0.36 V, 而 LaMnO₃-AC 的最大峰值电流远高于 LaMnO₃-G, 分别为 -0.58 和 -0.29 mA·cm⁻². 这个实验结果表明, LaMnO₃-AC 相对于 LaMnO₃-G 具有更高的活性催化氧还原反应 (ORR) 性能, 这是由于 LaMnO₃-AC 还原峰更靠右的特性所导致的. 此外, LaMnO₃-AC 的最大峰值电流远负于 LaMnO₃-G, 进一步证实了其更优秀的电催化活性. 图 3(b) 为在氧气饱和及扫描速率为 50 mV·s⁻¹ 的情况下

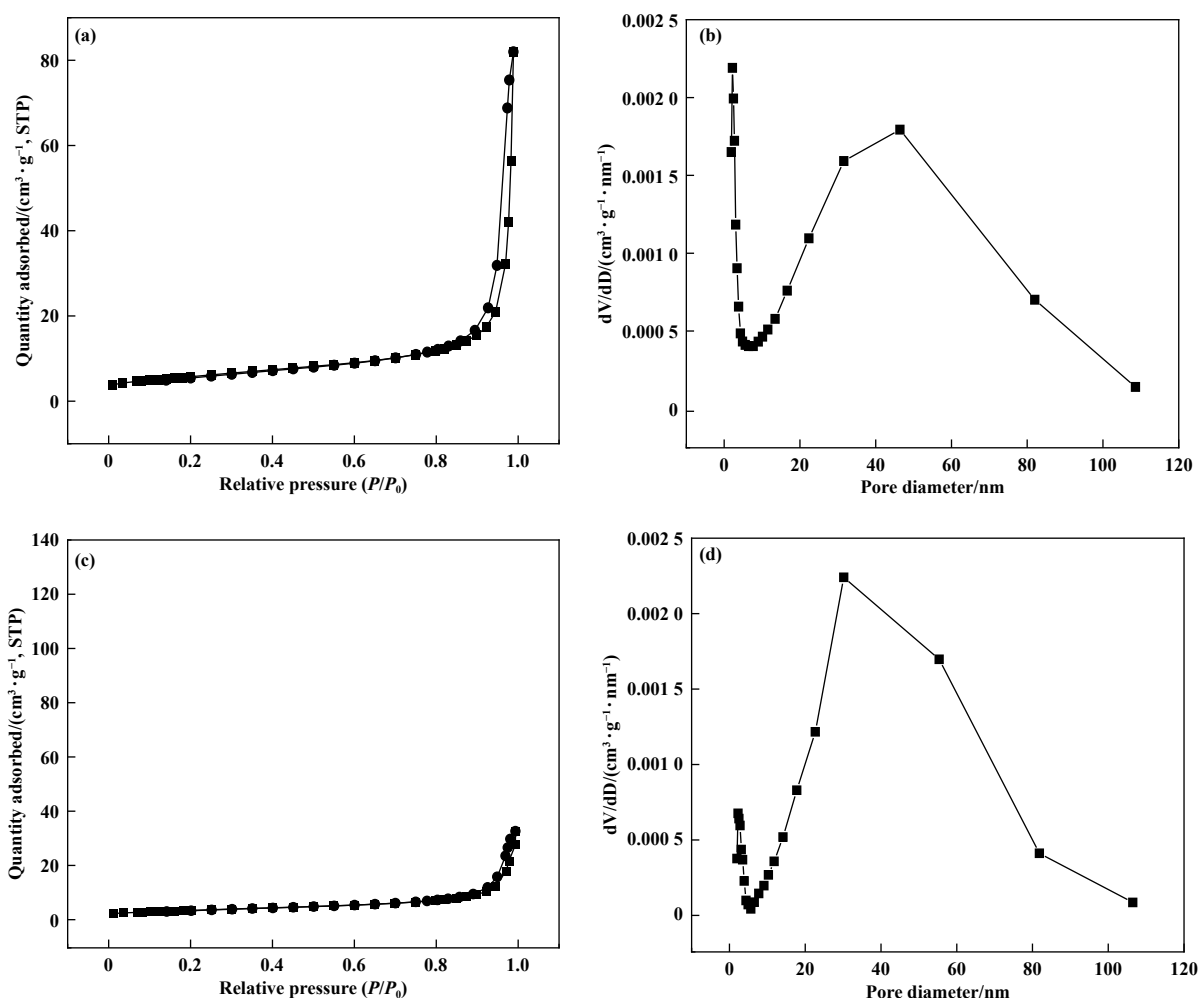


图2 (a) $\text{LaMnO}_3\text{-AC}$ 的 N_2 吸附-脱附曲线; (b) $\text{LaMnO}_3\text{-AC}$ 的孔径分布曲线; (c) $\text{LaMnO}_3\text{-G}$ 的 N_2 吸附-脱附曲线; (d) $\text{LaMnO}_3\text{-G}$ 的孔径分布曲线

Fig.2 (a) N_2 adsorption-desorption curve of $\text{LaMnO}_3\text{-AC}$; (b) Aperture distribution curve of $\text{LaMnO}_3\text{-AC}$; (c) N_2 adsorption-desorption curve of $\text{LaMnO}_3\text{-G}$; (d) Aperture distribution curve of $\text{LaMnO}_3\text{-G}$

表1 $\text{LaMnO}_3\text{-AC}$ 和 $\text{LaMnO}_3\text{-G}$ 的比表面积、孔容和平均孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore size of $\text{LaMnO}_3\text{-AC}$ and $\text{LaMnO}_3\text{-G}$

Species	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size/nm
$\text{LaMnO}_3\text{-G}$	8.486	0.019	32.392
$\text{LaMnO}_3\text{-AC}$	20.561	0.034	27.008

$\text{LaMnO}_3\text{-AC}$ 和 $\text{LaMnO}_3\text{-G}$ 的 ORR 极化曲线图, 相较于 $\text{LaMnO}_3\text{-G}$, 活性炭模板法制备的 $\text{LaMnO}_3\text{-AC}$ 催化剂具有更高的起始电位, 并且其极限电流密度为 $-3.52 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 其最大电流密度低于 $\text{LaMnO}_3\text{-G}$ ($-2.73 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 且极限电流密度越负, 越显示出较高的 ORR 催化活性。图 3(c) 为 $\text{LaMnO}_3\text{-AC}$ 和 $\text{LaMnO}_3\text{-G}$ 的 OER 极化曲线图。由图 3 (c) 可知, 在 1 V 电势下, $\text{LaMnO}_3\text{-AC}$ 的电流密度 ($1.49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 电流密

度比 $\text{LaMnO}_3\text{-G}$ 大 ($1.09 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 与 $\text{LaMnO}_3\text{-G}$ 相比, $\text{LaMnO}_3\text{-AC}$ 具有更高的 OER 活性。

活性炭模板制备的 LaMnO_3 催化剂具有高度开放的孔隙结构和较大的比表面积。高比表面积可以提供更多的活性位点, 增加反应物与催化剂的接触面积, 从而增强反应的发生速率。此外, 较大的孔隙结构也有利于传质过程, 使反应物更容易进入催化剂的内部, 提高反应效率。

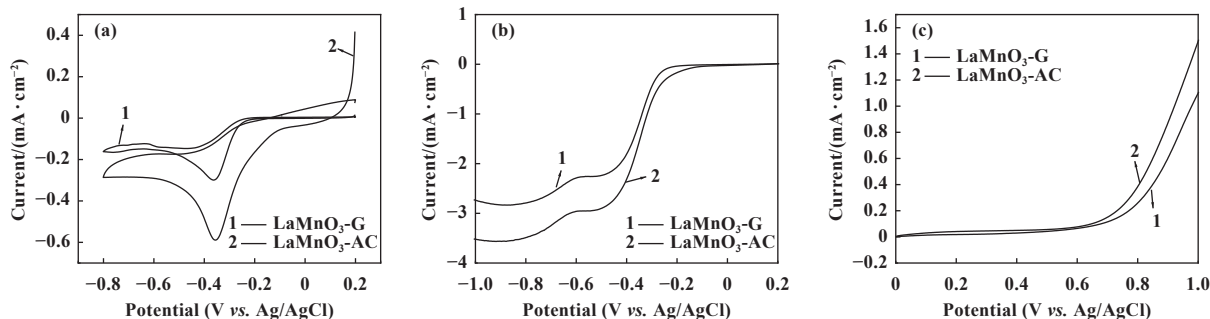


图3 (a) LaMnO₃-AC 和 LaMnO₃-G 的 CV 曲线; (b) LaMnO₃-AC 和 LaMnO₃-G 的 ORR 极化曲线; (c) LaMnO₃-AC 和 LaMnO₃-G 的 OER 极化曲线

Fig.3 (a) CV Curves of LaMnO₃-AC and LaMnO₃-G; (b) ORR Polarization curves of LaMnO₃-AC and LaMnO₃-G; (c) OER Polarization curves of LaMnO₃-AC and LaMnO₃-G

3 结论

采用活性炭模板法成功制备出的 LaMnO₃ 属于介孔材料, 具有均匀分散颗粒结构, 共沉淀法制备的 LaMnO₃-G 比表面积 (8.486 m²·g⁻¹) 远小于 LaMnO₃-AC 的比表面积 (20.561 m²·g⁻¹).

制备出的 LaMnO₃-AC 催化剂的极限电流密度为 -3.52 mA·cm⁻², 明显负于 LaMnO₃-G 催化剂的极限电流密度 (-2.73 mA·cm⁻²), 极限电流越大表明 ORR 催化活性越好. 当电位为 1 V 时, LaMnO₃-AC 的电流密度 (1.49 mA·cm⁻²) 大于 LaMnO₃-G 的电流密度 (1.09 mA·cm⁻²), 表明 LaMnO₃-AC 的 OER 活性相较于 LaMnO₃-G 也增加了.

我们得出了 LaMnO₃-AC 的孔径分布和形貌等重要物理性质的详细数据. 通过实验结果, 揭示了活性炭模板法制备介孔材料的基本原理, 并为相关催化剂材料的设计和研发提供了实验依据和理论基础.

参考文献:

- [1] a. Wang Zhi-dong(王治东). Research progress on physical and chemical properties of perovskite-type lanthanide complex oxides(钙钛矿型镧系复合氧化物的物理化学性质研究进展)[J]. *J Yunnan Chem Technol*(云南化工), 2021, **48**(9): 10-12.
- b. Li Chao(李超), Li Zai-xing(李再兴), Chen Xiao-fei(陈晓飞), et al. Application and progress of the perovskite materials in environmental catalysis(钙钛矿材料在环境催化领域的应用现状及进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(3): 287-300.
- c. Li Chao(李超), Chen Xiao-fei(陈晓飞), Yue Xin(岳欣), et al. Preparation of perovskite LaFe_xCu_(1-x)O₃ heteroge-

neous fenton catalyst and its degradation of methylene blue(钙钛矿型 LaFe_xCu_(1-x)O₃ 固相芬顿催化剂制备及其降解亚甲基蓝性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(6): 503-517.

- [2] Wang Shui-jing(王水晶). The preparation of nanometer manganese oxide catalyst and oxygen reduction performance study(纳米锰氧化物催化剂的制备及氧还原性能研究)[D]. Dalian(大连): Dalian Maritime University Journal(大连海事大学), 2019.
- [3] Chen Lu(陈璐), Yu Xiaohua(俞小花), Xie Gang(谢刚), et al. Research progress in preparation of perovskite composite oxide catalysts by template method(模板法制备钙钛矿型复合氧化物催化剂的研究进展)[J]. *Chin J Rare Earths*(中国稀土学报), 2021, **39**(4): 531-542.
- [4] a. Deng Chang Hong(邓常红). Water control in the preparation of nano silicon dioxide microemulsion and its performance study(纳米二氧化硅微乳液的制备及其控水性能研究)[J]. *J Inorg Salt Ind*(无机盐工业), 2023, **55**(5): 71-77.
- b. Zhang Ling(张玲). Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolite with liquid-crystal template and its catalytic activity(液晶模板合成多级孔 ZSM-5 分子筛及其催化应用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(4): 319-327.
- c. Zeng Zhe(曾哲), Zhu Zhi-xin(朱志新), Guo Wei-qi(郭伟琦), et al. Simultaneous catalytic removal of soot and NO_x by ordered mesoporous CuFe₂O₄(有序介孔 CuFe₂O₄ 同时催化去除碳烟与 NO_x)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(1): 13-21.
- [5] Fujii Yuji, Zhou Shujun, Shimada Manabu, et al. Synthesis of monodispersed hollow mesoporous organosilica and silica nanoparticles with controllable shell thickness using soft and hard templates[J]. *Lang-*

- muir*, 2023, **39**(13): 4571–4582.
- [6] Xu Xin-ru, Xu Chuan-lan, Liu Jian-ping, *et al.* The synergistic effect of “soft-hard template” to in situ regulate mass transfer and defective sites of doped-carbon nanostructures for catalysis of oxygen reduction[J]. *J Alloy Compd*, 2023, **939**: 168782.
- [7] Abdulridha S, Jiao Y, Xu S, *et al.* A comparative study on mesoporous Y zeolites prepared by hard-templating and post-synthetic treatment methods[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2021, **612**: 117986.

Preparation of REDOX Catalyst LaMnO₃ by Activated Carbon Template and Its Electrochemical Properties

WU Ting¹, CHEN Lu¹, LI Yong-gang², SHEN Qing-feng¹, YU Xiao-hua^{1*}

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Yunnan Copper Co., Ltd., Kunming 650101, China)

Abstract: The REDOX catalyst LaMnO₃ was prepared by using activated carbon template agent. The catalyst was characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscope and BET, and the electrochemical performance of LaMnO₃ was tested by cyclic voltammetry, linear scanning and blue electric test. The experimental results showed that the specific surface area of LAMNO₃-AC prepared by activated carbon template method (20.561 m²/g) was much larger than that prepared by coprecipitation (8.486 m²/g), and the prepared LaMnO₃ had good ORR catalytic activity. This provides experimental and theoretical basis for the design and research of related catalyst materials.

Key words: activated carbon template; LaMnO₃; oxidative reducibility; electrochemical performance