

文章编号: 1001-3555(2024)01-0035-07

制备方法对 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 复合材料电化学氧化还原反应催化性能的影响

侯雨薇, 于梦飞, 俞小花*, 谢 刚

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 采用溶胶-凝胶法、共沉淀法以及水热法制备了 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 钙钛矿型催化剂, 研究不同制备方法对催化材料结构和性能的影响. 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和比表面积测定仪 (BET) 等分析手段对催化剂材料的微观结构进行了表征, 利用电化学测试系统评价催化剂的氧还原反应 (ORR) 催化活性, 并考察了催化剂在铝-空气电池中的催化性能. 测试结果表明, 水热法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂起始电势 (E_{onset}) 与半波电势 ($E_{1/2}$) 高于商业 Pt/C 催化剂, 且具有较好的稳定性. 此外, 使用其制备的铝-空气电池具有较高的放电电压, 释放的总能量为 $55.59 \text{ MWh} \cdot \text{cm}^{-2}$.

关键词: 水热法; 溶胶-凝胶法; 共沉淀法; ZnMnO_3 ; 铝-空气电池

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.01.005

为了降低铝-空气电池中氧还原反应 (ORR) 受到动力学缓慢的限制, 人们一直在努力寻找高效且廉价的非贵金属 ORR 催化剂. 金属氧化物具有成本低、储量大以及结构灵活性高等特点, 具有良好的氧化还原电化学性能, 其中钙钛矿型氧化物 (ABO_3) 因为 A 或 B 位的金属容易被其他元素取代, 生成具有合适结构、氧含量以及优异电催化性能的理想钙钛矿而在催化剂方面具有广泛研究, 但由于钙钛矿纳米颗粒易团聚限制了其催化性能^[1-2]. 研究表明, 氮掺杂的碳基体在 ORR 过程中能够提高载流子的界面导电性, 实现电子向活性位点的转移^[3]. 因此, 金属化合物纳米粒子与氮掺杂的碳材料相结合的催化剂, 不仅具有高电流密度, 而且能够防止催化剂团聚, 从而获得更好的 ORR 性能^[4-5]. 近年来, 缺陷型尖晶石 ZnMnO_3 因其优异性能应用于电池阴阳电极和光催化等领域, 如 Su 等^[6] 将 ZnMnO_3 作为可充电锂离子电池的负极材料, 表现出高储锂性能; Kohei 等^[7] 利用 ZnMnO_3 制备了一种应用于镁可充电电池的高性能正极材料, 具有优异的循环性能及容量. ZnMnO_3 常用制备方法主要有热解法^[8]、

水热法^[9]、溶胶-凝胶法^[10] 以及共沉淀法^[11] 等, 但不同制备方法对 ZnMnO_3 氧还原性能的影响研究较少. 因此, 我们通过 ZnMnO_3 与 N 掺杂的碳纳米管结合, 通过不同的方法制备催化剂研究其结构、ORR 性能及催化活性.

1 实验部分

1.1 材料制备与表征

通过溶胶-凝胶法、共沉淀法和水热法 3 种方法制备 ZnMnO_3 与 N 掺杂的碳纳米管的复合催化材料.

溶胶-凝胶法: 将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%) 溶解于蒸馏水中, 加入一定量的碳纳米管、双氰胺 (DCDA)、乙二胺四乙酸 (EDTA) 和柠檬酸 (CA), 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 pH 值至 8 左右. 将溶液置于 80°C 水浴中搅拌凝胶状, 烘干研磨后得到前驱体, 记为 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT-s}$.

共沉淀法: 取 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%) 按比例配置成均匀混合溶液, 在三口烧瓶中加入一定浓度的双氰胺 (DCDA) 溶液及一定量的碳纳米

收稿日期: 2023-07-11; 修回日期: 2023-11-07.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.51774160); 云南省万人计划 (YNWR-QNBJ-2018-327)(National Natural Science Foundation of China, NSFC (No.51774160); Yunnan Province Ten Thousand Talents Plan(YNWR-QNBJ-2018-327)).

作者简介: 侯雨薇 (1999-), 女, 在读硕士研究生, 从事空气电池催化剂研究, E-mail: 992641271@qq.com(Hou Yu-wei (1999-), female, master degree candidate, mainly engaged in research of air battery catalyst, E-mail: 992641271@qq.com).

* 通信联系人, E-mail: 85208478@qq.com.

管. 在 60 °C 水浴条件下, 通过蠕动泵同时将一定浓度的碳酸钠溶液与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液泵入三口烧瓶中, 经搅拌和静置后将沉淀洗涤、过滤及干燥获得前驱体, 记为 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT-c}$.

水热法: 将 MnC_2O_4 、 $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、双氰胺 (DCDA) 和碳纳米管加入 70 mL 蒸馏水, 在磁力搅拌下加入一定浓度的 NaOH 溶液和 2 mL H_2O_2 溶液, 将混合溶液搅拌均匀后倒入聚四氟乙烯内衬中, 130 °C 条件下反应 24 h. 待反应釜冷却至室温后, 对悬浊液静置过滤, 沉淀经洗涤后干燥获得前驱体, 记为 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT-h}$.

将 3 种方法制备的前驱体在氮气气氛中先以 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 500 °C 煅烧 1 h, 然后升温至 900 °C 煅烧 4 h, 将得到的黑色粉末洗涤至中性, 烘干得到催化材料.

XRD 采用荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean 锐影型 X 射线衍射仪; SEM 采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Sigma 500) 进行分析; 比表面积 (BET) 采用美国 Micromeritics ASAP 2460 型比表面积分析测试仪; TEM 采用美国 FEI Tecnai G2 TF 30 S-Twin 透射电子显微镜分析.

1.2 电化学性能测试

使用瑞士万通 (PGSTAT204) 电化学工作站对催化剂 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 进行电化学测试. 测试采用三电极体系, 参比电极为 Ag/AgCl , 对电极为铂片, 工作电极为玻碳电极 (GC), 电解液为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液, 电化学测试前先通 30 min 的高纯氧, 同时测试过程中持续通入氧气, 保证电解液中氧气饱和, 通氧量为 $60\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 循环伏安法测量 (CV) 的扫描速度为 $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 线性电势扫描伏安法 (LSV) 测试曲线转速为 $1\text{ }600\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描速度为 $10\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

催化剂负载过程如下: 将研磨后的催化剂、导电炭黑和 50 μL 的 Nafion 树脂溶液分散在 200 mL 水与 800 mL 无水乙醇的混合液中, 超声震荡 30 min 使其分散均匀. 取 10 μL 催化剂混合液滴加到光滑玻碳电极 (GC) 上, 在空气中自然风干后进行测试.

1.3 铝-空气电池组装与测试

通过辊压机先将自制的扩散层 ($3\text{ cm} \times 4\text{ cm}$) 辊压在集流体镍网 ($3\text{ cm} \times 4.5\text{ cm}$) 的两侧, 再将催化层 ($3\text{ cm} \times 4\text{ cm}$) 压合在其中一侧, 使 4 部分紧密

结合在一起, 然后用去离子水将电极表面洗净, 放入烘箱干燥.

负极为高纯铝板 (99.99%), 正极为自制的空气电极, 铝板与空气电极间隔 1 cm, 电解液为 $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 采用蠕动泵循环, 通氧量为 $60\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 在自制的电池槽中组装成铝-空气电池并进行电化学测试.

2 结果与讨论

2.1 催化剂物相结构

图 1 为不同催化剂的 XRD 图, 和标准 PDF 卡片 (PDF 19-1461) 相比, 可以看出不同方法制备出的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 其 XRD 图大致相同, 为纯钙钛矿结构, 均没有杂峰出现, 表明结晶度较好.

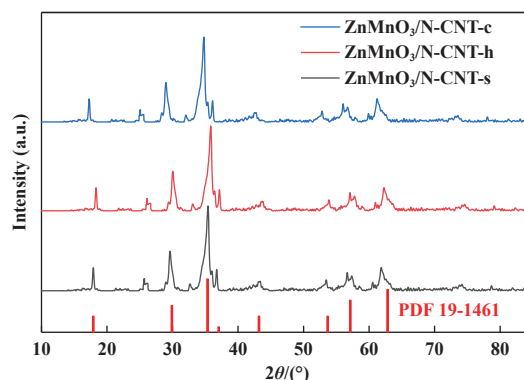
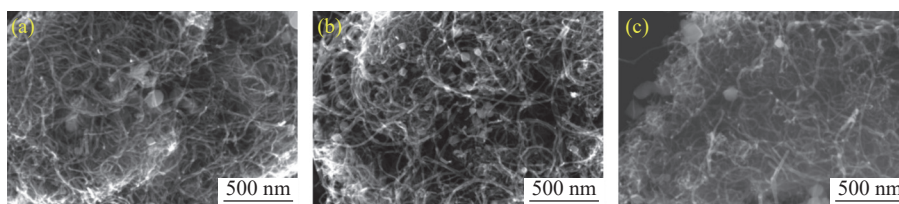
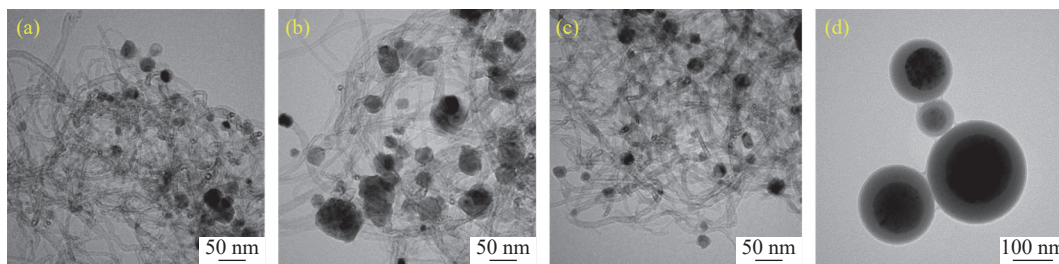
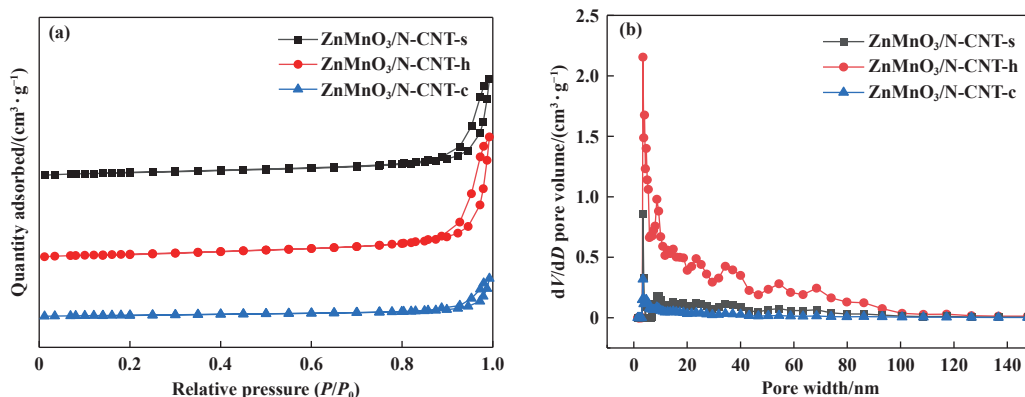


图 1 不同方法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂 XRD 图
Fig.1 XRD Patterns of $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ catalysts prepared by different methods

2.2 催化剂形貌及微观结构

图 2、图 3 分别是不同制备方法得到的前驱体 SEM 和 TEM 照片, 图 4 为不同方法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂的典型拉曼光谱, 表 1 为不同制备方法所得样品的比表面积.

从图 2、图 3 的 SEM 和 TEM 图中可以清晰看出, 采用不同方法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂的碳纳米管结构保留完整, 纳米颗粒无明显团聚. 采用溶胶-凝胶法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂中部分出现了核壳结构, 这可能是由于添加的柠檬酸在高温下分解生成的碳与原添加的碳纳米管融合形成了外包碳壳, 将 ZnMnO_3 包壳在壳内, 形成了图中的核壳结构. TEM 图像表明, 复合氧化物纳米颗粒尺寸大小各不相同但都成功附着于碳纳米管上. 大多数复合氧化物纳米颗粒附着于碳纳米管外壁

图 2 溶胶-凝胶法 (a)、水热法 (b)、共沉淀 (c) 法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂 SEM 图Fig.2 SEM images of $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ catalysts prepared by sol-gel (a), hydrothermal (b), and co-precipitation (c)图 3 溶胶-凝胶法 (a)、水热法 (b)、共沉淀 (c)、部分溶胶-凝胶 (d) 法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂 TEM 图Fig.3 TEM images of $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ catalysts prepared by sol-gel (a), hydrothermal (b), and co-precipitation (c)图 4 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂 N_2 吸附/脱附等温线 (a) 和孔径分布图 (b)Fig.4 N_2 Adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ catalysts

上, 部分被碳纳米管包裹进入内壁, 部分纳米金属颗粒附着于多条碳纳米管外壁。

由图 4(a) 可知, 所有样品的 N_2 吸附和脱附曲线都没有重合, 具有明显的回滞环, 属于 IV 型等温线, 说明所有方法制备出样品都具有的介孔结构。从表 1 汇总的催化剂样品比表面积和孔容数据可以看

表 1 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 的比表面积 (S_{BET}) 及孔容 (V_{Pore})Table 1 Specific surface area (S_{BET}) and pore capacity (V_{Pore}) of

$\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$		
Preparation method	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Sol-gel	87.15	0.312
Hydrothermal	93.42	0.309
Co-precipitation	83.59	0.303

出, 水热法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 比表面积大于溶胶-凝胶法和共沉淀法制备出的样品, 能够提供更多的活性反应位点, 有助于催化氧化。

通过 XPS 分析确定元素组成, 如图 5(a), (b), (c) 中可以看出不同方法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂中存在 C, N, O、Zn 和 Mn 元素。图 5(e) 中 O 1s 图谱 532.4 和 533.3 eV 的分峰可以表明 C=O 和 C—O 键的存在。图 5(f) 为 N 1s 谱图, 存在氧化态氮 (403.2 eV)、石墨氮 (401.5 eV)、吡啶氮 (398.2 eV)、和吡咯氮 (400.1 eV) 4 种氮, 表 2 总结了 4 种氮在样品中的具体含量。研究表明, 吡啶氮旁边的碳原子作为氧分子吸附的活性位点起着重要作用, 这是因为氧分子首先吸附在吡啶氮 N 旁边的碳原子作为 ORR 的初始步骤^[12]。此外, 吡咯氮位于碳层边

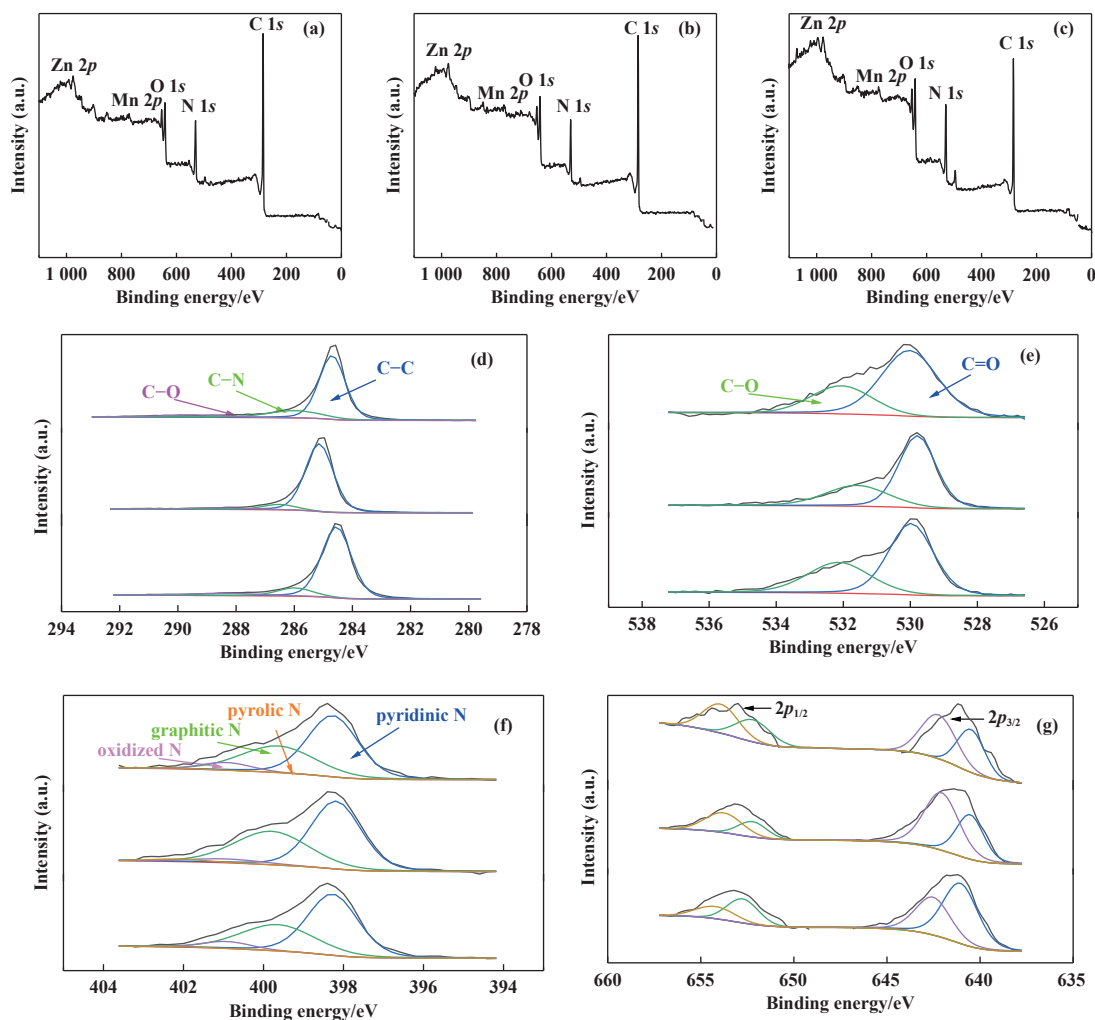


图 5 溶胶-凝胶 (a)、水热 (b)、共沉淀 (c) 法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂 XPS 全谱及 C 1s (d)、O 1s (e)、N 1s (f)、Mn 2p (g) 能谱图

Fig.5 XPS full spectra of $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ catalysts prepared by sol-gel (a), hydrothermal (b), and co-precipitation (c) and XPS patterns of C 1s (d), O 1s (e), N 1s (f), Mn 2p (g)

缘伴有结构缺陷, 能够提供更多的活性位点. 通过比较发现水热法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂具有大量吡啶氮和吡咯氮, 这可能会提高其 ORR 性能.

表 2 催化剂中 4 种类型氮在元素总量中的具体原子含量

Table 2 Specific atomic content of the four types of nitrogen in the catalyst in the total number of elements

Catalyst	Pyridinic	Pyrrolic	Graphitic	Oxidized
	N / %	N / %	N / %	N / %
Sol-gel	3.53	0.46	2.63	0.67
Hydrothermal	3.76	1.38	2.44	0.73
Co-precipitation	3.34	0.29	2.57	0.59

2.3 催化剂电催化性能

在电解液氧气饱和的情况下对催化剂样品进行

电化学性能测试. 图 6(a) 为样品的 CV 曲线, 从图中可以看出所有样品均具有明显的氧化还原峰, 说明样品均具有氧还原性能, 其中水热法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂的氧还原电位 (0.62 V) 更正, 说明其 ORR 活性更高. 图 6(b) 为样品的 ORR 曲线, 基于起始电势 (E_{onset}) 和半波电势 ($E_{1/2}$) 比较, 水热法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂相对于其它方法制备的催化剂 ORR 性能更好, 催化活性更高. 与商业 Pt/C 催化剂相比, 水热法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂的起始电势 (E_{onset}) 和半波电势 ($E_{1/2}$) 均高于 Pt-C, 但其极限电流密度相对较低. 水热法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂的优异 ORR 性能可能是由于其更大的比表面积和更高的吡啶氮提供了更多活性反应位点, 有助于催化氧化.

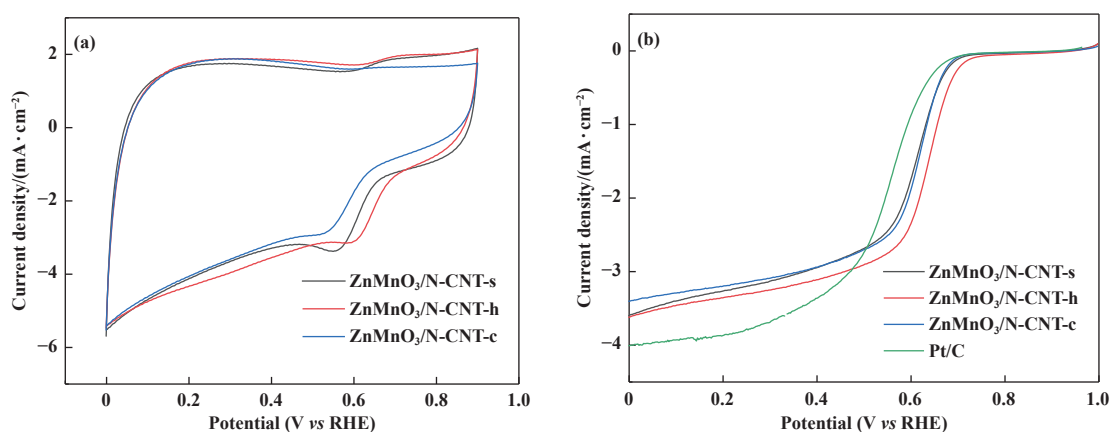
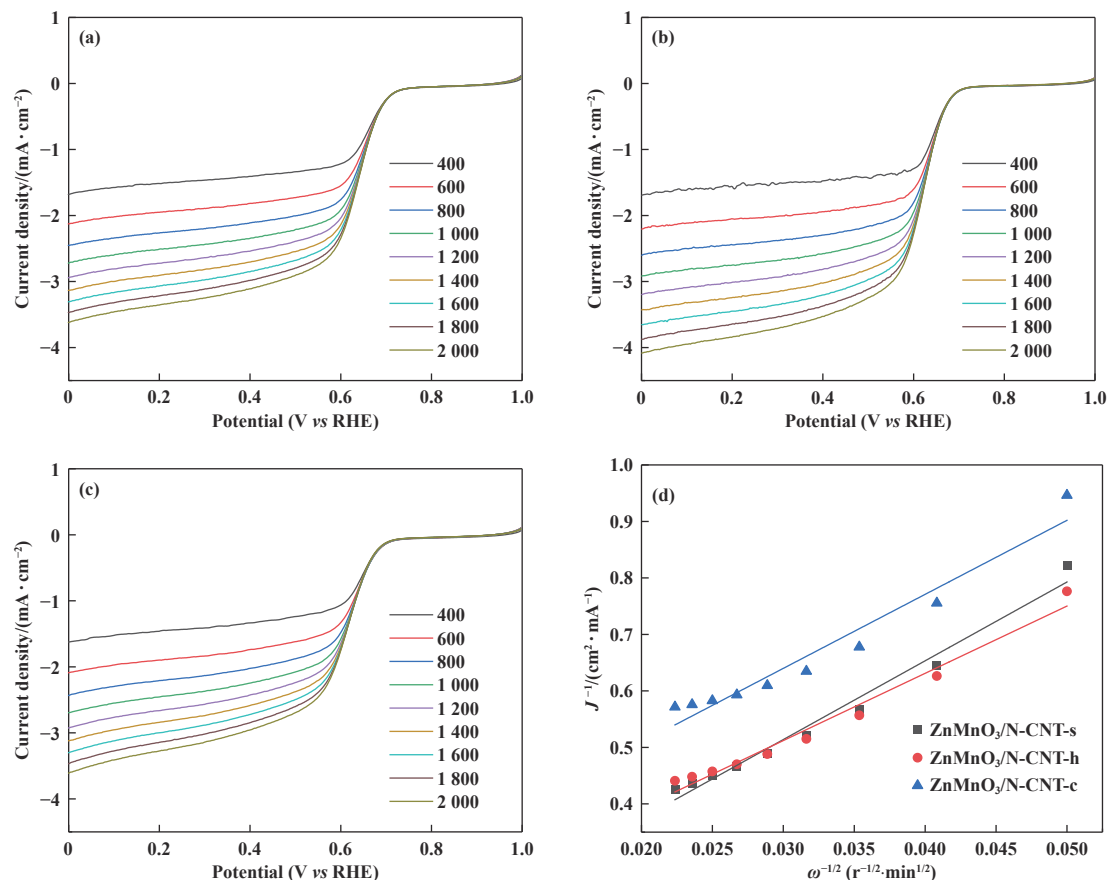
图 6 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂循环伏安图及极化曲线Fig.6 Cyclic voltammogram and polarization curves of $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ catalyst

图 7 是不同方法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中在转速为 400、600、800、1 000、1 200、1 400、1 600、1 800 和 2 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的 ORR 极化曲线. 由图可以看出, 转速的提升主要影响的数据是电流密度, 这是因为转速越高传质阻力越小.

此外, 通过不同转速 LSV 曲线在电压为 0.6 V 时的数据计算出了各催化剂的电子转移数 n . 结果表明, 水热法、溶胶-凝胶法和共沉淀法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂的 n 值分别为 1.91、1.63、1.73.

除了催化活性外, 稳定性是催化剂应用中的另一个重要指标. 将催化剂在扫描速率为 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 7 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂不同转速 ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 极化曲线 (a 溶胶-凝胶; b 水热; c 共沉淀) 和 K-L 曲线 (d)Fig.7 Polarization curves at different rotational speeds ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) of $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ catalysts prepared by sol-gel (a); hydrothermal (b); and co-precipitation (c); and the K-L curves (d)

条件下进行 200 次 CV 循环, 然后再次进行 LSV 测试, 得到如图 8 所示的极化曲线. 由图 8 可以看出, 不同方法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂循环后的

极限电流密度衰减较小, 循环前后的半波电势仅相差约 2 mV, 表明所有方法制备出的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂均显示出了优良的稳定性.

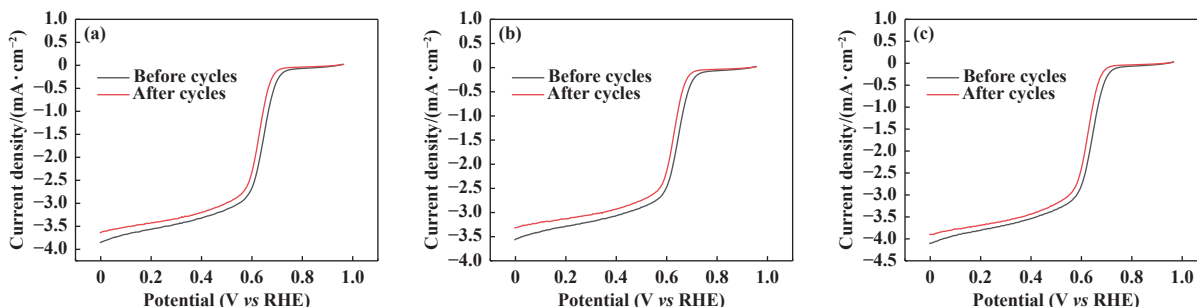


图 8 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂 ((a) 溶胶-凝胶; (b) 水热; (c) 共沉淀) 经过 200 次循环前后的极化曲线

Fig.8 Polarization curves before and after 200 cycles of $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ catalysts prepared by sol-gel (a); hydrothermal (b); and co-precipitation (c)

2.4 催化剂应用于铝-空气电池

由图 9 可以看出, 与低电流密度相比, 电池的放电电压在高电流密度下都出现下降趋势. 与无碳纯 ZnMnO_3 相比, 不论何种方法所制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂的放电电压都明显得到提升, 尤其水热法所制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂随着电流密度的增加, 放电电压降低最小, 在高的电流密度下放电电压相对稳定这与 CV 及 LSV 得到的结果一致. 样品在高的电流密度下出现了小幅度的波动, 这是由

于采用不同的方法, 所制备的 ZnMnO_3 的粒径大小有所不同, 正如 SEM 及 TEM 所示, ZnMnO_3 部分附着于碳纳米管外壁部分附着于碳纳米管内壁所以引起了在高电流密度下的小幅度波动.

通过计算, 得到水热法、溶胶-凝胶法、共沉淀法所制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂制成的电池释放的总能量分别为 55.59、48.07 和 52.09 $\text{MWh} \cdot \text{cm}^{-2}$, 可以看出水热法所制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂所释放的能量最高.

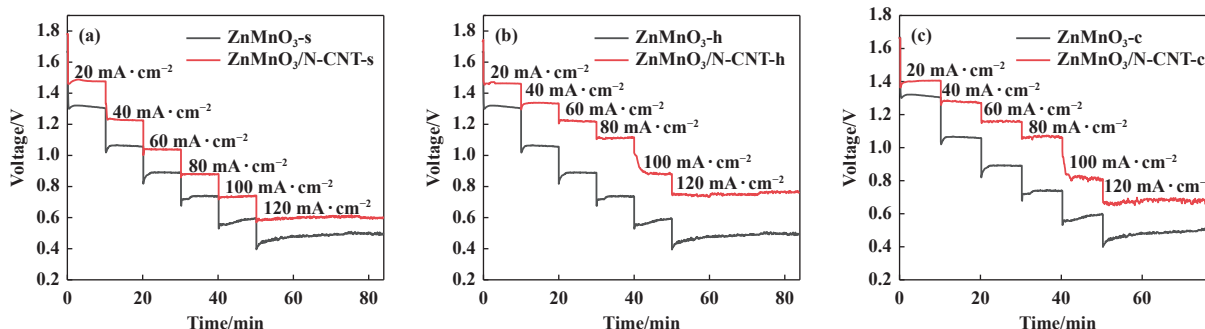


图 9 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂 ((a) 溶胶-凝胶法; (b) 水热法; (c) 共沉淀法) 恒流放电图

Fig.9 Constant current discharge plots of $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ catalysts prepared by sol-gel (a); hydrothermal (b); and co-precipitation (c)

3 结论

综上所述, 采用不同方法制备的 $\text{ZnMnO}_3/\text{N-CNT}$ 催化剂纳米颗粒均无明显团聚现象, 且碳纳米管的结构保留完整, 其中水热法制得样品比表面积更大, 具有较大的孔容, 能够产生更多的活性位点; 水热法的起始电势和半波电势高于共沉淀法、溶胶-凝胶法以及商业 Pt-C 催化剂, 具有优异的 ORR 催化活性; 3 种方法制得的催化剂在铝-空气电池中的放电电压均有明显提升, 但水热法制备的催化剂拥有更高的放电电压且释放的能量最高.

参考文献:

- [1] a. Zhu J, Li H, Zhong L, *et al.* Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis[J]. *ACS Catal*, 2014, 4(9): 2917–2940.
- b. Qiu Zhuo(邱卓), Yao Li-hua(姚立华), Yang Zhi(杨智). Recent research progress of metal single-atom catalysts in the electrocatalytic of carbon dioxide and water splitting (金属单原子催化剂在电催化二氧化碳和水裂解的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, 37(6): 569–586.

- c. Wu Ting (吴婷), Chen Lu (陈璐), Li Yong-gang (李永刚), *et al.* Preparation of REDOX catalyst LaMnO₃ by activated carbon template and its electrochemical properties (活性炭模板制备氧化还原催化剂 LaMnO₃ 及其电化学性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(5): 492–497.
- [2] a. Lee D U, Park H W, Park M G, *et al.* Synergistic bifunctional catalyst design based on perovskite oxide nanoparticles and intertwined carbon nanotubes for rechargeable zinc-air battery applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(1): 902–910.
b. Yan Wei (颜维), Li Yuan (李渊). Recent progress on the electrocatalysts for urea electrosynthesis reactions (基于尿素电合成反应的电催化剂研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(2): 187–201.
- [3] Alba-Molina D, Santiago A R P, Giner-Casares J J, *et al.* Tailoring the ORR and HER electrocatalytic performances of gold nanoparticles through metal-ligand interfaces[J]. *J Mater Chem A*, 2019, **7**: 20435.
- [4] Chen D, Zhu J, Mu X, *et al.* Nitrogen-doped carbon coupled FeNi₃ intermetallic compound as advanced bifunctional electrocatalyst for OER, ORR and Zn-air batteries[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **268**: 118729.
- [5] Lu Q, Yu J, Zou X, *et al.* Self-catalyzed growth of Co, N-codoped CNTs on carbon-encased CoS_x surface: A noble-metal-free bifunctional oxygen electrocatalyst for flexible solid Zn-air batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, **29**: 1904481.
- [6] Su X, Huang J, Yan B, *et al.* Hierarchical porous ZnMnO₃ yolk-shell microspheres with superior lithium storage properties enabled by a unique one-step conversion mechanism[J]. *RSC Adv*, 2018, **8**(55): 31388–31395.
- [7] Shimokawa K, Atsumi T, Okamoto N L, *et al.* Structure design of long-life spinel-oxide cathode materials for magnesium rechargeable batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, **33**(7): e2007539.
- [8] Liu X, Zhao C, Zhang H, *et al.* Facile synthesis of porous ZnMnO₃ spherulites with a high lithium storage capability[J]. *Electrochim Acta*, 2015, **151**: 56–62.
- [9] Mandai T, Kutsuma A, Konya M, *et al.* Room temperature operation of magnesium rechargeable batteries with a hydrothermally treated ZnMnO₃ defect spinel cathode: Articles[J]. *Electrochemistry*, 2022, **90**(2): 027005.
- [10] Saraf L V, Nachimuthu P, Engelhard M H, *et al.* Stabilization of ZnMnO₃ phase from sol-gel synthesized nitrate precursors[J]. *J Sol-gel Sci Techn*, 2010, **53**(2): 141–147.
- [11] Zamani A, Sadjadi M S, Mahjoub A, *et al.* Synthesis, characterization and investigation of photocatalytic activity of ZnMnO₃/Fe₃O₄ nanocomposite for degradation of dye Congo red under visible light irradiation[J]. *Int J Ind Chem*, 2020, **11**: 1–12.
- [12] Guo D, Shibuya R, Akiba C, *et al.* Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J]. *Science*, 2016, **351**(6271): 361–365.

Influence of Preparation Method on the Catalytic Performance of ZnMnO₃/N-CNT Composites for Electrochemical Redox Reaction

HOU Yu-wei, YU Meng-fei, YU Xiao-hua*, XIE Gang

(School of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: ZnMnO₃/N-CNT perovskite catalysts were prepared by sol-gel, co-precipitation and hydrothermal methods to study the effects of different preparation methods on the structure and properties of catalytic materials. The microstructure of the catalyst materials was characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and specific surface tester (BET), and electrochemical testing system was used to test the catalyst's catalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR) as well as to investigate the catalytic performance of the catalysts in an aluminum-air battery. The test results showed that the onset potential (E_{onset}) and half-wave potential ($E_{1/2}$) of the ZnMnO₃/N-CNT catalyst prepared by the hydrothermal method were higher than those of the commercial Pt/C catalysts, and had better stability. In addition, the aluminum-air battery prepared using it has a high discharge voltage and releases a total energy of 55.59 MWh·cm⁻².

Key words: hydrothermal; sol-gel; co-precipitation; ZnMnO₃; aluminum-air batteries