



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102082270 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 27

(21) 申请号 201010573608. 5

(56) 对比文件

(22) 申请日 2010. 12. 03

CN 1225041 C, 2005. 10. 26, 全文.

CN 1891634 A, 2007. 01. 10, 全文.

(73) 专利权人 南开大学

地址 300071 天津市南开区卫津路 94 号

审查员 王维佳

(72) 发明人 陈军 王洪波 程方益 陶占良

(74) 专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限公司 12002

代理人 侯力

(51) Int. Cl.

H01M 4/505 (2010. 01)

C01G 45/12 (2006. 01)

H01M 4/1391 (2010. 01)

B82Y 25/00 (2011. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

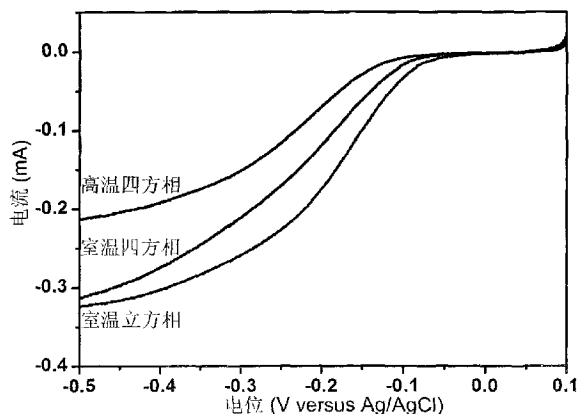
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 7 页

(54) 发明名称

一类锰系尖晶石纳米材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

一类锰系尖晶石纳米材料, 包括  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 、 $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米颗粒、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  空心纳米球、空心微米球或纳米片, 其制备方法是在常温下通过还原剂将  $\text{MnO}_2$  还原而制得; 该材料可构成三电极体系用于其氧化还原性能测试, 即以该纳米材料作为工作电极、以 Pt 片作为对电极、以饱和的氯化钾  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  作为参比电极、以  $\text{KOH}$  溶液为电解液构成的三电极体系。本发明的优点是反应过程在室温下进行, 能源消耗少; 该纳米材料, 具有大的比表面积, 可增大活性物质与氧气、电解液的接触; 作为电催化剂应用具有较高的电催化效率, 在尖晶石氧化物纳米材料制备及金属空气电池、燃料电池电催化等领域具有重要价值和现实意义。



1. 一种锰系尖晶石纳米材料的制备方法,其特征在于:在常温下通过还原剂将  $MnO_2$  还原,从而得到锰系尖晶石型氧化物,包括下述步骤;

1) 将具有非晶态结构的  $MnO_2$  纳米颗粒和金属盐加入去离子水中,搅拌使金属盐完全溶解,得到悬浊液,所述具有非晶态结构的  $MnO_2$  纳米颗粒包括纳米线、空心纳米球、空心纳米正立方体、空心微米球、空心微米正立方体或纳米片,所述金属盐为金属钴、镁或锌的氯化物、硝酸盐或硫酸盐;

2) 磁力搅拌下,将还原剂滴加入上述悬浊液中,滴加完毕后继续搅拌,直到不再产生气泡为止,所述还原剂为  $NaBH_4$ 、 $N_2H_4 \cdot H_2O$  或  $NaH_2PO_2$  的水溶液;

3) 离心分离得到固体物,依次用去离子水和无水乙醇洗涤 2 ~ 3 次,在  $80^\circ C$ 、真空度为 0.1MPa 条件下干燥 4 小时即可。

2. 根据权利要求 1 所述锰系尖晶石纳米材料的制备方法,其特征在于:所述  $MnO_2$  纳米颗粒和金属盐的摩尔比为 2 ~ 1 : 1。

3. 根据权利要求 1 所述锰系尖晶石纳米材料的制备方法,其特征在于:所述还原剂水溶液的浓度为 0.1 ~ 4M、预先用 NaOH 调节 pH 为 10 ~ 12,其加入量与悬浊液的体积比为 0.3 ~ 0.4:1。

## 一类锰系尖晶石纳米材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料的制备,特别是一类锰系尖晶石纳米材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 锰系尖晶石是一类含锰的氧化物,化学式为  $A_xMn_{3-x}O_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ , A 为金属),是一种重要的无机功能材料。由于锰价态众多、价格便宜、无毒环保,锰系尖晶石被广泛应用于燃料电池空气电池的阴极催化剂、气敏材料、热敏材料、磁性材料以及电池材料等领域。

[0003] 近年来,随着纳米技术的不断发展,锰系尖晶石纳米材料作为一种新型、高效的电催化催化剂引起许多研究者的关注。目前,锰系尖晶石纳米材料的合成技术主要是无机盐分解法、溶胶凝胶法以及水热溶剂法。例如, Nissinen 等人 (T. A. Nissinen, et al. Chem. Mater., 15 :4974 ~ 4979, 2003) 在 200°C 下通过微波加热分解 Co/Mn 硝酸盐,制备了  $Co_2MnO_4$  纳米颗粒。Zhang 等人 (H. T. Zhang, et al. Nanotechnology, 17 :1384 ~ 1390, 2006) 将 Co/Mn 的乙酰丙酮螯合物在油胺中生成凝胶,在 230°C 下分解得到尺寸很小的纳米材料。Zhang 等人 (X. D. Zhang, et al. J. Phys. Chem. Solids, 68 :1583 ~ 1590, 2007) 在 170°C 下水热反应 48 小时,制备了  $ZnMn_2O_4$  纳米颗粒。Xiao 等人 (L. F. Xiao, et al., J. Power Sources, 194 : 1089 ~ 1093, 2009) 以无水乙醇为反应介质通过溶剂热法在 160°C 下加热 48 小时得到花状的  $ZnMn_2O_4$ 。这些纳米材料的合成温度相对传统的高温固相法虽然有所下降,但仍不可避免地要使用加热手段且整个制备工艺苛刻,这在很大程度上增加了能源消耗及成本问题。鉴于此,本发明首次提出了一种简单易行且低能耗的常温合成方法。与上述方法相比,常温合成的锰系尖晶石纳米材料的比表面积大,可增大活性物质与氧气、电解液的接触,同时它们所构成的电极能够形成较好的多孔网络结构,提供良好的物质传输通道,从而有效地提高其电催化活性,在金属空气电池、燃料电池等方面应用前景广阔。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对上述技术分析,提供一类锰系尖晶石纳米材料的常温制备方法及其氧还原催化性能,该反应过程在室温下进行,能耗低,制备的纳米材料,具有大的比表面积,作为电催化剂应用具有较高的电催化效率。

[0005] 本发明的技术方案:

[0006] 一类锰系尖晶石纳米材料,包括四方相  $Co_xMn_{3-x}O_4$  纳米颗粒、立方相  $Co_xMn_{3-x}O_4$  纳米颗粒、四方相  $Co_xMn_{3-x}O_4$  纳米线、 $MgMn_2O_4$  纳米颗粒、 $Mn_3O_4$  纳米颗粒、 $ZnMn_2O_4$  空心纳米球、空心纳米正立方体、空心微米球、空心微米正立方体或纳米片,所述  $Co_xMn_{3-x}O_4$  纳米颗粒的粒径为 (80 ~ 200) nm、所述  $Co_xMn_{3-x}O_4$  纳米线为直径 (10 ~ 30) nm 及长度为 (1 ~ 2)  $\mu m$  的纳米线互相缠绕交织成的网状结构、 $MgMn_2O_4$  或  $Mn_3O_4$  纳米颗粒的粒径为 (80 ~ 200) nm、 $ZnMn_2O_4$  空心纳米球直径为 400 ~ 600 nm 及壳层厚度为 40 nm、 $ZnMn_2O_4$  空心纳米正立方体的边长为 400 nm 及壁厚为 40 nm、 $ZnMn_2O_4$  空心微米球的直径为 2  $\mu m$ 、 $ZnMn_2O_4$  空心微米正立方体的边长

为  $2.5 \mu\text{m}$ , 其中, 四方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒  $\text{Co} : \text{Mn}$  原子比为  $1 : 1.72$ 、立方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒  $\text{Co} : \text{Mn}$  原子比为  $1 : 1.11$ 、四方相  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  纳米颗粒  $\text{Mg} : \text{Mn}$  原子比为  $1 : 2.92$ 、四方相  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  空心纳米球  $\text{Zn} : \text{Mn}$  原子比为  $1 : 1.74$ 、四方相  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  空心纳米正立方体  $\text{Zn} : \text{Mn}$  原子比为  $1 : 1.49$ 。

[0007] 一种所述锰系尖晶石纳米材料的制备方法, 在常温下通过还原剂将  $\text{MnO}_2$  还原, 从而得到锰系尖晶石型氧化物, 包括下述步骤;

[0008] 1) 将具有非晶态结构的  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒和金属盐加入去离子水中, 搅拌使金属盐完全溶解, 得到悬浊液;

[0009] 2) 磁力搅拌下, 将还原剂滴加入上述悬浊液中, 滴加完毕后继续搅拌, 直到不再产生气泡为止;

[0010] 3) 离心分离得到固体物, 依次用去离子水和无水乙醇洗涤  $2 \sim 3$  次, 在  $80^\circ\text{C}$ 、真空度为  $0.1\text{MPa}$  条件下干燥 4 小时即可。

[0011] 所述具有非晶态结构的  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒包括纳米线、空心纳米球、空心纳米正立方体、空心微米球、空心微米正立方体或纳米片。

[0012] 所述金属盐为金属钴、镁或锌的氯化物、硝酸盐或硫酸盐。

[0013] 所述  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒和金属盐的摩尔比为  $2 \sim 1 : 1$ 。

[0014] 所述还原剂为  $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  的水溶液, 其浓度为  $(0.1 \sim 4)\text{M}$ 、预先用  $\text{NaOH}$  调节  $\text{pH}$  为  $10 \sim 12$ , 其加入量与悬浊液的体积比为  $0.3 \sim 0.4 : 1$ 。

[0015] 一种所述锰系尖晶石纳米材料的应用, 作为碱性电催化剂构成三电极体系用于其氧化还原性能的测试, 即以该锰系尖晶石纳米材料作为工作电极、以  $\text{Pt}$  片作为对电极、以饱和的氯化钾  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  作为参比电极、以  $0.1\text{M}$   $\text{KOH}$  溶液为电解液构成的三电极体系, 所述作为工作电极锰系复合氧化物中包括的活性物质由锰系尖晶石纳米材料和活性炭组成, 其质量比为  $3 : 7$ 。

[0016] 本发明的优点在于反应过程在室温下进行, 不必通过加热或高压, 整个制备过程能源消耗非常少; 制备的锰系尖晶石为纳米材料, 形貌和晶型皆可控, 具有大的比表面积, 可增大活性物质与氧气、电解液的接触; 同时它们所构成的电极能够形成较好的多孔网络结构, 提供良好的物质传输通道, 从而有效地提高其电催化活性, 作为电催化剂应用具有较高的电催化效率, 这在尖晶石氧化物纳米材料制备及金属空气电池、燃料电池电催化等领域具有重要价值和现实意义。

## 附图说明

[0017] 图 1 为非晶态  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒的 XRD 图。

[0018] 图 2 为立方和四方相尖晶石  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒的 XRD 图。

[0019] 图 3 为  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒、纳米线的扫描电镜图。

[0020] 图 4 为  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 XRD 图。

[0021] 图 5 为空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米球、纳米立方体的 XRD 图。

[0022] 图 6 为  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  空心纳米球、空心纳米立方体、空心微米球、空心微米立方体的透射电镜图和扫描电镜图。

[0023] 图 7 为  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米片的扫描电镜图。

[0024] 图 8 为  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒的 BET 曲线, 制备三种  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  的还原剂分别为 (a)  $\text{NaBH}_4$ 、(b)  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  和 (c)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0025] 图 9 为空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米球、纳米立方体的 BET 曲线。

[0026] 图 10 为室温下合成的四方相、立方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒和高温溶胶凝胶法制备的四方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒在 900rpm 下的线性扫描极化曲线。

[0027] 图 11 为  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒在  $-0.5\text{V}$  下的 K-L 曲线。

[0028] 图 12 为室温下合成的空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米球、纳米立方体和炭黑在 900rpm 下的线性扫描极化曲线。

[0029] 图 13 为空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米材料、活性炭在  $-0.5\text{V}$  下的 K-L 曲线。

## 具体实施方式

[0030] 实施例：

[0031] 1) 非晶态  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒的制备

[0032] 首先准确配制  $0.04\text{M}$   $\text{KMnO}_4$  和  $0.06\text{M}$   $\text{MnCl}_2$  溶液。然后在磁力搅拌下将  $\text{KMnO}_4$  溶液快速加入到  $\text{MnCl}_2$  溶液中, 继续搅拌 30min, 最后离心分离, 产物用去离子水、无水乙醇分别洗涤 3 次,  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时。

[0033] 依 1) 所述的方法制备的  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒的 XRD 图如图 1 所示, 其衍射峰明显宽化, 呈现非晶态  $\text{MnO}_2$  特征。

[0034] 2) 四方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒的制备

[0035] 准确称取  $0.1\text{mmol}$   $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒, 使  $\text{Co} : \text{Mn}$  的摩尔比为  $1 : 2$ 。将  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于  $15\text{mL}$  水中, 然后将  $\text{MnO}_2$  加入到上述  $\text{CoCl}_2$  溶液中, 超声分散 20min 形成悬浊液。在磁力搅拌下将 pH 为 10 的  $0.25\text{M}$  的  $\text{NaBH}_4$  溶液缓慢滴加到所配制的悬浊液中, 搅拌过夜, 离心分析, 产物用去离子水洗涤 3 次, 无水乙醇洗涤 2 次, 在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时。

[0036] 依 2) 所述的方法制备的  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒的 XRD 图如图 2a 所示, 根据谱图中特征峰位置和强度计算出晶胞参数为  $a = b = 5.759 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.252 \text{ \AA}$ , 属于四方晶系, 其衍射峰的强度与位置与 JCPDS 标准卡片 No. 77-471  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  相吻合。衍射峰的宽化是由于产物为纳米级, 晶粒极为细小所造成的。扫描电镜图如图 3a 所示, 产物为粒径约  $100\text{nm}$  的颗粒。图 8a 为其 BET 测试曲线, 通过计算可得知本实施例中所制备的四方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒的比表面积为  $112\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0037] 3) 立方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒的制备

[0038] 准确称取  $0.1\text{mmol}$  的  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒, 使  $\text{Co} : \text{Mn}$  的摩尔比为  $1 : 1$ 。将  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于  $15\text{mL}$  水中, 然后将  $\text{MnO}_2$  加入到  $\text{CoCl}_2$  溶液中, 超声分散 20min, 形成悬浊液。在磁力搅拌下将 pH 为 12 的  $0.25\text{M}$  的  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  溶液缓慢滴加到所配制的悬浊液中, 搅拌过夜, 离心分析, 产物用去离子水洗涤 3 次, 无水乙醇洗涤 2 次, 在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时。

[0039] 依 3) 所述的方法制备的  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒的 XRD 图如图 2b 所示。根据谱图中特征峰的位置和强度计算出晶胞参数为  $a = b = c = 8.170 \text{ \AA}$ 。根据谱图中特征峰位置和强度计算出晶胞参数为  $a = b = c = 8.170 \text{ \AA}$ , 属于立方晶系, 其衍射峰的强度与位置与 JCPDS 标准卡片 No. 23-1237  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  相吻合。图 8b 为其 BET 测试曲线, 通过计算可得知本实施例中所制备的立方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒的比表面积为  $122\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

**[0040]** 4) 四方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒的制备

**[0041]** 在本实施例中,所实施的步骤与实施例 2 相同,所不同的是:在磁力搅拌下将 pH 为 12 的 0.25M 的  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液缓慢滴加到所配制的悬浊液中。该方法制备的  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒的 XRD 谱图与 JCPDS 标准卡片 No. 44-471 $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  相吻合,说明产物为四方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 。图 8c 为其 BET 测试曲线,从结果可以看出本实施例所制备的  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒的比表面积为  $79\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

**[0042]** 5) 四方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米线的制备

**[0043]** 首先,以饱和甘汞电极为参比电极、 $2 \times 2\text{cm}^2$  铂片为对电极、工作电极为  $1 \times 1\text{cm}^2$  镍片、电解质为 0.1M  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  和 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、采用恒流 ( $0.25\text{mAcm}^{-2}$ ) 电沉积法制备  $\text{MnO}_2$  纳米线。将制得的纳米线从电极片上刮下收集,依次用去离子水和无水乙醇冲洗多次后在  $50^\circ\text{C}$  下真空干燥。准确称取 0.1mmol 的  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MnO}_2$  纳米线,使 Co : Mn 的摩尔比为 1 : 2。将  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 15mL 水中,搅拌至溶解完全后将  $\text{MnO}_2$  纳米线加入到上述  $\text{CoCl}_2$  溶液中,同时进行超声分散成悬浊液。在磁力搅拌下将 pH 为 10 的 1.0M 的  $\text{NaBH}_4$  溶液缓慢滴加到所配制的悬浊液中,搅拌过夜,离心分析,产物用去离子水洗涤 3 次,无水乙醇洗涤 2 次,在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时。

**[0044]** 依 5) 所述的方法制备的  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米线的扫描电镜图如图 3b 所示,产物直径为  $10 \sim 30\text{nm}$ 、长度为  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  的纳米线互相缠绕交织形成网状结构。其 XRD 结果说明该纳米线为四方尖晶石  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 。

**[0045]** 6)  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  纳米材料的制备

**[0046]** 准确称取 0.1mmol 无水  $\text{MgCl}_2$  和  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒,使 Mg : Mn 的摩尔比为 1 : 2,将无水  $\text{MgCl}_2$  溶于 15mL 水中,搅拌至溶解完全后将  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒加入到上述  $\text{MgCl}_2$  溶液中,并进行超声分散成悬浊液。将配制成的 pH 为 10 的 2.5M 的  $\text{NaBH}_4$  溶液在磁力搅拌下缓慢滴加到上述悬浊液中,搅拌过夜,离心分析,产物用去离子水洗涤 3 次,无水乙醇洗涤 2 次,在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时。

**[0047]** 依 6) 所述的方法制备的  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  纳米颗粒,其 XRD 图如图 4a 所示,与 JCPDS 标准卡片 No. 23-392 相吻合,为四方尖晶石  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ 。

**[0048]** 7)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米材料的制备

**[0049]** 称取 0.2mmol  $\text{MnO}_2$  纳米颗粒,加入 15ml 水中,超声形成悬浊液。将配制成的 pH 为 10 的 1.0M 的  $\text{NaBH}_4$  溶液缓慢滴到所配制的悬浊液中,搅拌过夜,离心分析,产物用去离子水洗涤 3 次,无水乙醇洗涤 2 次,在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时。

**[0050]** 依 7) 所述的方法制备的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米颗粒,其 XRD 图如图 4b 所示,与 JCPDS 标准卡片 No. 24-734 相吻合,为四方尖晶石型  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 。根据谱图中特征峰的位置和强度计算出晶胞参数为  $a = b = 5.835 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.569 \text{ \AA}$ 。

**[0051]** 8)  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  空心纳米材料的制备

**[0052]** 首先,采用 CTAB/iso- $\text{C}_8\text{H}_{18}$ /n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  四元微乳法,通过调节水相中  $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  的摩尔浓度,分别制备了  $\text{MnCO}_3$  纳米球、纳米立方体,然后采用  $\text{KMnO}_4$  将  $\text{MnCO}_3$  表面氧化,再利用 HCl 溶液将  $\text{MnCO}_3$  核溶掉制备成空心的  $\text{MnO}_2$  纳米球、纳米立方体,最后准确称取 0.1mmol 的  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{MnO}_2$ ,使 Zn : Mn 的摩尔比为 1 : 2。将称量好的无水  $\text{ZnCl}_2$  溶于 15ml 水中,搅拌至完全溶解,然后将  $\text{MnO}_2$  加入,搅拌使之混合均匀成悬浊液。将配制的 pH 为 10

的 1.0M 的  $\text{NaBH}_4$  溶液在磁力搅拌下缓慢滴入所配制的悬浊液中,持续搅拌至无气泡逸出为止。将生成的沉淀物离心,用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时。

[0053] 依 8) 所述的方法分别制备的空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米球、纳米立方体的 XRD 图如图 5 所示。根据谱图中特征峰的位置和强度计算出纳米球的晶胞参数为  $a = b = 5.730 \text{ \AA}$ 、 $c = 9.311 \text{ \AA}$ , 纳米立方体的晶胞参数为  $a = b = 5.727 \text{ \AA}$ 、 $c = 9.208 \text{ \AA}$ 。其衍射峰的强度与位置均与 JCPDS 标准卡片 No. 24-1133 相吻合,为四方尖晶石  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 。其透射电镜图如图 6a, b 所示: $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  空心纳米球的直径为  $400 \sim 600\text{nm}$ 、壳层厚度约为  $40\text{nm}$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  空心纳米立方体的边长约为  $400\text{nm}$ 、壁层厚度约为  $40\text{nm}$ 。图 9 为其 BET 测试曲线,通过计算可得知本实施例中制备的空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米球、纳米立方体的比表面积分别为  $189, 108\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0054] 9)  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  空心微纳米材料的制备

[0055] 在本实施例中,所实施的步骤与 8) 相同,所不同的是:首先,  $0.169\text{g MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶解于由  $70\text{mL}$  去离子水和  $7\text{mL}$  无水乙醇组成的混合溶液中,然后将含有  $0.84\text{g NaHCO}_3$  的  $70\text{mL}$  水溶液加入到上述混合溶液中,常温下搅拌  $3\text{h}$  制备  $\text{MnCO}_3$  微米球。在起始反应物中加入  $1.321\text{g}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 并于  $50^\circ\text{C}$  下搅拌  $7\text{h}$  将制备成  $\text{MnCO}_3$  微米立方体。该方法制备的空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  微米球、微米立方体的扫描电镜图如图 6c, d 所示,产物分别为直径约为  $2 \mu\text{m}$  的微米球,边长约为  $2.5 \mu\text{m}$  的微米立方体。

[0056] 9)  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米片的制备

[0057] 在本实施例中,所实施的步骤与 8) 相同,不同的是:将  $75\text{mL}$   $0.08\text{M}$  的  $\text{MnSO}_4$  在剧烈搅拌的情况下滴加到由  $0.06\text{M Na}_2\text{HPO}_4$  和  $1.0\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  组成的水溶液中制备  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  纳米片,制备的  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米片的扫描电镜图如图 7 所示。

[0058] 10) 电催化剂工作电极的制备

[0059] 锰系电极样品选用 2)、3)、8) 制备的四方相、立方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒,四方相空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米球、纳米立方体;工作电极锰膏由  $30\text{wt}\%$  锰系纳米复合氧化物、 $70\text{wt}\%$  炭黑和 Nafion 溶液、异丙醇组成。锰膏涂于玻碳电极上并在室温下干燥 5 小时。锰系电极的电化学测试采用三电极体系,以制得的锰系电极为工作电极、Pt 片 ( $6\text{cm}^2$ ) 为对电极、参比电极选用饱和氯化钾的 Ag/AgCl 电极;所用仪器为 Parstat 2273 型电化学工作站 (Princeton Applied Research&AMTECTCompany);电解质为碱性  $0.1\text{M KOH}$  溶液。

[0060] 锰系电极的电化学性能研究:

[0061] 图 10 为依 2)、3) 以不同相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒在  $900\text{rpm}$  下的线性扫描极化曲线。图 11 为  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒在  $-0.5\text{V}$  下的 K-L 曲线。从上述两图中可以看出:本发明涉及的室温下合成的高比表面的四方相、立方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒的氧还原催化性能明显优于高温溶胶凝胶法合成的比表面为  $32\text{m}^2\text{g}^{-1}$  四方相  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米颗粒。这对于开发室温合成高比表面积的  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  纳米材料用于金属空气电池、燃料电池具有重要的指导意义。

[0062] 图 12 为依 8) 以空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米球、纳米立方体在  $900\text{rpm}$  下的线性扫描极化曲线。图 13 为空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米材料在  $-0.5\text{V}$  下的 K-L 曲线。从上述两图中可以看出:本发明涉及的室温下合成的高比表面的空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米球、纳米立方体具有较大的极限扩散电流及较高的电子转移数  $n$ , 表明本发明的空心  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  纳米球、纳米立方体具有较好的氧还原催化性能,对可充金属空气电池开发有指导意义。

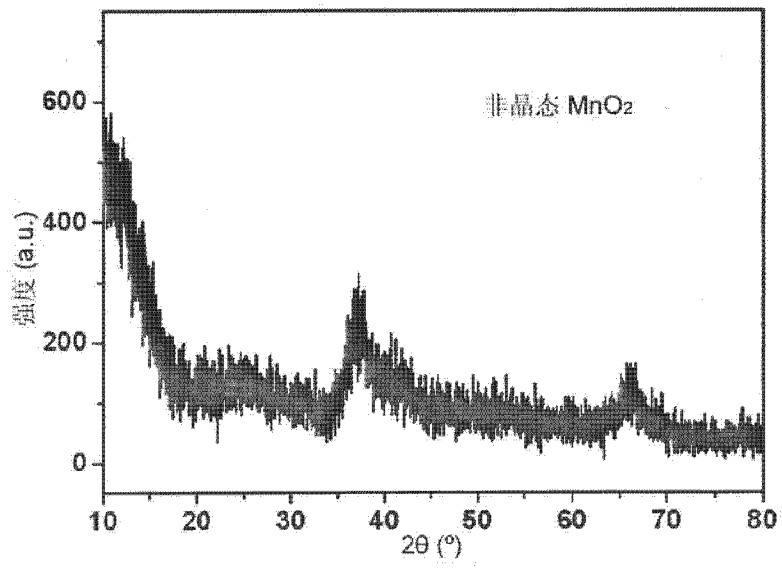


图 1

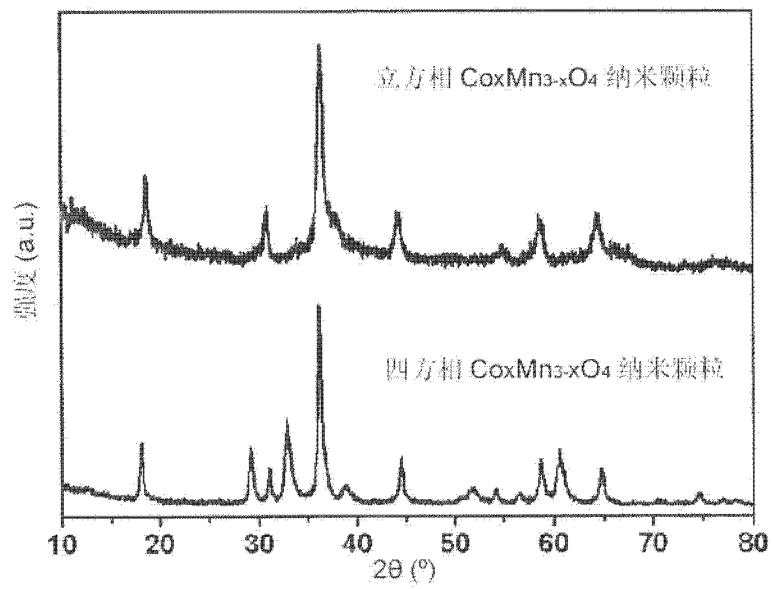


图 2



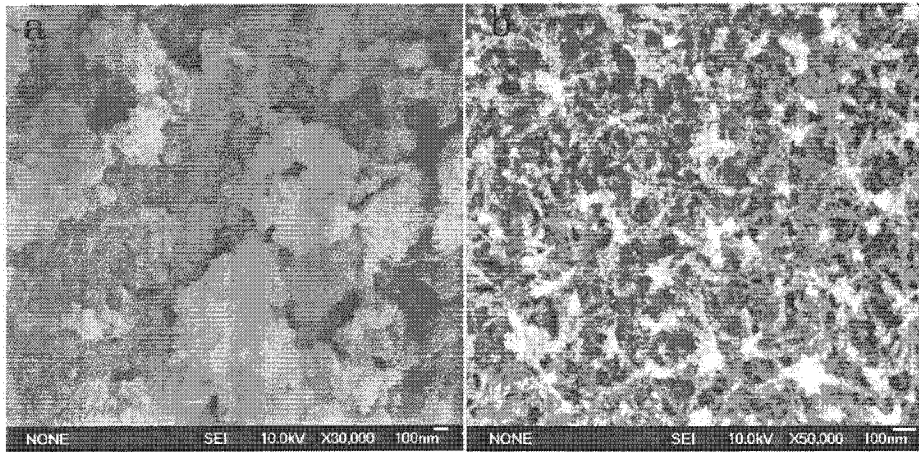


图 3

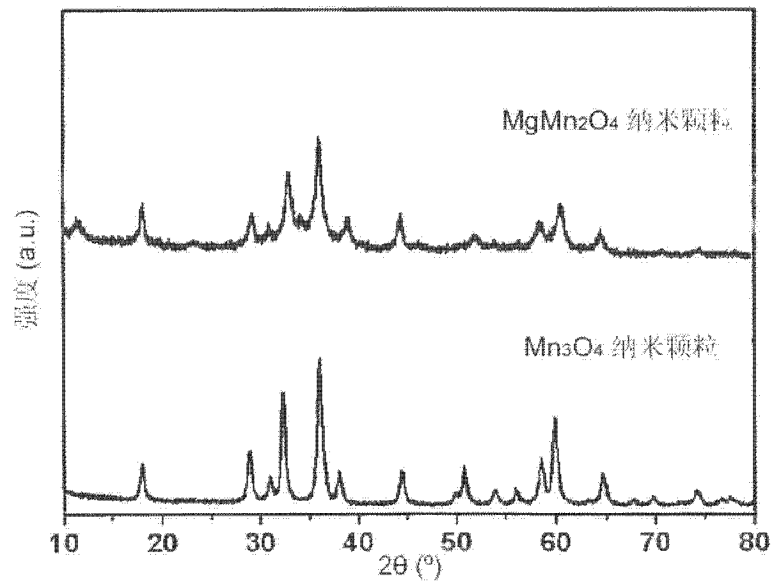


图 4

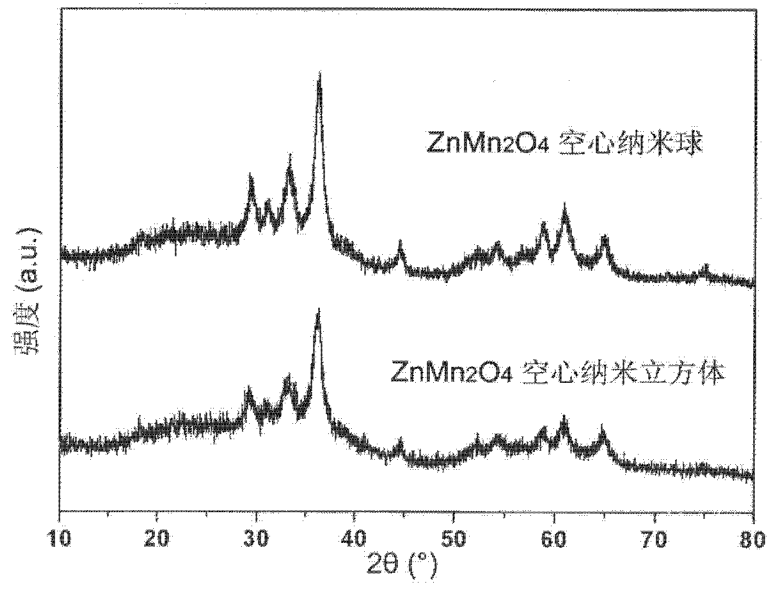


图 5

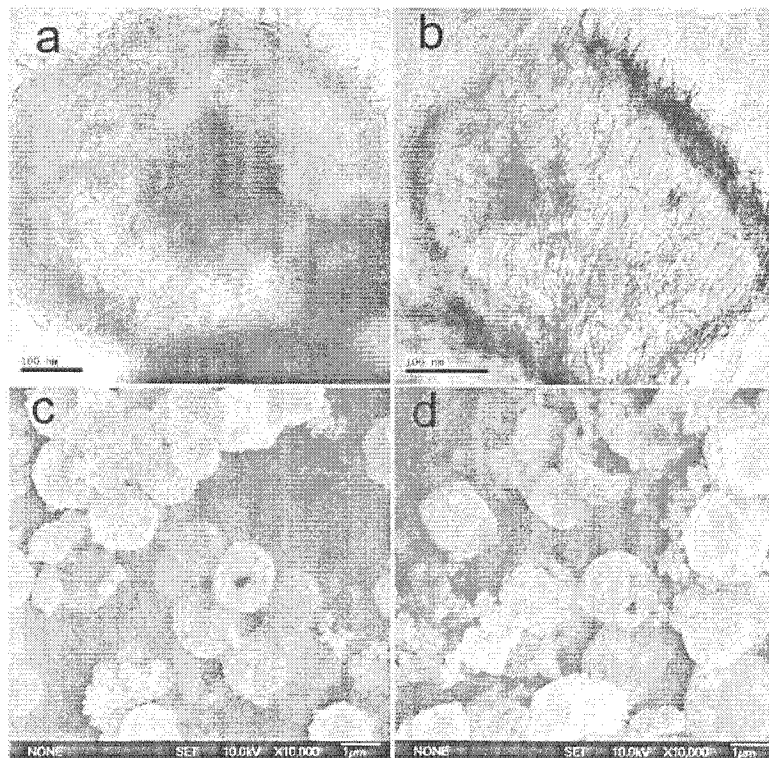


图 6

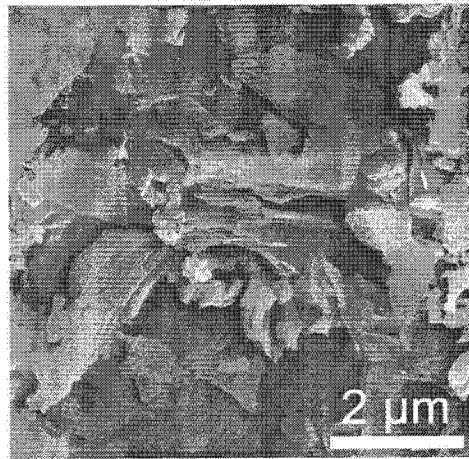


图 7

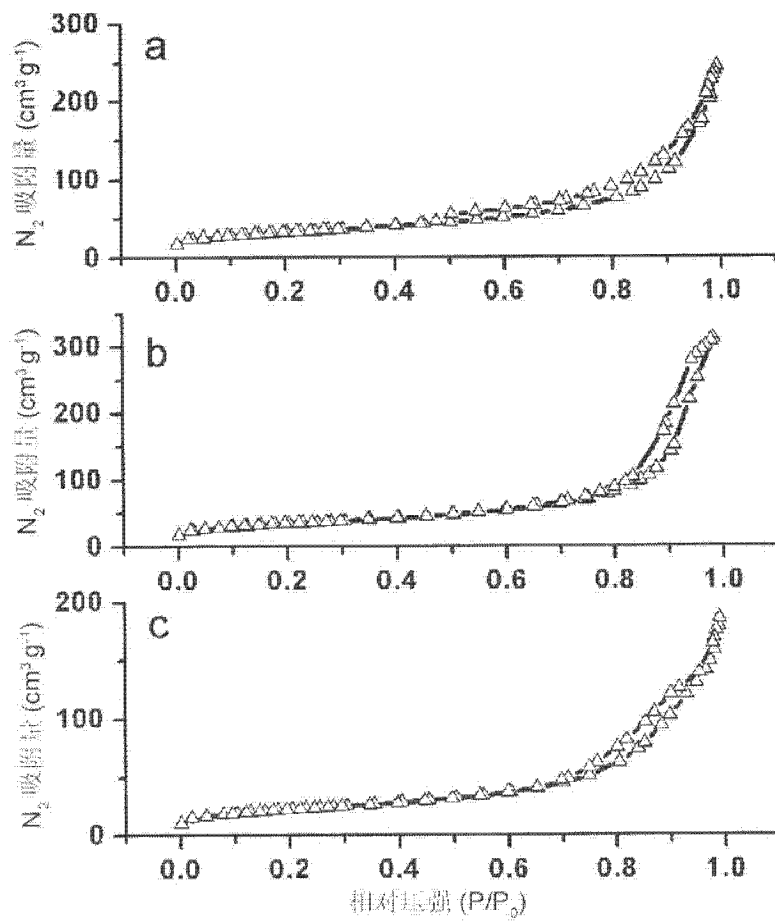


图 8

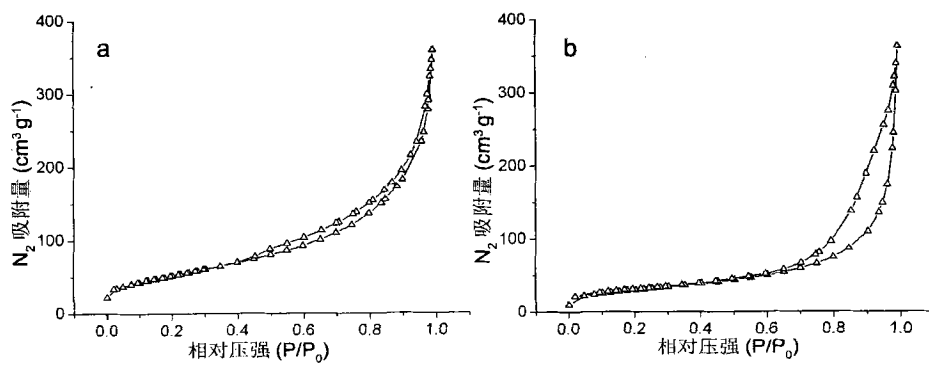


图 9

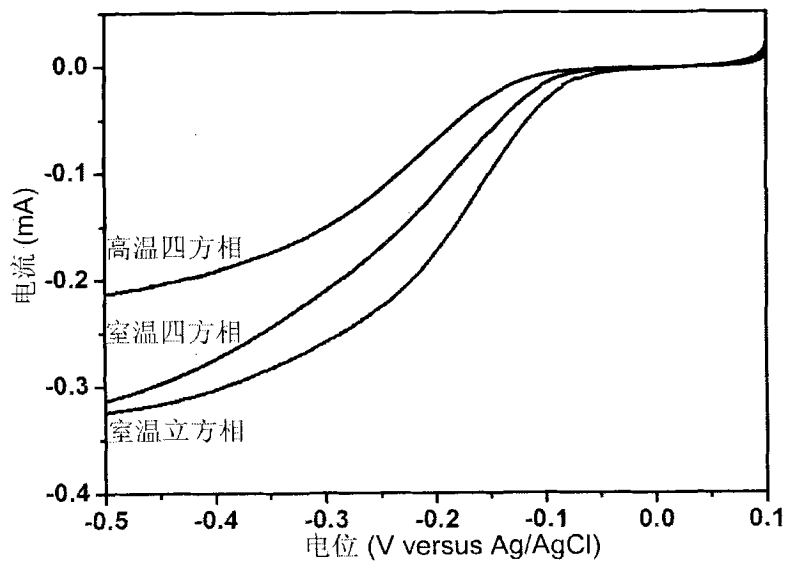


图 10

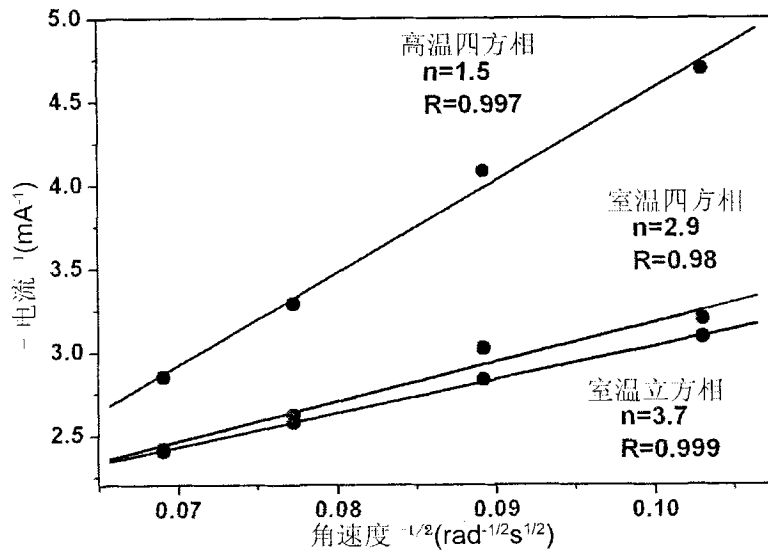


图 11

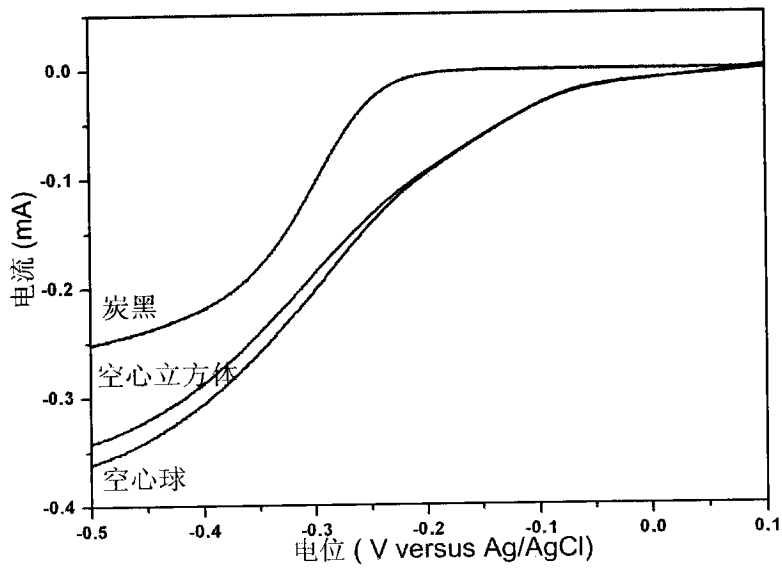


图 12

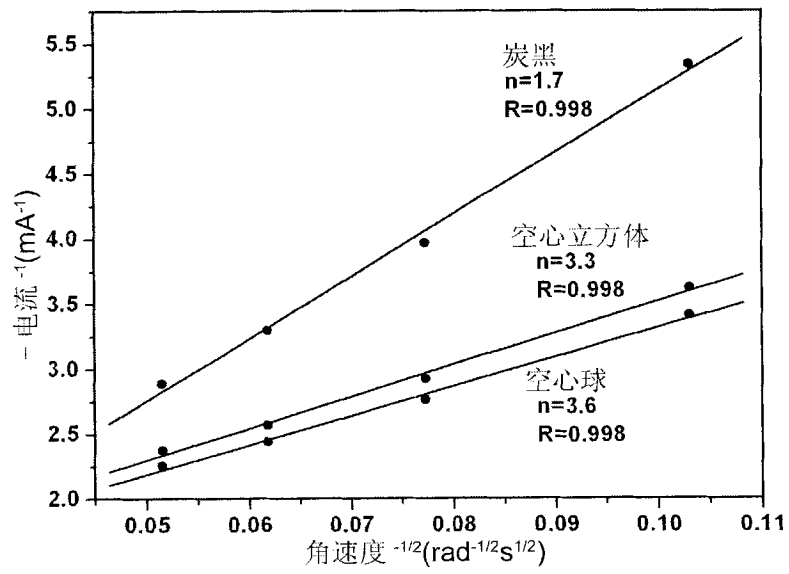


图 13