



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112242528 B

(45) 授权公告日 2021.09.28

(21) 申请号 202011017801.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2020.09.24

H01M 4/88 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/90 (2006.01)

申请公布号 CN 112242528 A

H01M 12/06 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.01.19

审查员 焦玉娜

(73) 专利权人 江苏理工学院

地址 213001 江苏省常州市中吴大道1801号

(72) 发明人 贾海浪 顾磊 赵姣 彭智杰

孙选龙 包政律 龚炳泉 李珊珊
关明云(74) 专利代理机构 常州佰业腾飞专利代理事务
所(普通合伙) 32231

代理人 马晓敏

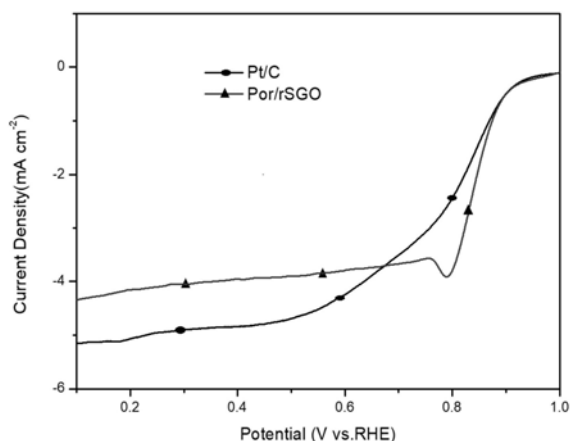
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法与
应用

(57) 摘要

本发明公开了一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法与应用。包括：S1硫化石墨烯的合成；S2烷基支链修饰的硫化石墨烯的合成；S3金属卟啉的合成；S4功能化石墨烯ORR催化剂的合成。应用：将功能化石墨烯ORR催化剂用于金属-空气电池和染料电池中阴极氧还原反应。本发明制备的功能化石墨烯ORR催化剂导电性好、起始电位较高，有效降低了氧还原的过电位，催化性能可以和商业化Pt/C相媲美，使用该催化剂组装液体电解质锌-空气电池，电池的开路电压、最大功率密度和恒流放电时间优于商业化Pt/C；本发明的制备方法简单，制备成本低，可重复性较好，对开发新型电化学催化剂及能源转换和储存器件具有重要的理论和实际意义。



1. 一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:

S1、硫化石墨烯的合成:

在惰性气氛下,将氧化石墨烯和劳森试剂溶于有机溶剂中并加热搅拌,然后冷却,除去有机溶剂和劳森试剂,干燥,得到硫化石墨烯;

S2、烷基支链修饰的硫化石墨烯的合成:

将硫化石墨烯溶解于第一溶剂中并超声处理,然后加入无机碱并搅拌反应,反应后加入烷基卤化物加热反应,反应后冷却,除去第一溶剂,洗涤,离心,干燥,得到烷基支链修饰的硫化石墨烯;

S3、金属卟啉的合成:

将卟啉化合物和金属盐溶解于第二溶剂中并加热回流反应,反应后冷却,除去第二溶剂,然后洗涤,离心,干燥,得到金属卟啉;

S4、功能化石墨烯ORR催化剂的合成:

(1) 将烷基支链修饰的硫化石墨烯和金属卟啉分散于第三溶剂中,然后加入碱液并加热回流反应,反应后冷却,除去第三溶剂,然后洗涤,离心,干燥,得到预产物;

(2) 在惰性气氛下,将所得预产物升温煅烧,然后冷却,得到功能化石墨烯ORR催化剂。

2. 根据权利要求1所述的一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法,其特征在于,S1、硫化石墨烯的合成:在惰性气氛下,将氧化石墨烯和劳森试剂溶于有机溶剂中,然后在100-120℃下搅拌4-6小时,搅拌后冷却至室温,然后倒去有机溶剂,再使用二氯甲烷、甲醇或甲苯中的任一种洗涤,洗涤后离心除去劳森试剂,接着干燥,即得到硫化石墨烯。

3. 根据权利要求2所述的一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法,其特征在于,S1、硫化石墨烯的合成:中所述有机溶剂为丙酮、四氢呋喃、甲苯中的任一种;所述氧化石墨烯与所述劳森试剂的质量比为1:(5-20);所述氧化石墨烯与所述有机溶剂的质量体积比为3-6mg/mL。

4. 根据权利要求1所述的一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法,其特征在于,S2、烷基支链修饰的硫化石墨烯的合成:将硫化石墨烯溶解于第一溶剂中并超声处理10-40分钟,然后加入无机碱在室温下搅拌反应1-3小时,反应后加入烷基卤化物,在60-100℃下搅拌反应8-12小时,反应后冷却至室温,减压旋蒸除去第一溶剂,洗涤,离心,干燥,得到烷基支链修饰的硫化石墨烯。

5. 根据权利要求4所述的一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法,其特征在于,S2、烷基支链修饰的硫化石墨烯的合成:中所述第一溶剂为丙酮、四氢呋喃或甲苯中的任一种;所述无机碱为碳酸钠、碳酸钾、磷酸钾或氢氧化钾中的任一种;所述烷基卤化物为1-溴辛烷、1-氯辛烷、1-溴己烷、3-溴己烷或1-溴-2,2-二甲基丙烷中的任一种;所述洗涤用试剂为去离子水、甲醇或乙醇中的任一种;所述硫化石墨烯与所述第一溶剂的质量体积比为1-3mg/mL;所述硫化石墨烯与所述无机碱的质量比为1:(5-15);所述烷基卤化物与所述第一溶剂的体积比为(1-3):(50-100)。

6. 根据权利要求1所述的一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法,其特征在于,S3、金属卟啉的合成:中所述卟啉化合物为5,10,15,20-四(4-氨基苯基)卟啉、4-(10,15,20-三苯基卟啉-5-基)苯胺或5,15-二(4-苯基)-10,20-二苯胺基卟啉中的任一种;所述金属盐为六水合硝酸钴、六水合氯化钴、六水合氯化铁、四水醋酸铁或四水合氯化锰中的任一种;所述

第二溶剂为丙酮、甲醇、甲苯或乙醚中的任一种；所述洗涤用试剂为二氯甲烷、甲醇或甲苯中的任一种；所述加热温度为80-120℃，反应时间为4-6小时；所述卟啉化合物与所述金属盐的质量比为(90-120):(50-80)；所述金属盐与所述第二溶剂的质量体积比为1.25-4mg/mL。

7. 根据权利要求1所述的一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法，其特征在于，S4、功能化石墨烯ORR催化剂的合成：步骤(1)中所述烷基支链修饰的硫化石墨烯与所述金属卟啉的质量比为1:(1-1.5)；所述第三溶剂为四氢呋喃、甲苯或N,N-二甲基甲酰胺中的任一种；所述碱液为氨水；所述烷基支链修饰的硫化石墨烯与所述第三溶剂的质量体积比为1-2mg/mL；所述碱液与所述第三溶剂的体积比为(1-1.5):(2.5-3)；所述加热温度为60-100℃，反应时间为4-5小时；所述洗涤用试剂为四氢呋喃、去离子水、甲醇或乙醇中的任一种。

8. 根据权利要求1所述的一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法，其特征在于，S4、功能化石墨烯ORR催化剂的合成：步骤(2)中所述升温的速率为3-10℃/分钟，升温至600-900℃，升温完成后保持2-4小时。

9. 一种功能化石墨烯ORR催化剂的应用，其特征在于，将权利要求1-8任一项所述的制备方法制得的功能化石墨烯ORR催化剂用于金属-空气电池和燃料电池中阴极氧还原反应。

一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及新能源材料技术以及电化学催化领域,具体涉及一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法与应用。

背景技术

[0002] 当前化石能源日趋紧缺,新能源的开发迫在眉睫,而燃料电池因其具有能量转化效率高,环境污染小,可靠性强等优点被认为是21世纪最具有发展前景的发电装置。催化剂具有提高化学反应速率的作用,但其材料的选择抑制了燃料电池的发展,迄今为止,催化剂的材料仍是以铂为主,由于铂的价格昂贵,资源匮乏,提高了燃料电池的成本,最终限制了燃料电池的广泛应用。因此,降低贵金属在催化剂中的用量,寻求廉价催化剂,提高电极催化性能成为燃料电池领域的主要的研究方向。以碳为载体的催化剂解决了燃料电池的成本问题的同时,也在一定程度上提高了催化活性。为了进一步提高催化剂的催化活性、稳定性和寿命,寻求一种导电能力、比表面积和抗腐蚀性能都优于碳的新材料成为了科研工作者重要的研究方向。

[0003] 石墨烯是一种新型单层碳原子材料,具有大的比表面积、良好的导热导电性能、优异的力学性能和生物相容性,在材料学、物理学和化学等领域具有广阔的应用前景。将非金属杂原子掺杂到石墨烯中合成石墨烯基电催化剂,另外,通过非贵金属与杂原子掺杂协同作用也可以促进相互间的电子转移,从而提高其电化学活性。因此寻找新型的载体材料和制备方法设计合成高效、稳定、低成本的电催化剂应用于电化学催化反应已成为了一种趋势。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法,该催化剂的制备方法简单,成本低,催化性能优异,将其用于组装液体电解质锌-空气电池,电池的开路电压、最大功率密度和恒流放电时间优于商业化Pt/C催化剂。

[0005] 本发明是通过如下技术方案实现的:

[0006] 一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0007] S1、硫化石墨烯的合成:

[0008] 在惰性气氛下,将氧化石墨烯和劳森试剂溶于有机溶剂中并加热搅拌,然后冷却,除去有机溶剂和劳森试剂,干燥,得到硫化石墨烯;

[0009] S2、烷基支链修饰的硫化石墨烯的合成:

[0010] 将硫化石墨烯溶解于第一溶剂中并超声处理,然后加入无机碱并搅拌反应,反应后加入烷基卤化物加热反应,反应后冷却,除去第一溶剂,洗涤,离心,干燥,得到烷基支链修饰的硫化石墨烯;

[0011] S3、金属卟啉的合成:

[0012] 将卟啉化合物和金属盐溶解于第二溶剂中并加热回流反应,反应后冷却,除去第

二溶剂,然后洗涤,离心,干燥,得到金属卟啉;

[0013] S4、功能化石墨烯ORR催化剂的合成:

[0014] (1) 将烷基支链修饰的硫化石墨烯和金属卟啉分散于第三溶剂中,然后加入碱液并加热回流反应,反应后冷却,除去第三溶剂,然后洗涤,离心,干燥,得到预产物;

[0015] (2) 在惰性气氛下,将所得预产物升温煅烧,然后冷却,得到功能化石墨烯ORR催化剂。

[0016] 本发明的制备方法先用硫化试剂对氧化石墨烯进行硫化作用,然后再引入烷基支链对硫化石墨烯进行表面功能化改进,接着再用金属卟啉进行化学修饰,制备出一种高效的ORR电催化剂。所述的ORR电催化剂具有优异的催化性能,可以与商业Pt/C催化剂相媲美。在0.1M KOH溶液中的半波电位为847mV,而相同条件下商业Pt/C催化剂的半波电位为802mV,有效降低了氧还原反应的过电位,其ORR过程符合4电子催化机理。使用本发明的催化剂组装液体电解质锌-空气电池,电池的开路电压为1.46V,最大功率密度为55.7mW cm⁻²,在5mA cm⁻²电流密度下恒流放电时间持续1400分钟,相同条件下商业Pt/C的开路电压为1.43V,最大功率密度为53.8mW cm⁻²,在5mA cm⁻²电流密度下恒流放电时间仅持续500分钟。该电催化剂的制备方法简单,成本低廉,催化性能优异,可重复性较好。

[0017] 进一步,S1、硫化石墨烯的合成:在惰性气氛下,将氧化石墨烯和劳森试剂溶于有机溶剂中,然后在100-120℃下搅拌4-6小时,搅拌后冷却至室温,然后倒去有机溶剂,再使用二氯甲烷、甲醇或甲苯中的任一种洗涤,洗涤后离心除去劳森试剂,接着干燥,即得到硫化石墨烯。

[0018] 进一步,S1、硫化石墨烯的合成:中所述有机溶剂为丙酮、四氢呋喃、甲苯中的任一种;所述氧化石墨烯与所述劳森试剂的质量比为1:(5-20);氧化石墨烯与有机溶剂的质量体积比为3-6mg/mL。

[0019] 进一步,S2、烷基支链修饰的硫化石墨烯的合成:将硫化石墨烯溶解于第一溶剂中并超声处理10-40分钟,然后加入无机碱在室温下搅拌反应1-3小时,反应后加入烷基卤化物,在60-100℃下搅拌反应8-12小时,反应后冷却至室温,减压旋蒸除去第一溶剂,洗涤,离心,干燥,得到烷基支链修饰的硫化石墨烯。

[0020] 进一步,S2、烷基支链修饰的硫化石墨烯的合成:中所述第一溶剂为丙酮、四氢呋喃或甲苯中的任一种;所述无机碱为碳酸钠、碳酸钾、磷酸钾或氢氧化钾中的任一种;所述烷基卤化物为1-溴辛烷、1-氯辛烷、1-溴己烷、3-溴己烷或1-溴-2,2-二甲基丙烷中的任一种;所述洗涤用试剂为去离子水、甲醇或乙醇中的任一种;所述硫化石墨烯与所述第一溶剂的质量体积比为1-3mg/mL;所述硫化石墨烯与所述无机碱的质量比为1:(5-15);所述烷基卤化物与所述第一溶剂的体积比为(1-3):(50-100)。

[0021] 进一步,S3、金属卟啉的合成:中所述卟啉化合物为5,10,15,20-四(4-氨基苯基)卟啉、4-(10,15,20-三苯基卟啉-5-基)苯胺或5,15-二(4-苯基)-10,20-二苯胺基卟啉中的任一种;所述金属盐为六水合硝酸钴、六水合氯化钴、六水合氯化铁、四水醋酸铁或四水合氯化锰中的任一种;所述第二溶剂为丙酮、甲醇、甲苯或乙醚中的任一种;所述洗涤用试剂为二氯甲烷、甲醇或甲苯中的任一种;所述加热温度为80-120℃,反应时间为4-6小时;所述卟啉化合物与所述金属盐的质量比为(90-120):(50-80);所述金属盐与所述第二溶剂的质量体积比为1.25-4mg/mL。

[0022] 进一步, S4、功能化石墨烯ORR催化剂的合成: 步骤(1)中所述烷基支链修饰的硫化石墨烯与所述金属卟啉的质量比为1:(1-1.5); 所述第三溶剂为四氢呋喃、甲苯或N,N-二甲基甲酰胺中的任一种; 所述碱液为氨水; 所述烷基支链修饰的硫化石墨烯与所述第三溶剂的质量体积比为1-2mg/mL; 所述碱液与所述第三溶剂的体积比为(1-1.5):(2.5-3); 所述加热温度为60-100℃, 反应时间为4-5小时; 洗涤用试剂为四氢呋喃、去离子水、甲醇或乙醇中的任一种。

[0023] 进一步, S4、功能化石墨烯ORR催化剂的合成: 步骤(2)中所述升温的速率为3-10℃/分钟, 升温至600-900℃, 升温完成后保持2-4小时。

[0024] 一种功能化石墨烯ORR催化剂的应用, 将上述的制备方法制得的功能化石墨烯ORR催化剂用于金属-空气电池和染料电池中阴极氧还原反应。

[0025] 本发明的有益效果:

[0026] (1) 本发明制备的功能化石墨烯ORR催化剂具有很好的导电性和较高的起始电位, 有效降低了氧还原的过电位, 催化性能可以和商业化Pt/C相媲美, 其ORR过程符合4电子催化机理; 使用该催化剂组装液体电解质锌-空气电池, 电池的开路电压、最大功率密度和恒流放电时间优于商业化Pt/C催化剂;

[0027] (2) 本发明通过使用硫化试剂对氧化石墨烯进行硫化作用, 顺利引入了硫原子, 引入烷基支链对硫化石墨烯进行表面功能化改进, 减少催化剂的聚集效应, 为了进一步提高材料的电催化性能, 又进一步用金属卟啉对其表面进行修饰, 从而使金属M-N₄活性位点和烷基支链共同修饰还原硫化石墨烯, 协同作用显著提高其催化性能;

[0028] (3) 本发明的催化剂制备方法简单, 价格低廉, 可重复性较好, 对开发新型电催化催化剂及能源转换和储存器件具有重要的理论和实际意义。

附图说明

[0029] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案, 下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍, 显而易见地, 下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例, 对于本领域的普通技术人员来讲, 在不付出创造性劳动的前提下, 还可以根据这些附图获得其他附图。

[0030] 图1为本发明实施例1制备的功能化石墨烯ORR催化剂(Por/rSGO)和商业Pt/C催化剂(型号P822267)两种电催化剂的氧还原线性伏安曲线(ORR-LSV);

[0031] 图2为本发明实施例1制备的功能化石墨烯ORR催化剂(Por/rSGO)在不同转速下的氧还原线性伏安曲线(ORR-LSV);

[0032] 图3为本发明实施例1制备的功能化石墨烯ORR催化剂(Por/rSGO)在旋转环盘-圆盘测试得到的转移电子数;

[0033] 图4为本发明实施例1制备的功能化石墨烯ORR催化剂(Por/rSGO)和商业Pt/C催化剂组装锌-空气电池的极化曲线和功率密度;

[0034] 图5为本发明实施例1制备的功能化石墨烯ORR催化剂(Por/rSGO)和商业Pt/C催化剂组装锌-空气电池在5mA cm⁻²下恒流放电曲线图。

具体实施方式

[0035] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。以下对至少一个示例性实施例的描述实际上仅仅是说明性的,决不作为对本发明及其应用或使用的任何限制。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0036] 实施例1

[0037] 一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0038] S1、硫化石墨烯的合成:

[0039] 在惰性气体保护下,将0.3g的氧化石墨烯和1.5g的劳森试剂溶于60.0mL的甲苯中,然后在120℃下搅拌5小时,搅拌后冷却至室温,然后倒去甲苯,然后再使用甲醇洗涤,洗涤后离心除去劳森试剂,接着干燥,即得到0.20g的硫化石墨烯(为黑色粉末状);

[0040] S2、烷基支链修饰的硫化石墨烯的合成:

[0041] 将140mg的硫化石墨烯溶解于50mL的四氢呋喃中并超声处理30分钟,然后加入0.6g的碳酸钾并在室温下搅拌反应1小时,反应后加入1mL的1-溴辛烷,在80℃下搅拌反应12小时,反应完成后冷却至室温,然后减压旋蒸除去四氢呋喃,用去离子水洗涤,离心,干燥,得到0.1g烷基支链修饰的硫化石墨烯;

[0042] S3、金属卟啉的合成:

[0043] 将100mg的5,10,15,20-四(4-氨基苯基)卟啉和70mg的六水合氯化钴溶解于30mL的甲醇中,并在80℃下回流5小时,反应后冷却至室温,减压旋蒸除去甲醇,用二氯甲烷洗涤,离心,干燥,得到0.14g的钴卟啉;

[0044] S4、功能化石墨烯ORR催化剂的合成:

[0045] (1) 将80mg烷基支链修饰的硫化石墨烯和100mg钴卟啉分散于50mL的四氢呋喃中,然后加入20mL的氨水,在80℃下回流搅拌反应5小时,反应后冷却至室温,减压旋蒸除去四氢呋喃,然后用甲醇洗涤,离心,干燥,得到预产物;

[0046] (2) 在惰性气体保护下,将所得预产物放在石英舟中,置于管式炉内,并以10℃/分钟的升温速率,升温至900℃,升温完成后在900℃下煅烧2小时,然后自然冷却至室温,得到60mg的功能化石墨烯ORR催化剂(Por/rSGO)。

[0047] 实施例2

[0048] 一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0049] S1、硫化石墨烯的合成:

[0050] 在惰性气体保护下,将0.3g的氧化石墨烯和3.0g的劳森试剂溶于100.0mL的丙酮中,然后在110℃下搅拌4小时,搅拌后冷却至室温,然后倒去丙酮,然后再使用二氯甲烷洗涤,洗涤后离心除去劳森试剂,接着干燥,即得到0.23g的硫化石墨烯(为黑色粉末状);

[0051] S2、烷基支链修饰的硫化石墨烯的合成:

[0052] 将140mg的硫化石墨烯溶解于100mL的甲苯中并超声处理15分钟,然后加入1.0g的碳酸钠并在室温下搅拌反应2小时,反应后加入2mL的1-氯辛烷,在60℃下搅拌反应10小时,反应完成后冷却至室温,然后减压旋蒸除去甲苯,用乙醇洗涤,离心,干燥,得到0.12g烷基支链修饰的硫化石墨烯;

[0053] S3、金属卟啉的合成：

[0054] 将120mg的4-(10,15,20-三苯基卟啉-5-基)苯胺和80mg的六水合氯化铁溶解于30mL的丙酮中,并在120℃下回流4小时,反应后冷却至室温,减压旋蒸除去丙酮,用甲苯洗涤,离心,干燥,得到0.17g的铁卟啉；

[0055] S4、功能化石墨烯ORR催化剂的合成：

[0056] (1) 将100mg烷基支链修饰的硫化石墨烯和100mg铁卟啉分散于60mL的N,N-二甲基甲酰胺中,然后加入20mL的氨水,在60℃下回流搅拌反应4小时,反应后冷却至室温,减压旋蒸除去N,N-二甲基甲酰胺,然后用四氢呋喃洗涤,离心,干燥,得到预产物；

[0057] (2) 在惰性气体保护下,将所得预产物放在石英舟中,置于管式炉内,并以5℃/分钟的升温速率,升温至800℃,升温完成后在800℃下煅烧3小时,然后自然冷却至室温,得到80mg的功能化石墨烯ORR催化剂。

[0058] 实施例3

[0059] 一种功能化石墨烯ORR催化剂的制备方法,包括如下步骤：

[0060] S1、硫化石墨烯的合成：

[0061] 在惰性气体保护下,将0.3g的氧化石墨烯和6.0g的劳森试剂溶于100.0mL的四氢呋喃中,然后在100℃下搅拌6小时,搅拌后冷却至室温,然后倒去四氢呋喃,然后再使用甲苯洗涤,洗涤后离心除去劳森试剂,接着干燥,即得到0.25g的硫化石墨烯(为黑色粉末状)；

[0062] S2、烷基支链修饰的硫化石墨烯的合成：

[0063] 将140mg的硫化石墨烯溶解于80mL的丙酮中并超声处理40分钟,然后加入1.0g的磷酸钾并在室温下搅拌反应3小时,反应后加入2.5mL的1-溴己烷,在100℃下搅拌反应8小时,反应完成后冷却至室温,然后减压旋蒸除去丙酮,用甲醇洗涤,离心,干燥,得到0.13g烷基支链修饰的硫化石墨烯；

[0064] S3、金属卟啉的合成：

[0065] 将100mg的5,15-二(4-苯基)-10,20-二苯胺基卟啉和80mg的四水合氯化锰溶解于40mL的乙醚中,并在120℃下回流4小时,反应后冷却至室温,减压旋蒸除去乙醚,用二氯甲烷洗涤,离心,干燥,得到0.16g的锰卟啉；

[0066] S4、功能化石墨烯ORR催化剂的合成：

[0067] (1) 将60mg烷基支链修饰的硫化石墨烯和60mg锰卟啉分散于60mL的甲苯中,然后加入25mL的氨水,在100℃下回流搅拌反应4小时,反应后冷却至室温,减压旋蒸除去甲苯,然后用去离子水洗涤,离心,干燥,得到预产物；

[0068] (2) 在惰性气体保护下,将所得预产物放在石英舟中,置于管式炉内,并以3℃/分钟的升温速率,升温至600℃,升温完成后在600℃下煅烧4小时,然后自然冷却至室温,得到50mg的功能化石墨烯ORR催化剂。

[0069] 实施例4

[0070] 分别取1.0mg上述实施例1制备的功能化石墨烯ORR催化剂(Por/rSGO)和商业Pt/C催化剂(型号P822267)两种电催化剂,然后分散于200微升乙醇以及9.8微升NaFion溶液中,超声混匀后,取20微升浆液涂于旋转圆盘电极上,待其完全干燥后在电化学工作站上测定其氧还原线性伏安曲线(ORR-LSV)。ORR-LSV曲线的测定以饱和Ag/AgCl电极为参比电极,Pt电极为对电极,扫速为10mV/s,电解液为0.1M KOH溶液。ORR催化性能测试前需进行O₂饱和

处理(即测试之前以50ml/min的流量通入氧气,使溶液中气体达到饱和)。测试得到的ORR-LSV曲线如图1所示,可以清楚地看到在0.1M KOH溶液中的功能化石墨烯ORR催化剂的半波电位为847mV,而相同条件下商业Pt/C催化剂的半波电位为802mV,正移了45mV,有效降低了氧还原反应的过电位,性能明显超过了Pt/C催化剂。

[0071] 随后又测试了实施例1制备的功能化石墨烯ORR催化剂(Por/rSGO)在1600,1200,900,600,400不同转速下的氧还原线性伏安曲线ORR-LSV,如图2所示,通过K-L方程计算得到此电催化剂符合4电子转移机理。然后用旋转环盘电极测试得到的电子转移数,如图3所示,很明显结果与图2测试得到的结果是一致的,也进一步验证了功能化石墨烯ORR催化剂是一种符合4电子转移机理的性能优异的电催化剂。

[0072] 使用该催化剂(Por/rSGO)组装液体电解质锌-空气电池,组装完成后测试电池的开路电压为1.46V,在电化学工作站上测定其极化曲线,如图4所示,得到最大功率密度为 55.7mW cm^{-2} ,在 5mA cm^{-2} 电流密度下测试其恒流放电时间,如图5所示,得到恒流放电时间为1400分钟;而相同条件下商业Pt/C催化剂组装的电池的开路电压为1.43V,最大功率密度为 53.8mWcm^{-2} ,在 5mA cm^{-2} 电流密度下恒流放电时间仅持续500分钟。串联三个使用该催化剂组装的液体电解质锌-空气电池,可为二极管供电。本发明的这种氧还原反应(ORR)过程符合4电子催化机理的性能优异的电催化剂制备方法简单,成本低廉,催化性能优异,可重复性较好,对于开发新型电催化剂及能源转换和储存器件具有很好的理论和实际意义。

[0073] 上述为本发明的较佳实施例仅用于解释本发明,并不用于限定本发明。凡由本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之内。

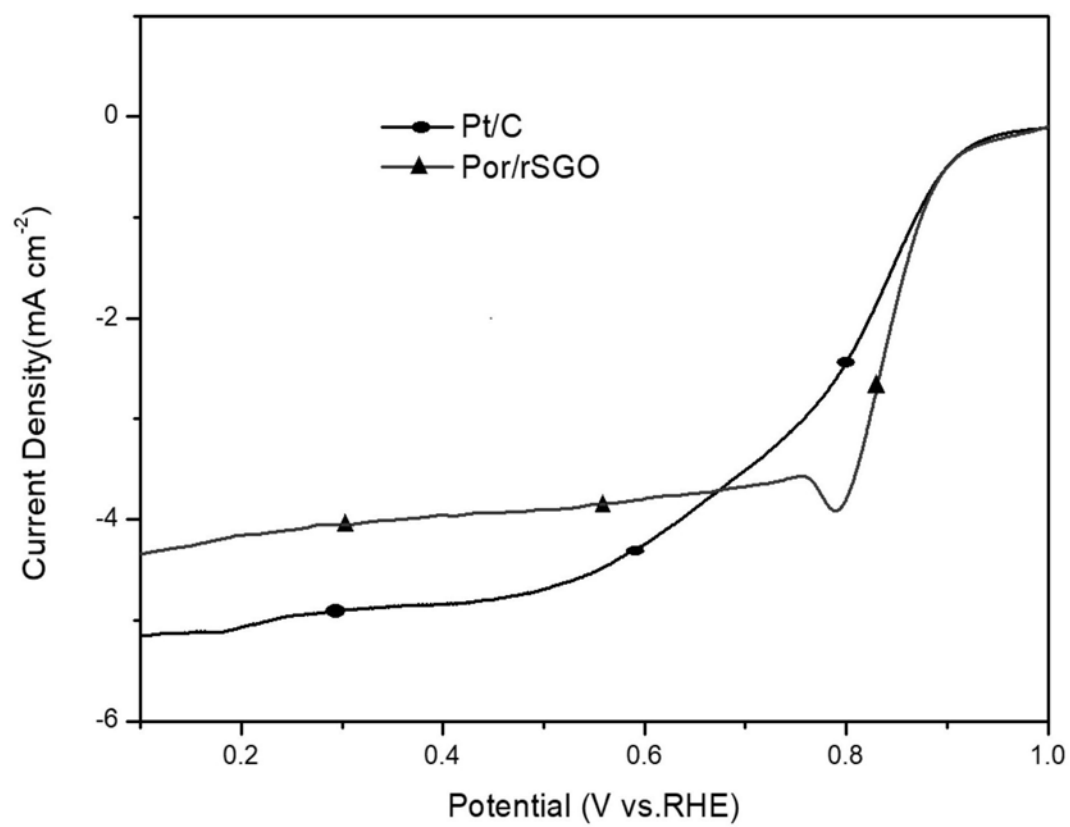


图1

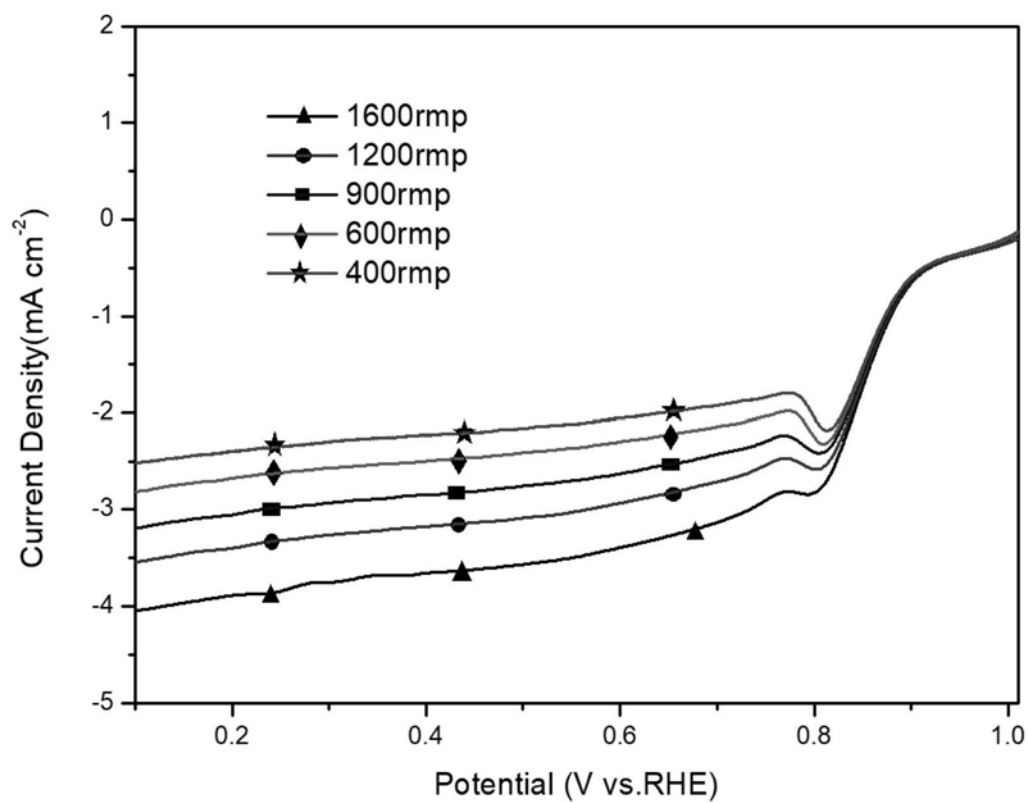


图2

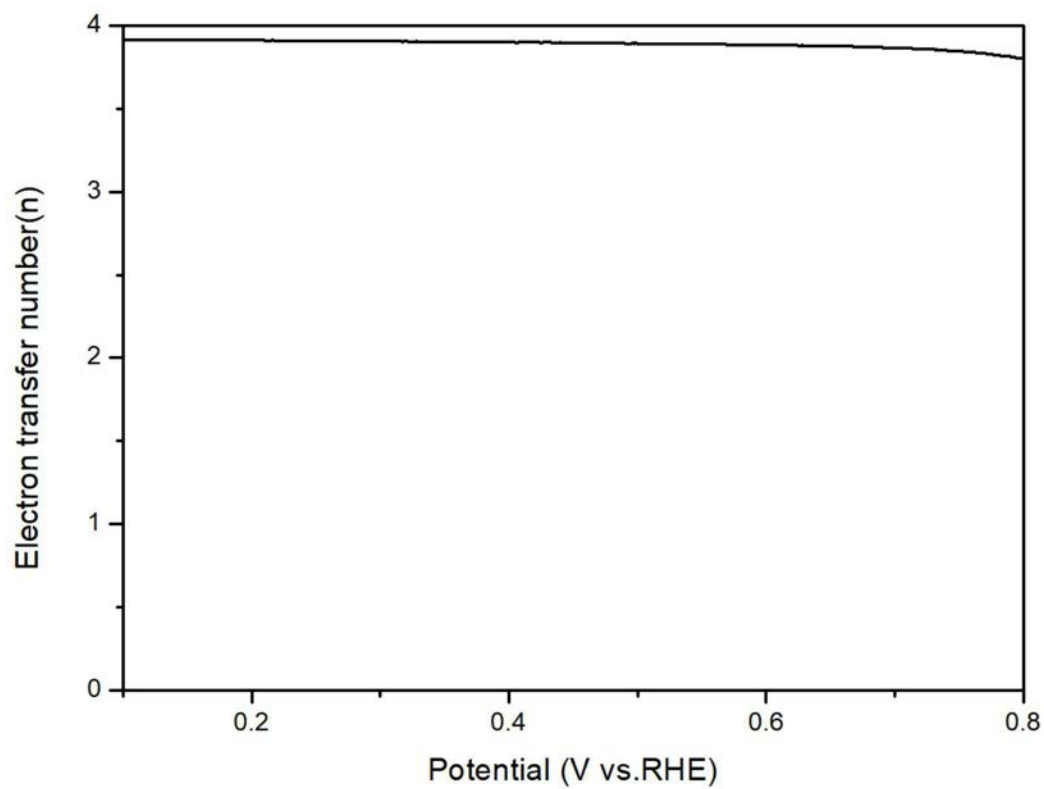


图3

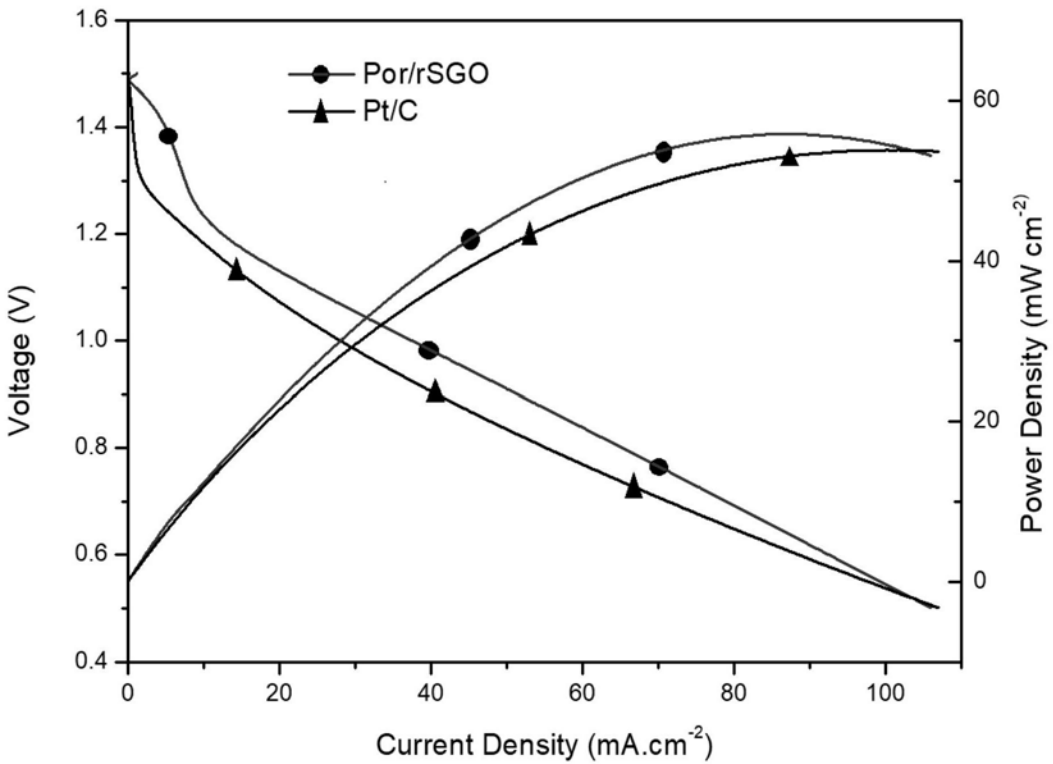


图4

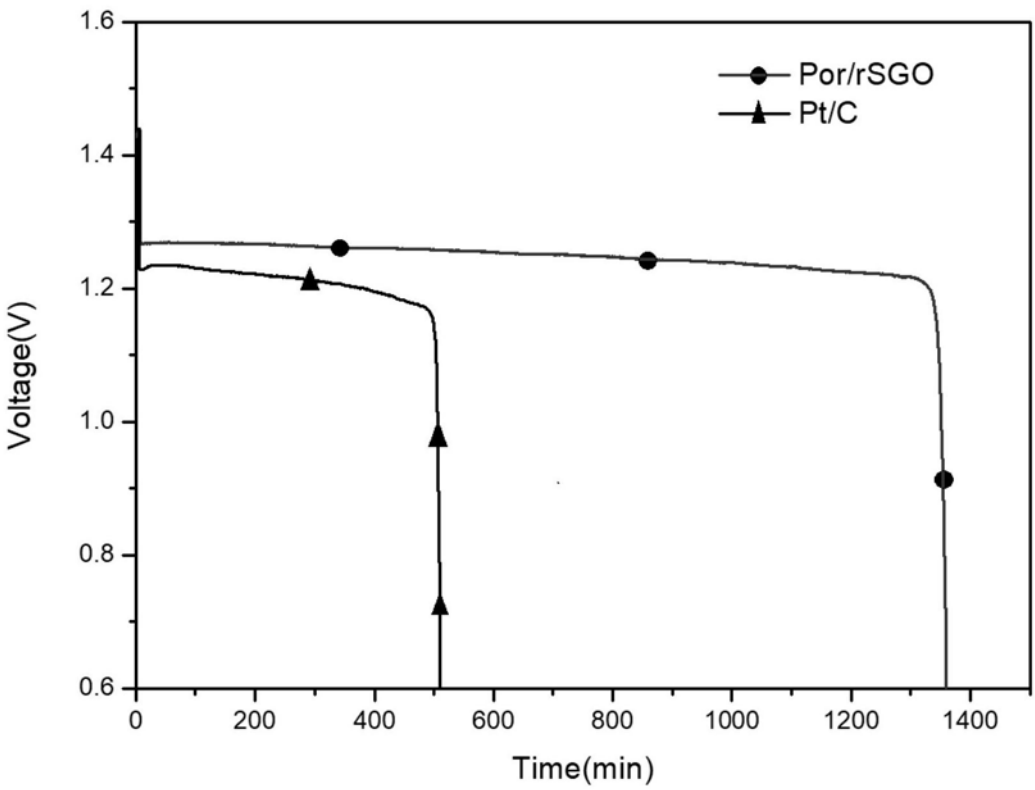


图5