



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108232204 A

(43)申请公布日 2018.06.29

(21)申请号 201611133319.7

(22)申请日 2016.12.10

(71)申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山
路457号

(72)发明人 孙公权 夏章讯 王素力

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

G01N 27/30(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种硅基有序化电极及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供一种硅基有序化电极及其制备方法和应用,所述硅基有序化电极,以气体扩散层或电解质膜为基底,所述电极微观上为基底表面附着有具有平行排列的硅基纳米线阵列结构,硅基纳米线垂直垂直附着于基底表面,所述纳米线表面依次生长或附着有导电碳层、金属纳米粒子层和聚离子层;所述纳米线长度为1-100 μm;直径为0.02-4微米;所述纳米线阵列的密度为每平方米 4×10^4 - 1×10^8 个纳米线。与现有技术相比,本发明具有结构有序可控、贵金属催化活性高、贵金属利用率高、传质性能好、实用性强等优点。

1. 一种硅基有序化电极,其特征在于:以气体扩散层或电解质膜为基底,所述电极微观上为基底表面附着有具有平行排列的硅基纳米线阵列结构,硅基纳米线垂直垂直附着于基底表面,所述纳米线表面依次生长或附着有导电碳层、金属纳米粒子层和聚离子层;所述纳米线长度为1-100 μm ;直径为0.02-4微米;所述纳米线阵列的密度为每平方毫米 4×10^4 - 1×10^8 个纳米线。

2. 如权利要求1所述硅基有序化电极,其特征在于:所述硅基纳米线为单晶硅、多晶硅、碳化硅、二氧化硅中一种的纳米线。

3. 如权利要求1所述硅基有序化电极,其特征在于:所述导电碳层的厚度为1-20nm;金属纳米粒子的载量为0.001-0.5mg/cm²,金属纳米粒子的粒径为0.5-20nm,聚离子的载量为0.0002-0.1mg/cm²。

4. 如权利要求1所述硅基有序化电极,其特征在于:所述导电碳层中的碳材料为石墨碳、无定型碳、石墨烯、导电聚合物中的一种;所述金属纳米粒子为铂、铂钯、铂钴、铂镍、铂铁、铂银中的一种;所述聚离子层中的聚离子为全氟磺酸聚离子。

5. 一种权利要求1-4任一所述硅基有序化电极的制备方法,其特征在于:包括以下步骤,

(1) 载有硬模板小球的硅片的制备:取经过前处理的厚度为1-100 μm 的硅基材料,将直径为100nm至5 μm 的硬模板小球分散液均匀单层分散于所述硅片上,采用硬模板去除剂对所述硬模板小球进行化学腐蚀,至小球直径缩小至原来的5%-90%,得载有硬模板小球的硅基材料;

(2) 硅基纳米线阵列的制备:于步骤(1)所得载有硬模板小球的表面采用物理溅射的方法溅射一层金属银,随后通过超声分散的方法去除硅片上的硬模板小球,并将其置于氯化铁溶液中,通过银的催化机制除去由银覆盖的基底层,得硅基纳米线阵列;

(3) 导电修饰层的制备:通过化学气相沉积或电化学聚合的方法于步骤(2)所得硅基纳米线表面沉积导电层,得修饰有导电层的硅基纳米线阵列;

(4) 有序化电极的制备:通过磁控溅射的方法于步骤(3)所得硅基纳米线导电层表面溅射铂或铂合金纳米粒子后将其置于聚离子溶液中实现聚离子层的制备,转印到基底上,洗涤干燥得有序化电极。

6. 如权利要求5所述硅基有序化电极的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述硅基材料为单晶硅、多晶硅、碳化硅、二氧化硅中的一种;所述硅基材料的前处理步骤为洗净后用丙酮浸泡12小时以上。

7. 如权利要求5所述硅基有序化电极的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述硬模板小球为硅球或聚苯乙烯小球,所述硬模板小球分散液的质量浓度为0.1-1%;所述硬模板去除剂为质量浓度0.1-2M氢氟酸,化学腐蚀时间为10-100min。

8. 如权利要求5所述硅基有序化电极的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述氯化铁溶液的浓度为0.1-2M,浸渍时间为1-24h;

步骤(3)所述化学气相沉积为以甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烯、苯、一氧化碳、二氧化碳中的一种为碳源,在300-1000摄氏度、流速为10-100mL/min条件下,沉积10-200min;

所述电化学聚合方法为以步骤(2)所得硅基纳米线阵列为工作电极,导电聚合物单体水溶液为化学聚合溶液,在相对氢标准电极0.8-1.2V电位条件下,反应10-200s;所述导电

聚合物单体为吡咯、苯胺、噻吩中的一种,浓度为0.05-2M。

9. 如权利要求5所述硅基有序化电极的制备方法,其特征在于:步骤(4)所述铂合金为铂钯、铂钴、铂铁、铂镍、铂银中的一种;所述聚离子溶液为全氟磺酸聚离子的异丙醇或水溶液,所述聚离子溶液的质量浓度为0.5-5%;所述金属纳米粒子的载量为 $0.001-0.5\text{mg}/\text{cm}^2$;所述聚离子的载量为 $0.0002-0.1\text{mg}/\text{cm}^2$;步骤(4)所述磁控溅射的条件为采用铂及其合金靶材铂钯、铂钴、铂铁、铂镍、铂银中的一种

10. 一种权利要求1-5任一所述硅基有序化电极的应用,其特征在于:所述硅基有序化电极为质子交换膜燃料电池、或金属空气电池、或电化学传感器中的多孔电极。

一种硅基有序化电极及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型多级有序的复合纳米材料及其结构,具体的说这种材料具有一种有序纳米线阵列,纳米线表面具有碳层修饰与铂纳米粒子层修饰,最外层具有全氟磺酸聚离子修饰层,其可用于质子交换膜燃料电池、直接液体燃料电池、金属空气电池和超级电容器、电化学传感器等电极中。

[0002] 本发明还涉及上述复合材料的制备方法。

背景技术

[0003] 具有有序纳米结构的电荷传导与电催化功能的复合材料在电子、能源、生物医药等领域具有巨大的应用潜力。电极中适用于电化学环境的导电材料通常为基于碳的各类纳米材料,例如碳纳米管、石墨烯、活性炭等。这类材料具有的一个显著特点为其通常呈现出柔性特征。在燃料电池电极等的应用领域,结构上的有序性以及电荷、物质传导的可控性是研究电极基本过程、阐释电极电化学反应的基本要求。电化学环境中的微观流体存在着与宏观流体截然不同的行为机制,其更为复杂多变的环境特征与传输结构使得对其的深入研究充满了困难与挑战。因此,设计并制备出与理论接近的模型电极结构,并开发出能有效表征电极过程的手段,是研究燃料电池中电化学微流体传质行为本质的关键所在。以质子交换膜燃料电池氧还原反应阴极为例,其电极基本过程依次为氧气分子通过对流、扩散等传递并吸附于铂等催化活性位点表面,通过质子交换膜迁移的氢离子进一步通过聚离子等传输通道迁移至活性位点,在一定电位下与吸附的氧气分子发生质电耦合电化学反应,产物水离开活性位点并沿孔道排出,生成的电子沿导电载体传导并对外做功。包含传输气体、液体、质子、电子的四个通道,是燃料电池电极的基本组成要素,而平行于传质方向的通道则是一种理想的电极结构。

[0004] 具有有序阵列结构的电极被普遍认为是一种研究燃料电池电极过程的理想平台,并可能成为膜电极未来发展的方向之一。为了研究燃料电池的物质传递过程,这种阵列结构还需满足如下条件。首先,构成阵列的材料需要足够的导电性;阵列构成的孔道尺寸及孔隙率可在一定范围内有效调控;阵列表面需要具有质子传导功能的结构;最后,阵列材料表面需要一定密度的催化活性材料。目前可用于燃料电池电极的阵列结构,大多基于碳纳米管或碳纳米纤维等材料。这类材料由于CVD等方法的局限,往往无法实现孔道尺寸及孔隙率一致性以及可控调节,同时由于材料本身的刚性不足,在电极组装过程中其结构容易受到破坏,无法实现模型电极的研究功能。另一方面,目前针对燃料电池电极结构及过程的实时原位研究方法仍较为匮乏,气液物质传递的各项参数难以在线检测,也成为目前电极过程研究的主要障碍。

[0005] 本发明通过模板印刷与化学刻蚀方法制备具有较高机械强度与结构精确可控的硅基阵列结构,并通过气相沉积修饰导电碳层与铂基催化活性粒子,构建具有均一、有序、尺寸精确的模型结构电极。

发明内容

[0006] 本发明将制备一种基于刚性硅基材料的有序阵列模型电极的控制制备,这种电极具有在垂直于电解质膜方向上有序的硅纳米线阵列,阵列表面覆盖导电纳米薄层,薄层表面均匀覆盖金属纳米粒子,其上再覆盖聚离子薄层,可作为燃料电池、金属空气电池、电化学传感器等器件的多孔电极。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用以下具体方案来实现:

[0008] 一种硅基有序化电极,所述电极微观上具有平行排列的硅基纳米线阵列结构,所述纳米线表面依次生长或附着有导电碳层、金属纳米粒子层和聚离子层;所述纳米线长度为1-100 μm ;直径为0.02-4微米;所述纳米线阵列的密度为每平方毫米 4×10^4 - 1×10^8 个纳米线。此电极垂直的阵列结构有利于电荷(包括电子与离子)及气液物质的有效传递,并扩展了电极表面,增大了电极反应面积。

[0009] 所述硅基纳米线为单晶硅、多晶硅、碳化硅、二氧化硅中一种的纳米线。

[0010] 所述导电碳层的厚度为1-20nm;金属纳米粒子的载量为0.001-0.5 mg/cm^2 ,金属纳米粒子的粒径为0.5-20nm,聚离子的载量为0.0002-0.1 mg/cm^2 。

[0011] 所述导电碳层中的碳材料为石墨碳、无定型碳、石墨烯、导电聚合物中的一种;所述金属纳米粒子为铂、铂钯、铂钴、铂镍、铂铁、铂银中的一种;所述聚离子层中的聚离子为全氟磺酸聚离子。

[0012] 所述硅基有序化电极的制备方法,包括以下步骤,

[0013] (1) 载有硬模板小球的硅片的制备:取经过前处理的厚度为1-100 μm 的硅基材料,将直径为100nm至5 μm 的硬模板小球分散液均匀分散于所述硅片上,采用硬模板去除剂浸渍上述硅基薄片,对所述硬模板小球进行化学腐蚀,至小球直径缩小至原来的5%-90%,得载有硬模板小球的硅基材料;

[0014] (2) 硅基纳米线阵列的制备:于步骤(1)所得载有硬模板小球的表面采用物理溅射的方法溅射一层金属银。由于模板小球通过静电吸附的方式组装至基底表面,因此可随后通过超声分散的方法去除硅片上的硬模板小球。将上述除去模板小球的基底薄片置于氯化铁溶液中,由于其对硅基底的氧化性腐蚀作用,可通过银的催化机制除去由银覆盖的基底层,得硅基纳米线阵列;

[0015] (3) 导电修饰层的制备:通过化学气相沉积或电化学聚合的方法于步骤(2)所得硅基纳米线表面沉积导电层,得修饰有导电层的硅基纳米线阵列;所述导电层的制备有利于电子电导的增强;

[0016] (4) 有序化电极的制备:通过磁控溅射的方法于步骤(3)所得硅基纳米线导电层表面溅射铂或铂合金纳米粒子后将其置于聚离子溶液中实现聚离子层的制备,洗涤干燥得有序化电极。上述方法制备使催化剂的附着于有序化结构表面,有利于提高催化剂的利用率,降低贵金属载量。聚离子层的制备有利于三相界面的形成。

[0017] 步骤(1)所述硅基材料为单晶硅、多晶硅、碳化硅、二氧化硅中的一种;所述硅基材料的前处理步骤为将硅基材料按照一定大小裁剪,用砂轮打磨至厚度约为1-100 μm ,洗净后用丙酮浸泡12小时以上,以除去表面的有机杂质。

[0018] 步骤(1)中所述硬模板小球为硅球或聚苯乙烯小球,所述硬模板小球分散液的浓

度为0.1-1%，从而形成稳定的胶体或悬浊液；所述硬模板腐蚀剂为氢氟酸，浓度为0.1-2M，化学腐蚀时间为10-100min，以达到所需的纳米纤维直径范围。步骤(2)采用高纯银作为溅射靶材，真空条件下30W功率溅射1min；

[0019] 步骤(2)所述氯化铁溶液的浓度为0.1-2M，浸渍时间为1-24h；

[0020] 步骤(3)所述化学气相沉积为以甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烯、苯、一氧化碳、二氧化碳中的一种为碳源，在300-1000摄氏度、流速为10-100mL/min条件下，沉积10-200min；

[0021] 所述电化学聚合方法为以步骤(2)所得硅基纳米线阵列为工作电极，导电聚合物单体水溶液为化学聚合溶液，在相对氢标准电极0.8-1.2V电位条件下，反应10-200s；所述导电聚合物单体为吡咯、苯胺、噻吩中的一种，浓度为0.05-2M。

[0022] 步骤(4)所述铂合金为铂钯、铂钴、铂铁、铂镍、铂银中的一种；所述聚离子溶液为全氟磺酸聚离子的异丙醇或水溶液，所述聚离子溶液的质量浓度为0.5-10%；所述金属纳米粒子的载量为0.001-0.5mg/cm²；所述聚离子的载量为0.0002-0.1mg/cm²。步骤(4)所述磁控溅射的条件：环境为真空或者Ar气，溅射功率5-100W，建设时间为1-30min。

[0023] 所述硅基有序化电极为质子交换膜燃料电池、或金属空气电池、或电化学传感器中的多孔电极。

[0024] 与现有技术相比，本发明具有以下优点：

[0025] 1. 结构有序可控：采用本发明所述方法制备的有序纳米线阵列结构，通过控制模板尺寸，在长度、直径、阵列密度都具有较高的结构可控性。

[0026] 2. 贵金属催化活性高：采用本发明所述方法制备的贵金属离子具有较高的优势晶面暴露比例，从而具有较高的催化活性；

[0027] 3. 贵金属利用率高：采用本发明所述方法制备的有序纳米线阵列结构，贵金属表面可大部分暴露于传质通道中，从而具有较高的利用率；

[0028] 4. 传质性能好：采用本发明所述方法制备的有序纳米线阵列结构，由于其孔隙率提高，孔隙有序，传质性能更优；

[0029] 5. 实用性强：相比于其他制备方法，本方法的模板法制备过程，可控性强，减少了其他方法带来的不可控因素，实用性强。

附图说明

[0030] 图1本发明所述有序纳米线阵列结构的制备过程与结构示意图。

[0031] 图2本发明实施例1所述方法制备的有序纳米线阵列结构的扫描电镜照片。可以看出此有序结构呈现出十分规则有序的阵列结构，纳米线长度约为2-3μm，纳米线直径约为200nm。

[0032] 图3本发明实施例1所述方法制备的有序纳米线阵列结构的透射电镜照片。可以看出纳米线表面通过溅射生长出了十分均匀的金属纳米粒子，粒子直径约为4nm左右。

具体实施方式

[0033] 以下通过实例对本发明作详细描述，但本发明不仅限于以下实施例。

[0034] 实施例1

[0035] a. 刚性纳米线阵列的制备

[0036] 将多晶硅裁剪为2x2cm的薄片,用砂轮打磨至厚度约为4 μ m,洗净后用丙酮浸泡12h。将直径为500nm的硅球或聚苯乙烯小球分散液(浓度约为1%)均匀分散于上述薄片。通过0.1M氢氟酸进行化学腐蚀10min,小球直径腐蚀至200nm。通过物理溅射方法,将上述薄片表面溅射一层金属银,溅射时间约为10min。随后通过超声波分散的方法,去除小球模板。

[0037] 将上述处理过的薄片浸渍于0.5M的氯化铁溶液中,浸渍时间12h,通过Ag的催化机制除去其覆盖部分基底层,从而留下未覆盖的纳米线阵列结构。制备的阵列结构如图2所示。

[0038] b. 导电修饰层的制备

[0039] 通过化学气相沉积的方法,采用甲烷为碳源,在600摄氏度、流速为100mL/min条件下,沉积时间10min将上述纳米线阵列表面沉积碳基导电层。

[0040] c. 金属粒子层与聚离子层的制备

[0041] 将上述样品通过磁控溅射的方法,采用铂靶材,溅射功率5W,溅射时间3min,实现金属纳米粒子的制备。结果如图3所示

[0042] 将担载有金属粒子的样品浸渍于质量浓度为0.5%的全氟磺酸异丙醇溶液中,转印气体扩散层基底上,冲洗后干燥即得有序纳米线阵列电极。

[0043] 实施例2

[0044] a. 刚性纳米线阵列的制备

[0045] 将多晶硅裁剪为2x2cm的薄片,用砂轮打磨至厚度约为10 μ m,洗净后用丙酮浸泡12h。将直径为1 μ m的硅球或聚苯乙烯小球分散液(浓度约为1%)均匀分散于上述薄片。通过2M氢氟酸进行化学腐蚀10min,小球直径腐蚀至800nm。通过物理溅射方法,将上述薄片表面溅射一层金属银,溅射时间约为10min。随后通过超声波分散的方法,去除小球模板。

[0046] 将上述处理过的薄片浸渍于0.1M的氯化铁溶液中,浸渍时间24h,通过Ag的催化机制除去其覆盖部分基底层,从而留下未覆盖的纳米线阵列结构。

[0047] b. 导电修饰层的制备

[0048] 通过电化学聚合的方法,采用吡咯单体水溶液(浓度0.1M),0.8V(相对氢标准电极)电位条件下,聚合50s将上述纳米线阵列表面沉积导电聚合物导电层。

[0049] c. 金属粒子层与聚离子层的制备

[0050] 将上述样品通过磁控溅射的方法,采用铂靶材,溅射功率10W,溅射时间10min,实现金属纳米粒子的制备。

[0051] 将担载有金属粒子的样品浸渍于质量浓度为10%的全氟磺酸水溶液中,转印气体扩散层基底上,冲洗后干燥即得有序纳米线阵列电极。

[0052] 实施例3

[0053] a. 刚性纳米线阵列的制备

[0054] 将多晶硅裁剪为2x2cm的薄片,用砂轮打磨至厚度约为10 μ m,洗净后用丙酮浸泡12h。将直径为500nm的硅球或聚苯乙烯小球分散液(浓度约为1%)均匀分散于上述薄片。通过浓度为1M氢氟酸进行化学腐蚀10min,小球直径腐蚀至200nm。通过物理溅射方法,将上述薄片表面溅射一层金属银,溅射时间约为10min。随后通过超声波分散的方法,去除小球模板。

[0055] 将上述处理过的薄片浸渍于0.1M的氯化铁溶液中,浸渍时间12h,通过Ag的催化机

制除去其覆盖部分基底层,从而留下未覆盖的纳米线阵列结构。制备的阵列结构如图2所示。

[0056] b. 导电修饰层的制备

[0057] 通过化学气相沉积的方法,采用甲烷为碳源,在600摄氏度、流速为100mL/min条件下,沉积时间10min将上述纳米线阵列表面沉积碳基导电层。

[0058] c. 金属粒子层与聚离子层的制备

[0059] 将上述样品通过磁控溅射的方法,采用铂钴靶材,溅射功率5W,溅射时间3min,实现金属纳米粒子的制备。结果如图3所示

[0060] 将承载有金属粒子的样品浸渍于质量浓度为5%的全氟磺酸异丙醇溶液中,转印气体扩散层基底上,冲洗后干燥即得有序纳米线阵列电极。

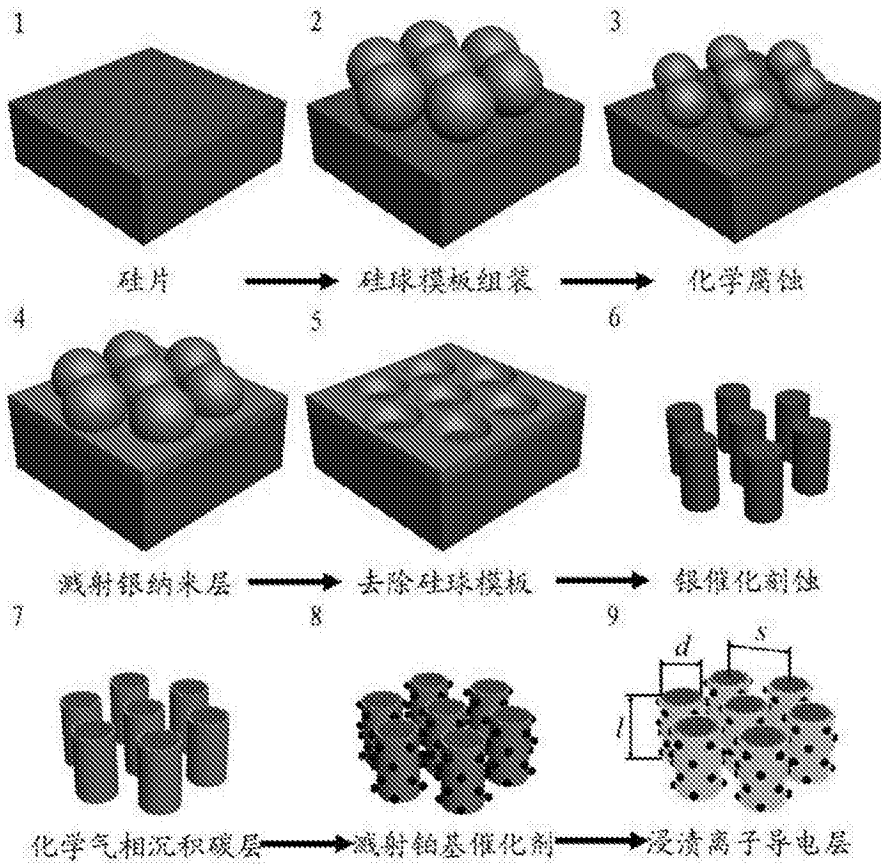


图1

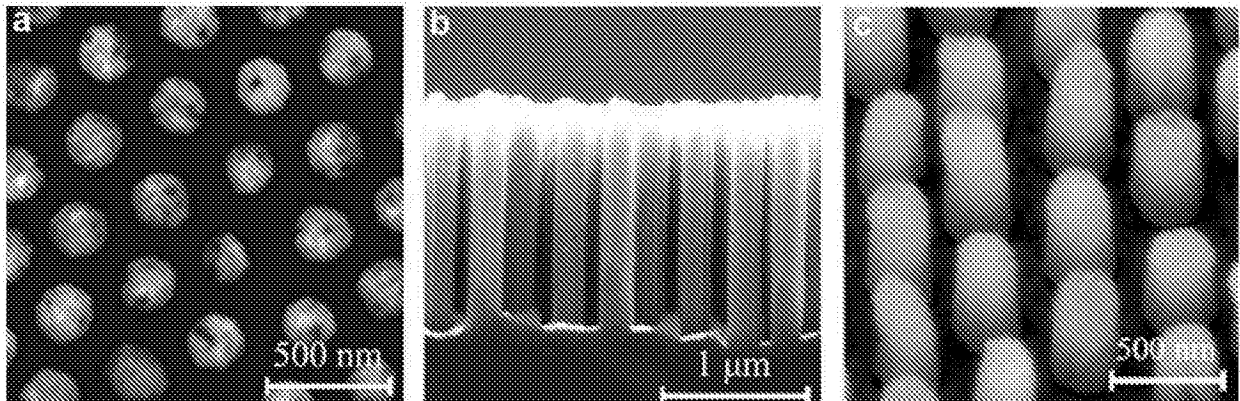


图2

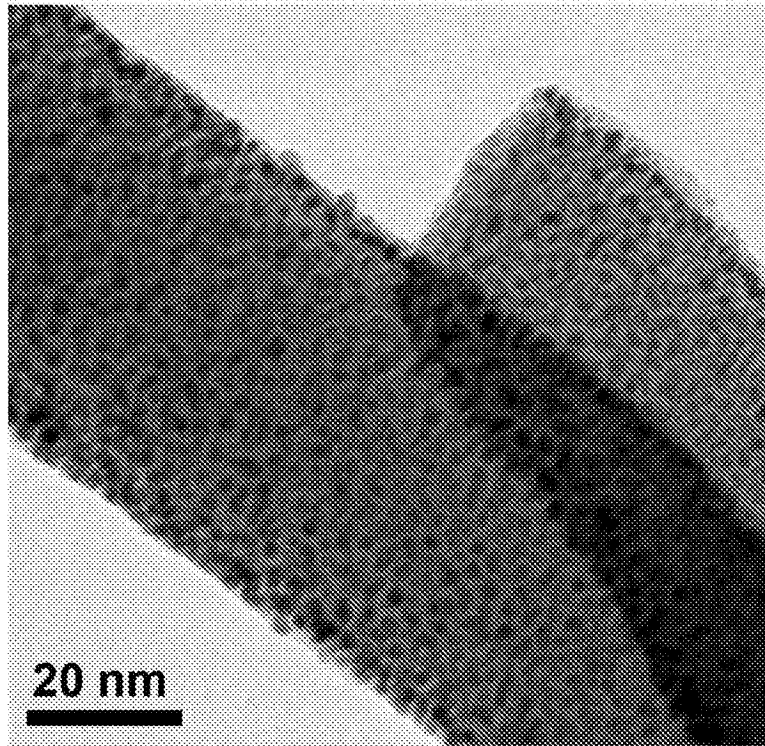


图3