



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101740787 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200910156608. 2

CN 1798878 A, 2006. 07. 05,

(22) 申请日 2009. 12. 29

CN 1329372 A, 2002. 01. 02,

(73) 专利权人 浙江理工大学

审查员 武绪丽

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区 2
号大街 5 号

(72) 发明人 刘爱萍 唐为华 李超荣 姜平

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 林怀禹

(51) Int. Cl.

H01M 4/90 (2006. 01)

H01M 4/88 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101319324 A, 2008. 12. 10,

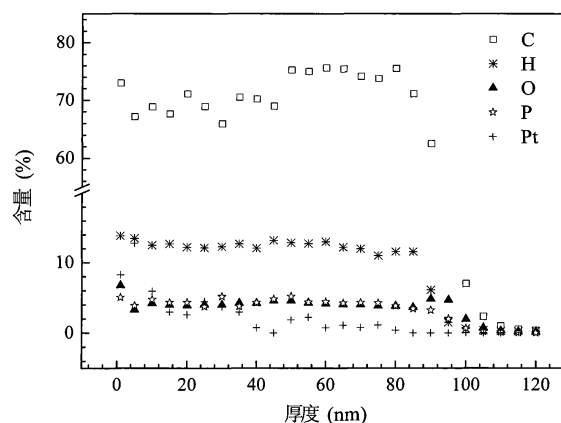
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 5 页

(54) 发明名称

用于燃料电池的金属颗粒-非晶金刚石复合
阳极及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于燃料电池的金属颗粒-非晶金刚石复合阳极,在其基底上自下而上依次沉积有掺杂非晶金刚石薄膜和金属纳米颗粒,所述掺杂非晶金刚石薄膜含有碳、氢、氧和载流子掺杂剂,所述载流子掺杂剂为硼、氮或磷中的任一种,所述金属纳米颗粒为铂、钌或钯中的任一种或任两种以上的合金;在所述复合阳极中,按质量百分含量计,碳为 58.7~77.5%,氢为 0~14.0%,氧为 6.4%~15.3%,载流子掺杂剂为 1.7~8.5%,金属纳米颗粒为 3.2~13.4%。该金属颗粒-非晶金刚石复合电极制备工艺简单,可用于作醇类燃料电池的阳极材料,具有很好的催化能力。



1. 一种用于燃料电池的金属颗粒—非晶金刚石复合阳极,包括基底,其特征是:在所述基底上自下而上依次沉积有掺杂非晶金刚石薄膜和金属纳米颗粒,所述掺杂非晶金刚石薄膜含有碳、氢、氧和载流子掺杂剂,所述载流子掺杂剂为硼、氮或磷中的任一种,所述金属纳米颗粒为铂、钌或钯中的任一种或任两种以上的合金;在所述复合阳极中,按质量百分含量计,碳为 58.7~77.5%,氢为 0~14.0%,氧为 6.4%~15.3%,载流子掺杂剂为 1.7~8.5%,金属纳米颗粒为 3.2~13.4%。

2. 一种权利要求 1 的用于燃料电池的金属颗粒—非晶金刚石复合阳极的制备方法,其特征是包括以下步骤:

(1) 将高纯碳靶和超声清洗后的基底放入过滤阴极真空电弧系统的真空仓内,用氩离子对基底表面刻蚀以除去基底表面的氧化层;

(2) 往真空仓内通入工作气体,所述工作气体的流量为 10~100sccm;所述工作气体为氮气、磷烷、硼烷中的任一种,或者为氮气、磷烷、硼烷中的任一种与氩气的混合气,所述氩气的流量大于 0 且小于等于 80sccm;

(3) 利用石墨阴极激发高纯碳靶放电产生碳等离子体,碳等离子体在脉冲负偏压加速电场作用下轰击真空仓内的工作气体使工作气体电离,电离后的工作气体与碳等离子体混合后一同沉积在基底上形成掺杂非晶金刚石薄膜;

(4) 将掺杂非晶金刚石薄膜浸在铂、钌或钯中的任一种的或任两种以上的盐溶液与酸溶液的混合溶液中,通过电化学沉积法在掺杂非晶金刚石薄膜上形成金属纳米颗粒,得到所述复合阳极。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征是:所述步骤(4)中的电化学沉积为恒电位沉积,沉积电位为 -0.6~-0.1 V。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征是:所述步骤(4)中的电化学沉积为电位值在 -0.4~1.0 V 范围内的变电位沉积。

5. 一种权利要求 1 的用于燃料电池的金属颗粒—非晶金刚石复合阳极的制备方法,其特征是包括以下步骤:

(1) 将高纯碳靶和超声清洗后的基底放入磁控溅射系统的真空仓内,用氩离子对基底表面刻蚀以除去基底表面的氧化层;

(2) 往真空仓内通入工作气体,所述工作气体的流量为 20~80sccm,所述工作气体为氮气、磷烷或硼烷中的任一种与氩气的混合气,所述氩气的流量为 10~30sccm;

(3) 利用工作气体轰击高纯碳靶产生碳等离子体,碳等离子体在 100~1000 W 直流电源的加速下轰击真空仓内的工作气体使工作气体电离,电离后的工作气体与碳等离子体一同沉积在基底上形成掺杂非晶金刚石薄膜;

(4) 将掺杂非晶金刚石薄膜浸在铂、钌或钯中的任一种的或任两种以上的盐溶液与酸溶液的混合溶液中,通过电化学沉积法在掺杂非晶金刚石薄膜上形成金属颗粒,得到所述复合阳极。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征是:所述步骤(4)中的电化学沉积为恒电位沉积,沉积电位为 -0.6~-0.1 V。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征是:所述步骤(4)中的电化学沉积为电位值在 -0.4~1.0 V 范围内的变电位沉积。

用于燃料电池的金属颗粒-非晶金刚石复合阳极及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于燃料电池的阳极及制备方法。

背景技术

[0002] 燃料电池以其燃料来源丰富、结构简单、体积和质量可调、储存方便、环境友好等优点成为便携式电子设备和电动汽车的理想动力来源。目前,常温下工作的醇类燃料电池通常采用贵金属,如 Pt/C 粒子作为催化剂,以甲醇和乙醇为燃料,直接将化学能转化为电能。然而, Pt/C 催化剂的制备工艺流程复杂,通常要经历洗涤、过滤、干燥、热处理、反复 pH 调节等等,过程不易控制,制备周期长。制备过程中还会用到甲醛等有害还原剂,对环境造成一定程度的污染。此外,醇类燃料及其氧化中间产物也容易吸附于催化剂表面,使催化剂中毒,降低了燃料电池转化效率。因此,许多研究工作者都在不遗余力的寻找提高 Pt/C 催化剂抗中毒能力和催化活性的方法。

[0003] 非晶金刚石薄膜是一种无序非晶碳材料,具有许多优良的物理化学性能,如化学惰性,良好的抗腐蚀、抗氧化、抗产物吸附能力,优良的力学性能,可在室温下大面积沉积等等,具备了作为电极材料的优势。但是采用物理气相沉积技术制备的非晶金刚石薄膜导电性差,电阻率高达 $10^7 \sim 10^8 \Omega \text{ cm}$,薄膜催化活性低,这些又阻碍了非晶金刚石薄膜作为燃料电池阳极材料的使用。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种用于燃料电池的金属颗粒-非晶金刚石复合阳极及制备方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明所采取的技术方案是:该用于燃料电池的金属颗粒-非晶金刚石复合阳极包括基底,在所述基底上自下而上依次沉积有掺杂非晶金刚石薄膜和金属纳米颗粒,所述掺杂非晶金刚石薄膜含有碳、氢、氧和载流子掺杂剂,所述载流子掺杂剂为硼、氮或磷中的任一种,所述金属纳米颗粒为铂、钌或钯中的任一种或任两种以上的合金;在所述复合阳极中,按质量百分含量计,碳为 58.7 ~ 77.5%,氢为 0 ~ 14.0%,氧为 6.4% ~ 15.3%,载流子掺杂剂为 1.7 ~ 8.5%,金属纳米颗粒为 3.2 ~ 13.4%。

[0006] 本发明的用于燃料电池的金属颗粒-非晶金刚石复合阳极的制备方法主要包括以下步骤:

[0007] (1) 将高纯碳靶和超声清洗后的基底放入过滤阴极真空电弧系统的真空仓内,用氩离子对基底表面刻蚀以除去基底表面的氧化层;

[0008] (2) 往真空仓内通入工作气体,所述工作气体的流量为 10 ~ 100sccm;所述工作气体为氮气、磷烷、硼烷中的任一种,或者为氮气、磷烷、硼烷中的任一种与氩气的混合气,所述氩气的流量大于 0 且小于等于 80sccm;

[0009] (3) 利用石墨阴极激发高纯碳靶放电产生碳等离子体,碳等离子体在脉冲负偏压

加速电场作用下轰击真空仓内的工作气体使工作气体电离,电离后的工作气体与碳等离子体混合后一同沉积在基底上形成掺杂非晶金刚石薄膜;

[0010] (4) 将掺杂非晶金刚石薄膜浸在铂、钨或钼中的任一种的或任两种以上的盐溶液与酸溶液的混合溶液中,通过电化学沉积法在掺杂非晶金刚石薄膜上形成金属纳米颗粒,得到所述复合阳极。

[0011] 进一步地,本发明的制备方法所述步骤(4)中的电化学沉积为恒电位沉积,沉积电位为 $-0.6 \sim -0.1\text{V}$ 。

[0012] 进一步地,本发明的制备方法所述步骤(4)中的电化学沉积为电位值在 $-0.4 \sim 1.0\text{V}$ 范围内的变电位沉积。

[0013] 本发明的用于燃料电池的金属颗粒-非晶金刚石复合阳极的另一种制备方法主要包括以下步骤:

[0014] (1) 将高纯碳靶和超声清洗后的基底放入磁控溅射系统的真空仓内,用氩离子对基底表面刻蚀以除去基底表面的氧化层;

[0015] (2) 往真空仓内通入工作气体,所述工作气体的流量为 $20 \sim 80\text{sccm}$,所述工作气体为氮气、磷烷或硼烷中的任一种与氩气的混合气,所述氩气的流量为 $10 \sim 30\text{sccm}$;

[0016] (3) 利用工作气体轰击高纯碳靶产生碳等离子体,碳等离子体在 $100 \sim 1000\text{W}$ 直流电源的加速下轰击真空仓内的工作气体使工作气体电离,电离后的工作气体与碳等离子体一同沉积在基底上形成掺杂非晶金刚石薄膜;

[0017] (4) 将掺杂非晶金刚石薄膜浸在铂、钨或钼中的任一种的或任两种以上的盐溶液与酸溶液的混合溶液中,通过电化学沉积法在掺杂非晶金刚石薄膜上形成金属颗粒,得到所述复合阳极。

[0018] 进一步地,本发明所述步骤(4)中的电化学沉积为恒电位沉积,沉积电位为 $-0.6 \sim -0.1\text{V}$ 。

[0019] 进一步地,本发明所述步骤(4)中的电化学沉积为电位值在 $-0.4 \sim 1.0\text{V}$ 范围内的变电位沉积。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0021] 掺杂非晶金刚石薄膜导电性较好,电阻率为 $10^0 \sim 10^3 \Omega \text{cm}$;掺杂效率高,磷的掺量可达 $4.3 \sim 6.3\%$,氮的掺量可达 $4.8 \sim 8.5\%$,硼的掺量可达 $1.7 \sim 3.6\%$;沉积温度低(低于 70°C);沉积速度快, $0.7 \sim 2\text{nm/s}$ 。金属颗粒可在室温下沉积,电沉积效率高,恒电位下沉积 20s 可得到尺寸为 $5.8 \sim 39.4\text{nm}$,密度为 $10^{11} \sim 10^{12} \text{个}/\text{cm}^2$ 的金属颗粒。复合阳极有很快的电子传输速率和良好的可逆性;电极的稳定性和重现性好,在溶液中循环 80 次得到的数据重复良好;耐腐蚀和抗污染能力强;制备工艺简单,容易重复,适于大量生产,制作过程对环境无污染,制备周期短;电极催化能力强,可催化氧化甲醇和乙醇为二氧化碳和水,适于作为醇类燃料电池的阳极材料。

[0022] 相对于醇类燃料电池中传统 Pt/C 催化剂材料易中毒、制备工艺复杂的缺点,本发明的复合阳极具有催化能力强和长期稳定的优点。

[0023] 本发明复合阳极的制备方法简单、可控和重复性高,利用了掺杂非晶金刚石薄膜良好的化学稳定性、抗吸附能力和金属颗粒优良的催化能力。

附图说明

- [0024] 图 1 是实施例 1 制备的铂纳米颗粒 - 掺磷非晶金刚石复合阳极的含量分布图。
- [0025] 图 2 是实施例 1 制备的铂纳米颗粒 - 掺磷非晶金刚石复合阳极的扫描电镜图。
- [0026] 图 3 是实施例 2 中制备的铂纳米颗粒 - 掺磷非晶金刚石复合阳极在含有 0.05mol/L 甲醇的 0.1mol/L H_2SO_4 溶液中的伏安测试曲线。
- [0027] 图 4 是实施例 3 中制备的铂纳米颗粒 - 掺磷非晶金刚石复合阳极在含有 0.05mol/L 乙醇的 0.1mol/L H_2SO_4 溶液中的测试曲线。
- [0028] 图 5 是实施例 4 中掺氮非晶金刚石薄膜在 0.5mmol/L 的 H_2PtCl_6 和 0.1mol/L 的 H_2SO_4 混合溶液中的循环伏安扫描曲线。
- [0029] 图 6 是实施例 4 中制备的铂纳米颗粒 - 掺氮非晶金刚石复合阳极的 X 射线光电子能谱图。
- [0030] 图 7 是实施例 5 中制备的铂纳米颗粒 - 掺氮非晶金刚石复合阳极在 5mmol/L 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 1mol/L 的 KCl 混合溶液中的循环伏安扫描曲线。
- [0031] 图 8 是实施例 7 中掺氮非晶金刚石薄膜在 1mmol/L 的 PdCl_3 和 0.1mol/L 的 H_2SO_4 混合溶液中的循环伏安扫描曲线。
- [0032] 图 9 是实施例 8 中制备的钯纳米颗粒 - 掺氮非晶金刚石复合阳极在含有 0.05mol/L 甲醇的 0.1mol/L H_2SO_4 溶液中的伏安测试曲线。
- [0033] 图 10 是实施例 10 中制备的铂钯纳米颗粒 - 掺磷非晶金刚石复合阳极在含有 0.05mol/L 甲醇的 0.1mol/L H_2SO_4 溶液中的伏安测试曲线。

具体实施方式

[0034] 实施例 1：

[0035] 本实施例的铂金属颗粒 - 掺磷非晶金刚石复合阳极可通过以下步骤获得：

[0036] (1) 将高纯碳靶和超声清洗后的基底放入过滤阴极真空电弧系统的真空仓内，用氦离子对基底表面刻蚀 10 分钟以除去基底表面的氧化层；

[0037] (2) 往真空仓内通入工作气体，该工作气体含有磷烷 10sccm、氩气 10sccm；

[0038] (3) 利用石墨阴极激发高纯碳靶放电产生碳等离子体，碳等离子体在 -200V 脉冲负偏压加速电场作用下轰击真空仓内的磷烷气体使其电离，产生的碳、磷、氢混合等离子体一同沉积在基底上形成掺磷非晶金刚石薄膜；

[0039] (4) 将掺磷非晶金刚石薄膜浸在盛有 0.5mmol/L H_2PtCl_6 和 0.1mol/L 硫酸的混合溶液的三电极电化学测试装置中，通过电化学沉积法在掺磷非晶金刚石薄膜上电镀铂金属颗粒，在 -0.4V 电位下沉积 20s，得到铂金属颗粒 - 掺磷非晶金刚石复合阳极。

[0040] 本实施例中制备的铂金属颗粒 - 掺磷非晶金刚石复合阳极的质量百分含量可通过二次离子质谱测定，如图 1 所示。按质量百分含量计，碳为 69.1%、磷为 4.3%、氢为 12.9%、氧为 6.4%、铂为 7.3%。掺磷非晶金刚石薄膜中碳、磷、氢的含量沿着薄膜厚度方向的变化不大，表明薄膜均匀性好。氧含量沿薄膜厚度变化较明显，表明氧主要为吸附氧吸附于薄膜表面。磷可有效提高非晶金刚石薄膜的导电性能，降低薄膜的内应力，增强薄膜与基底的粘结强度。

[0041] 本实施例中制备的铂金属颗粒 - 掺磷非晶金刚石复合阳极的表面形貌通过扫描

电子显微镜测定,如图 2 所示。铂纳米颗粒均匀分布于掺磷非晶金刚石薄膜表面,铂纳米颗粒直径在 8.9 ~ 38.1nm 范围变化,主要分布在 10 ~ 20nm 范围内,颗粒密度为 8.5×10^{11} 个/cm²。三维球形铂纳米颗粒可以增大复合阳极的有效表面积,提高阳极的电化学催化活性,加快阳极表面电子传输的速率。

[0042] 实施例 2:

[0043] 本实施例与实施例 1 的不同点在于,铂金属颗粒-掺磷非晶金刚石复合阳极制备过程中往真空仓内通入的工作气体为 30sccm,其中,包含磷烷 20sccm、氩气 10sccm。通过二次离子质谱测试,本实施例的铂纳米颗粒-掺磷非晶金刚石复合阳极按质量百分含量计由 63.3% 的碳、5.8% 的磷、8.8% 的氧、13.6% 的氢和 8.5% 的铂构成。增加工作气体中磷烷的流量可以增加掺磷非晶金刚石薄膜中磷的含量,进一步提高薄膜的电导率。铂纳米颗粒在掺磷非晶金刚石薄膜表面的沉积量也相应的增加,铂纳米颗粒直径在 6.5 ~ 39.4nm 范围变化,主要分布在 10 ~ 17nm 范围内,颗粒密度为 9.0×10^{11} 个/cm²。因此本实施例制备的铂金属颗粒-掺磷非晶金刚石复合阳极具有更大的表面积和更高的催化活性。

[0044] 本实施例制得的铂纳米颗粒-掺磷非晶金刚石复合阳极浸入含有 0.05mol/L 甲醇和 0.1mol/L 的 H₂SO₄ 的混合溶液中,采用循环伏安模式扫描 30 个循环,扫描的速率为 100mV/s,如图 3 所示。正向扫描和负向扫描时在 0.68V 和 0.55V 两个电位处得到了两个峰,均为甲醇的氧化峰。铂纳米颗粒-掺磷非晶金刚石复合电极可以催化氧化甲醇,因此可作为甲醇燃料电池的阳极材料。扫描 30 次得到的曲线重复很好,表明复合阳极有很高的稳定性和重现性。

[0045] 实施例 3:

[0046] 本实施例与实施例 1 不同之处在于,铂金属颗粒-掺磷非晶金刚石复合阳极制备过程中往真空仓内通入工作气体为磷烷 10sccm,氩气 0sccm;通过电化学沉积法在掺磷非晶金刚石薄膜上电镀铂金属颗粒的沉积电位为 -0.6V,沉积时间为 20s。通过二次离子质谱测试,本实施例的复合阳极按质量百分含量计由 58.7% 的碳、6.3% 的磷、9.3% 的氧、14.0% 的氢和 11.7% 的铂制成。铂纳米颗粒直径在 5.8 ~ 38.9nm 范围变化,主要分布在 8 ~ 15nm 范围内,颗粒密度为 1.3×10^{12} 个/cm²。这说明沉积电位越负越利于铂纳米颗粒在掺磷非晶金刚石薄膜表面的沉积,颗粒密度越大。

[0047] 本实施例制得的铂纳米颗粒-掺磷非晶金刚石复合阳极在含有 0.05mol/L 乙醇和 0.1mol/L H₂SO₄ 的混合溶液中采用循环伏安模式扫描 15 个循环,扫描的速率为 100mV/s,如图 4 所示,正向扫描和负向扫描时在 0.64V 和 0.51V 两个电位处得到了两个峰,均为乙醇的氧化峰。铂纳米颗粒-掺磷非晶金刚石复合电极可以催化氧化乙醇,因此可作为乙醇燃料电池的阳极材料。扫描 15 次得到的曲线重复很好,表明电极有很高的稳定性和重现性。

[0048] 实施例 4:

[0049] 本实施例的铂金属颗粒-掺氮非晶金刚石复合阳极可通过以下步骤实现:

[0050] (1) 将高纯碳靶和超声清洗后的基底放入磁控溅射系统的真空仓内,用氩离子对基底表面刻蚀 20 分钟以除去基底表面的氧化层;

[0051] (2) 往真空仓内通入工作气体,所述工作气体的流量为 80sccm,包括氮气 50sccm 和氩气 30sccm;

[0052] (3) 利用工作气体轰击高纯碳靶产生碳等离子体,碳等离子体在 800W 直流电源的

加速下轰击真空仓内的工作气体使工作气体电离,电离后的碳、氮混合等离子体一同沉积在基底上形成掺氮非晶金刚石薄膜;

[0053] (4) 将掺氮非晶金刚石薄膜浸在盛有 0.5mmol/L H_2PtCl_6 和 0.1mol/L H_2SO_4 的混合溶液的三电极电化学测试装置中,通过电化学沉积法在掺氮非晶金刚石薄膜上电镀铂金属颗粒,电位从 0.3V 开始向负方向扫描至 -0.4V,然后反向扫描至 0.3V,扫描两个循环,扫描速率为 20mV/s,扫描时间为 140s。

[0054] 图 5 为本实施例中掺氮非晶金刚石薄膜在 0.5mmol/L H_2PtCl_6 和 0.1mol/L H_2SO_4 混合溶液中的循环伏安曲线,第一个循环中在 -0.27V 的峰为铂的还原峰,表明有铂粒子沉积到掺氮非晶金刚石薄膜表面。第二个循环中铂的还原峰移到 -0.05V,表明掺氮非晶金刚石薄膜表面存在的铂纳米颗粒使得铂的进一步沉积更加容易,铂的还原电位提高。

[0055] 本实施例得到的铂金属颗粒-掺氮非晶金刚石复合阳极的成分可通过 X 射线光电子能谱测定,如图 6 所示。在 73.5eV、284.4eV、398.7eV 和 530.8eV 的峰分别为 Pt 4f、C 1s、N 1s 和 O 1s 核心光谱,表明复合阳极包含碳、氮、氧、铂四种元素,各元素的质量百分含量分别为碳 66.0%、氮 8.5%、氧 12.1%、铂 13.4%。

[0056] 实施例 5:

[0057] 本实施例与实施例 4 的不同之处在于,铂金属颗粒-掺氮非晶金刚石复合阳极制备过程中往真空仓内通入的工作气体为 30sccm,其中包括氩气 10sccm 和氮气 20sccm;通过电化学沉积法在掺氮非晶金刚石薄膜上电镀铂金属颗粒的溶液为 0.1mmol/L H_2PtCl_6 和 0.1mol/L H_2SO_4 的混合液,在 -0.4V ~ 0.3V 电位下循环 2 次。X 射线光电子能谱测定的结果显示,本实施例制备的铂金属颗粒-掺氮非晶金刚石复合阳极按质量百分含量计由 73.2% 的碳、7.1% 的氮、10.8% 的氧和 8.9% 的铂构成。因此,减小电镀溶液中 H_2PtCl_6 的浓度可以减小铂金属颗粒-掺氮非晶金刚石复合阳极中铂的含量。铂纳米颗粒的直径在 8.3 ~ 33.1nm 范围变化,密度为 5.8×10^{11} 个/ cm^2 。这说明,变电位沉积方法可以减小铂纳米颗粒尺寸分布的范围,使铂纳米颗粒更趋于均一。

[0058] 本实施例制得的铂纳米颗粒-掺氮非晶金刚石复合阳极浸在 5mmol/L 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 1mol/L 的 KCl 的混合溶液中,采用循环伏安模式进行扫描,扫描的速率为 20mV/s,测定 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 氧化还原对在复合阳极表面的电化学行为,如图 7 所示。氧化峰和还原峰的电位分别为 0.27V 和 0.17V,电位差为 100mV,表明铂纳米颗粒-掺氮非晶金刚石复合阳极具有较快的电子传输速率,电极表现为准逆性电极的行为。铂纳米颗粒提高了复合阳极的催化能力。

[0059] 实施例 6:

[0060] 本实施例的铂金属颗粒-掺硼非晶金刚石复合阳极可通过以下步骤实现:

[0061] (1) 将高纯碳靶和超声清洗后的基底放入过滤阴极真空电弧系统的真空仓内,用氩离子对基底表面刻蚀 10 分钟以除去基底表面的氧化层;

[0062] (2) 往真空仓内通入工作气体,所述工作气体为硼烷 20sccm,氩气 80sccm;

[0063] (3) 利用石墨阴极激发高纯碳靶放电产生碳等离子体,碳等离子体在 -80V 脉冲负偏压加速电场作用下轰击真空仓内的硼烷气体使其电离,产生的碳、硼、氢混合等离子体一同沉积在基底上形成掺硼非晶金刚石薄膜;

[0064] (4) 将掺硼非晶金刚石薄膜浸在盛有 0.5mmol/L NaPtCl_4 和 0.1mol/L H_2SO_4 混合

溶液的三电极电化学测试装置中,通过电化学沉积法在掺硼非晶金刚石薄膜上电镀铂金属颗粒,在 -0.1V 电位下沉积 10s 。

[0065] 本实施例中制备的铂金属颗粒-掺硼非晶金刚石复合阳极的质量百分含量可通过二次离子质谱测定,包括 72.7% 的碳、 1.7% 的硼、 7.1% 的氢、 15.3% 的氧和 3.2% 的铂。硼可有效提高非晶金刚石薄膜的导电性能,增强与基底的粘结强度。但是硼比较活泼,容易与氧反应形成氧化物,从而增加了复合阳极中氧的含量。

[0066] 实施例 7:

[0067] 本实施例的钯金属颗粒-掺氮非晶金刚石复合阳极可通过以下步骤实现:

[0068] (1) 将高纯碳靶和超声清洗后的基底放入过滤阴极真空电弧系统的真空仓内,用氩离子对基底表面刻蚀 10 分钟以除去基底表面的氧化层;

[0069] (2) 往真空仓内通入工作气体,所述工作气体含有氮气 20sccm 、氩气 10sccm ;

[0070] (3) 利用石墨阴极激发高纯碳靶放电产生碳等离子体,碳等离子体在 -80V 脉冲负偏压加速电场作用下轰击真空仓内的氮气使其电离,产生的碳、氮混合等离子体一同沉积在基底上形成掺氮非晶金刚石薄膜;

[0071] (4) 将掺氮非晶金刚石薄膜浸在盛有 1mmol/L 的 PdCl_3 和 0.1mol/L H_2SO_4 的混合溶液的三电极电化学测试装置中,通过电化学沉积法在掺氮非晶金刚石薄膜上电镀钯金属颗粒,电位从 1.0V 开始向负方向扫描至 -0.1V ,然后反向扫描至 1.0V ,扫描速率为 20mV/s ,扫描时间为 110s 。

[0072] 图 8 为本实施例中掺氮非晶金刚石薄膜在 1mmol/L 的 PdCl_3 和 0.1mol/L H_2SO_4 混合溶液中的循环伏安曲线,在 0.05V 的峰为钯的还原峰,表明有钯粒子沉积到掺氮非晶金刚石薄膜表面。钯的还原峰比铂的还原峰向正向移动了 0.32V ,说明钯在掺氮非晶金刚石薄膜表面更容易沉积,钯金属颗粒-掺氮非晶金刚石复合阳极有更好的催化活性。

[0073] 本实施例得到的钯金属颗粒-掺氮非晶金刚石复合阳极的成分可通过 X 射线光电子能谱测定,各元素的质量百分含量为碳 77.5% 、氮 5.0% 、氧 8.1% 和钯 9.4% 。与磁控溅射制备方法相比,采用过滤阴极真空电弧系统制备的掺氮非晶金刚石薄膜中氮的含量更低,表面氧含量更低,成分分别更为均匀。钯纳米颗粒的直径在 $7.2 \sim 34.3\text{nm}$ 范围变化,密度为 3.6×10^{11} 个/ cm^2 。

[0074] 实施例 8:

[0075] 本实施例与实施例 7 的不同之处在于,钯金属颗粒-掺氮非晶金刚石复合阳极制备过程中,通过电化学沉积法在掺氮非晶金刚石薄膜上电镀钯金属颗粒的电位为 -0.4V ,沉积时间为 20s 。X 射线光电子能谱测定的结果显示,本实施例制备的复合阳极按质量百分含量由 75.4% 的碳、 4.8% 的氮、 7.7% 的氧和 12.1% 的钯构成。钯纳米颗粒的直径在 $6.1 \sim 38.2\text{nm}$ 范围变化,密度为 4.7×10^{11} 个/ cm^2 。

[0076] 本实施方式制得的钯纳米颗粒-掺氮非晶金刚石复合电极在含有 0.05mol/L 甲醇和 0.1mol/L H_2SO_4 的溶液中采用循环伏安模式扫描,扫描的速率为 100mV/s ,如图 9 所示。正向扫描和负向扫描时在 0.61V 和 0.49V 两个电位处得到了两个峰,均为甲醇的氧化峰。与铂纳米颗粒-掺磷非晶金刚石复合阳极相比,甲醇的氧化峰负向移动,说明钯纳米颗粒-掺氮非晶金刚石复合阳极对甲醇的催化能力更强,氧化电流更高。由于钯和氮气的价格更低廉,因此本实施例的复合阳极成本更低。

[0077] 实施例 9：

[0078] 本实施例的钌金属颗粒-掺磷非晶金刚石复合阳极可通过以下步骤实现：

[0079] (1) 将高纯碳靶和超声清洗后的基底放入磁控溅射系统的真空仓内,用氩离子对基底表面刻蚀 20 分钟以除去基底表面的氧化层；

[0080] (2) 往真空仓内通入工作气体,所述工作气体的流量为 20sccm,包括磷烷 10sccm 和氩气 10sccm；

[0081] (3) 利用工作气体轰击高纯碳靶产生碳等离子体,碳等离子体在 800W 直流电源的加速下轰击真空仓内的工作气体使工作气体电离,电离后的碳、磷、氢混合等离子体一同沉积在基底上形成掺磷非晶金刚石薄膜；

[0082] (4) 将掺磷非晶金刚石薄膜浸在盛有 2mmol/L RuCl_3 和 0.1mol/L H_2SO_4 混合溶液的三电极电化学测试装置中,通过电化学沉积法在掺磷非晶金刚石薄膜上电镀钌金属颗粒,在 -0.2V 电位下沉积 20s。

[0083] 本实施例中制备的钌金属颗粒-掺磷非晶金刚石复合阳极的质量百分含量可通过二次离子质谱测定,包括碳 65.4%、磷 6.1%、氢 13.6%、氧 8.5%、钌 6.4%。

[0084] 实施例 10：

[0085] 本实施例的铂钌金属颗粒-掺磷非晶金刚石复合阳极可通过以下步骤实现：

[0086] (1) 将高纯碳靶和超声清洗后的基底放入过滤阴极真空电弧系统的真空仓内,用氩离子对基底表面刻蚀 10 分钟以除去基底表面的氧化层；

[0087] (2) 往真空仓内通入工作气体,所述工作气体含有磷烷 20sccm、氩气 10sccm；

[0088] (3) 利用石墨阴极激发高纯碳靶放电产生碳等离子体,碳等离子体在 -80V 脉冲负偏压加速电场作用下轰击真空仓内的氩气使其电离,产生的碳、磷、氢混合等离子体一同沉积在基底上形成掺氮非晶金刚石薄膜；

[0089] (4) 将掺磷非晶金刚石薄膜浸在盛有 2mmol/L H_2PtCl_6 、2mmol/L RuCl_3 和 0.1mol/L H_2SO_4 混合溶液的三电极电化学测试装置中,通过电化学沉积法在掺磷非晶金刚石薄膜上电镀铂钌合金颗粒,电位从 1.0V 开始向负方向扫描至 -0.1V,然后反向扫描至 1.0V,扫描速率为 20mV/s,扫描时间为 220s。

[0090] 本实施例得到的铂钌金属颗粒-掺磷非晶金刚石复合阳极的成分可通过二次粒子质谱测定,各元素的质量百分含量为碳 63.8%、磷 5.9%、氧 7.9%、氢 12.3%、铂 5.8%、钌 4.3%。

[0091] 本实施方式制得的铂钌纳米颗粒-掺磷非晶金刚石复合电极在含有 0.05mol/L 甲醇和 0.1mol/L H_2SO_4 的溶液中采用循环伏安模式扫描,扫描的速率为 100mV/s,如图 10 所示。正向扫描和负向扫描时在 0.54V 和 0.41V 两个电位处得到了两个峰,均为甲醇的氧化峰。甲醇的氧化峰的负移,说明铂钌纳米颗粒-掺磷非晶金刚石复合阳极对甲醇的催化能力更强,氧化电流更高。两种金属合金可更明显提高阳极的性能。

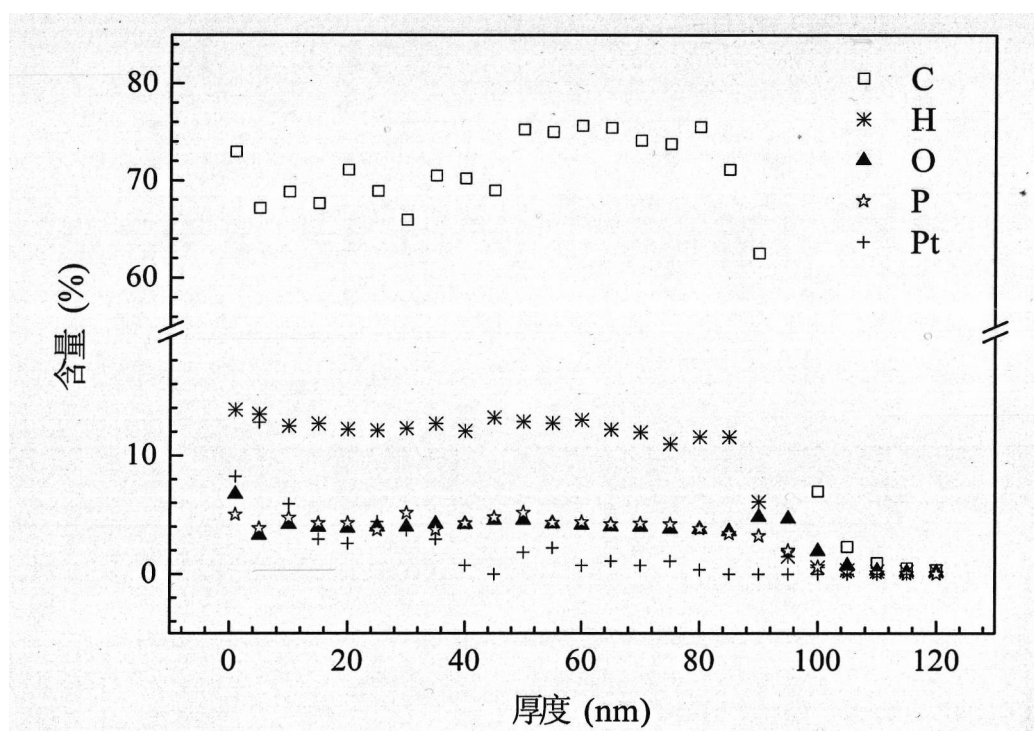


图 1

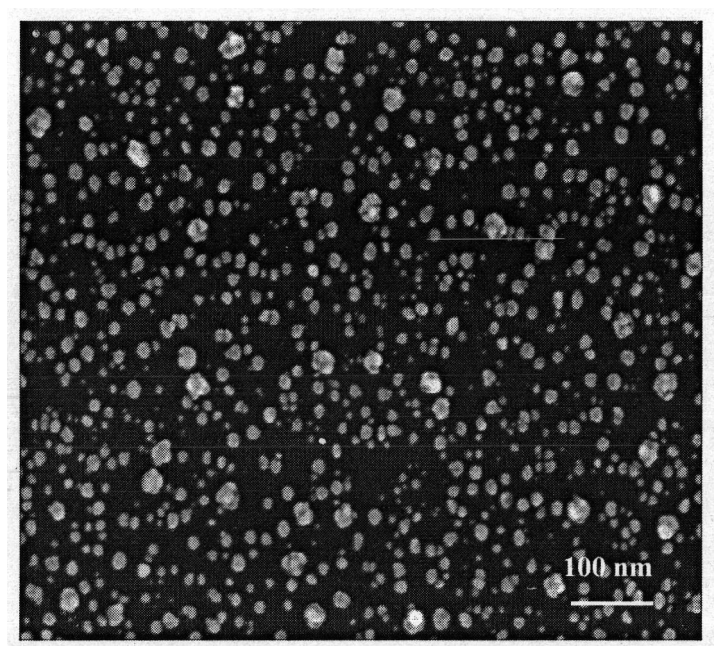


图 2

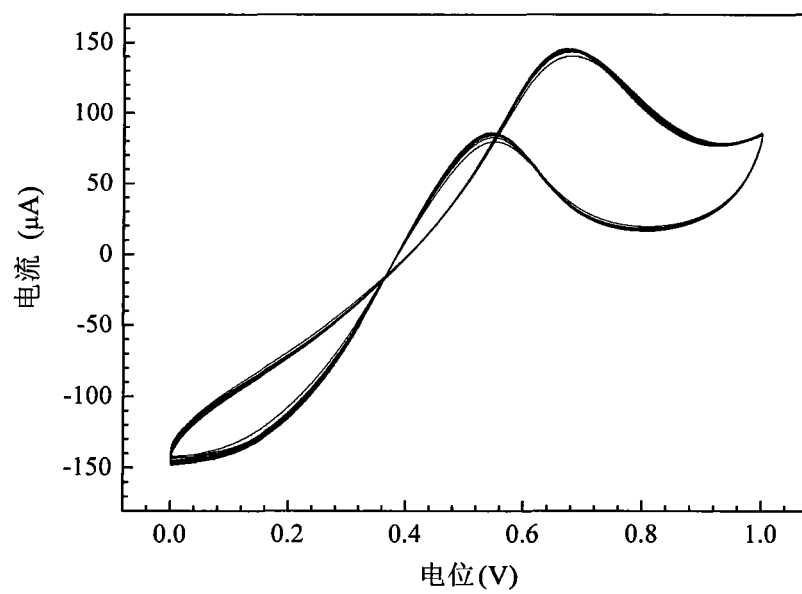


图 3

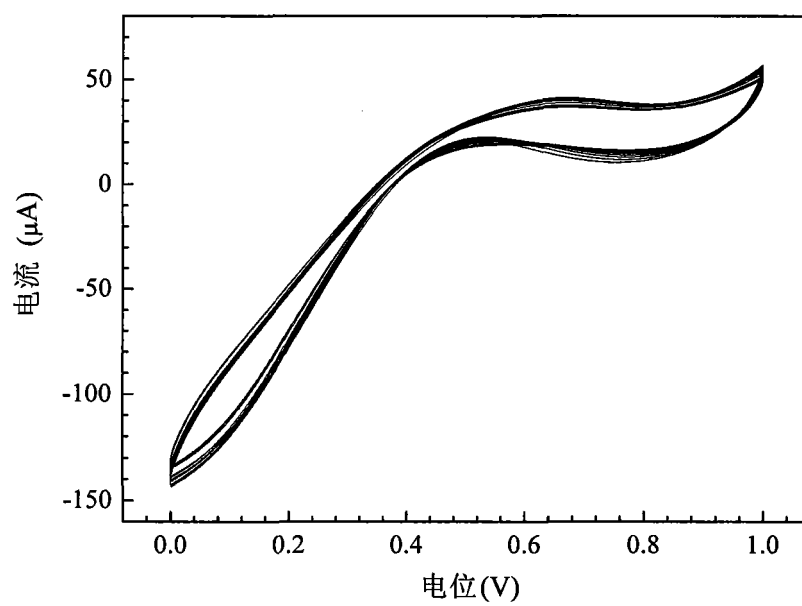


图 4

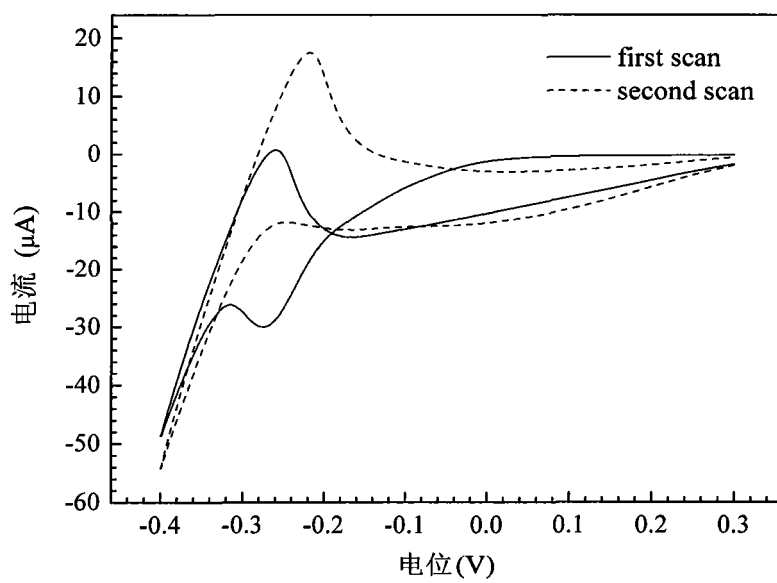


图 5

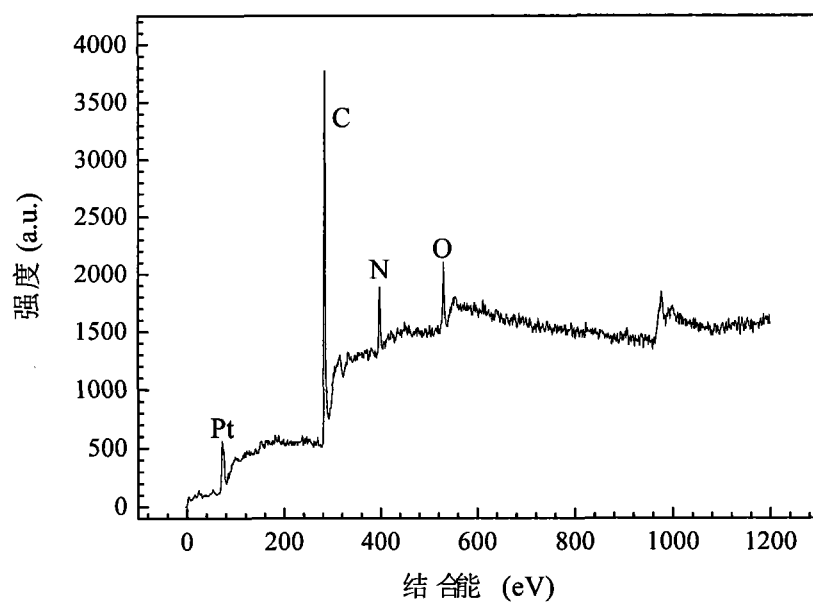


图 6

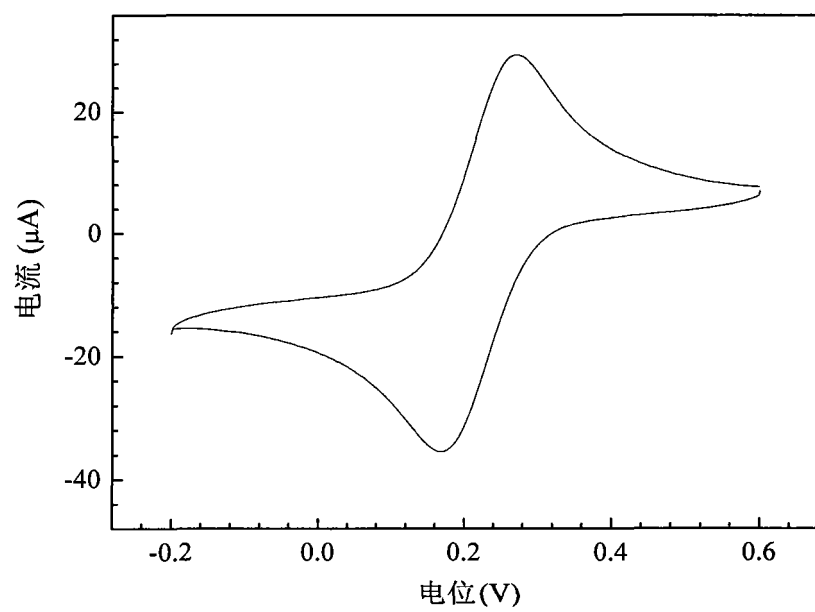


图 7

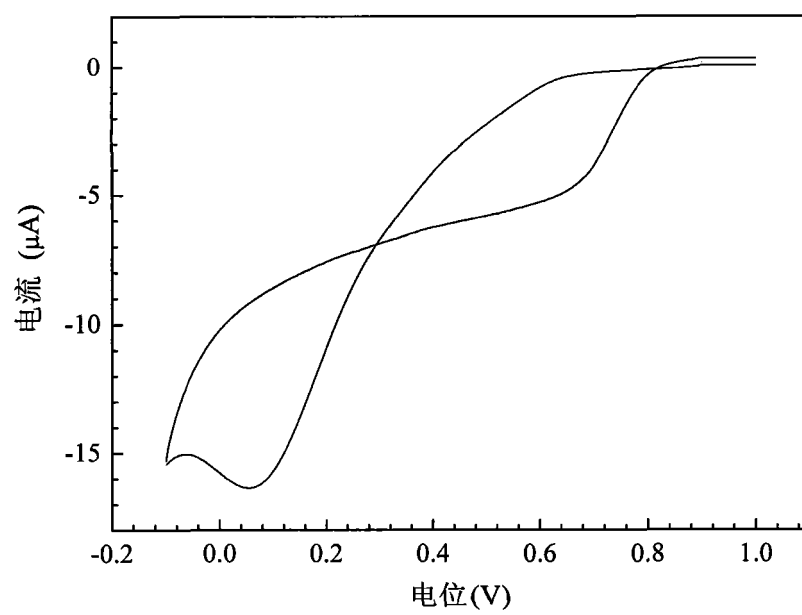


图 8

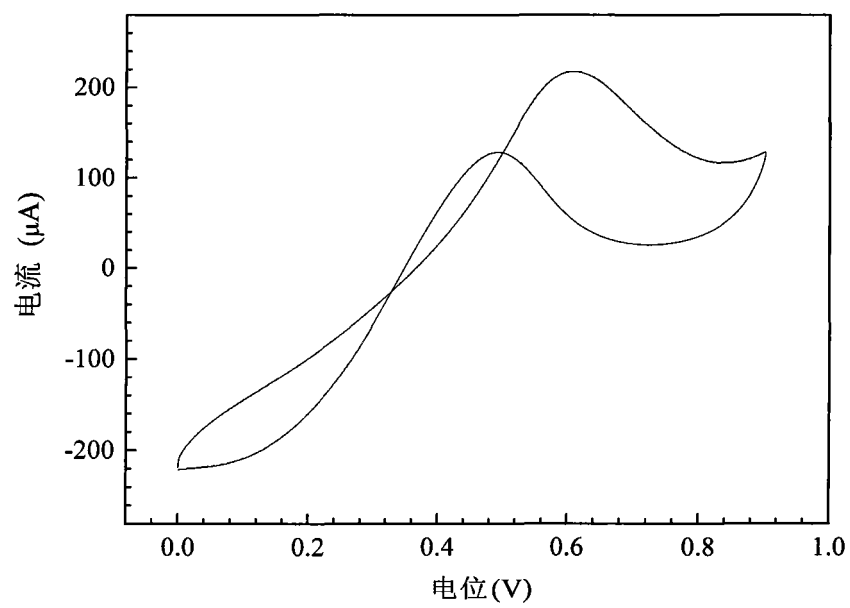


图 9

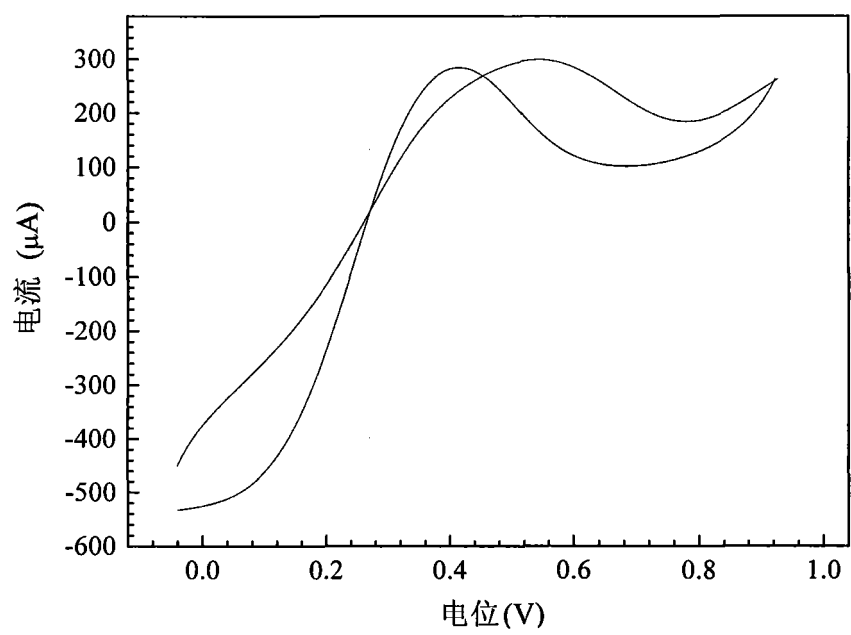


图 10