



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 112242547 B

(45) 授权公告日 2021.07.09

(21) 申请号 202011117959.5

H01M 4/88 (2006.01)

(22) 申请日 2020.10.19

H01M 4/96 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112242547 A

(56) 对比文件

CN 101894726 A, 2010.11.24

CN 107887173 A, 2018.04.06

(43) 申请公布日 2021.01.19

CN 102800774 A, 2012.11.28

(73) 专利权人 苏州科技大学

CN 105752967 B, 2018.10.09

地址 215009 江苏省苏州市虎丘区滨河路
298号

CN 109326458 A, 2019.02.12

专利权人 苏州窄带半导体科技有限公司

CN 109573991 A, 2019.04.05

US 10777810 B2, 2020.09.15

(72) 发明人 刘宏 刘伟祎 程新利 章于道

WO 2018017369 A2, 2018.01.25

CN 103700859 A, 2014.04.02

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

季辰辰, 米红宇, 杨生春. 超级电容器在器件
设计以及材料合成的研究进展.《科学通报》
.2019, 第64卷(第1期), 第10-13页.

代理人 吴芳

审查员 马绍帅

(51) Int. Cl.

H01M 8/16 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种电子皮肤生物燃料电池的制备方法及
生物燃料电池

(57) 摘要

本发明公开了一种电子皮肤生物燃料电池的制备方法及生物燃料电池,制备方法包括:制备阳极和阴极基板,其上制备有生物阳极的底层电子传导层和生物阴极的底层电子传导层;将制备得到的阳极材料印刷到基板的阳极位点上,将制备得到的阴极材料印刷到基板的阴极位点上,其中,对碳纳米管进行活化处理之后,与萘醌的混合物在氩气氛围球磨,再与乙酸、戊二醛、去离子水、壳聚糖和乳酸氧化酶混合搅拌得到溶胶状的阳极材料;对碳纳米管进行活化处理后,在氮气氛围球磨,再与全氟树脂、去离子水混合搅拌得到溶胶状的阴极材料。本发明利用石墨烯和碳纳米管的键合获得快速的电子传输路径,再对碳纳米管进行修饰,获得高功率密度的柔性生物燃料电池。

1. 一种高功率密度的电子皮肤生物燃料电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

制备阳极和阴极基板,其中,所述阳极和阴极基板上制备有生物阳极的底层电子传导层和生物阴极的底层电子传导层;

将制备得到的阳极材料印刷到所述阳极和阴极基板的阳极位点上,将制备得到的阴极材料印刷到所述阳极和阴极基板的阴极位点上,其中,

所述阳极材料通过以下方法制备得到:对碳纳米管进行活化处理,将活化处理后的碳纳米管与萘醌的混合物置于真空球磨罐中,再对所述真空球磨罐抽真空并注入氩气后进行行星球磨,得到经修饰的碳纳米管;将所述经修饰的碳纳米管与乙酸、戊二醛、去离子水、壳聚糖和氧化酶混合,并搅拌得到溶胶状的阳极材料;

所述阴极材料通过以下方法制备得到:对碳纳米管进行活化处理,将活化处理后的碳纳米管置于真空球磨罐中,再对所述真空球磨罐抽真空并注入氮气后进行行星球磨,得到氮掺杂的碳纳米管;将所述氮掺杂的碳纳米管与全氟树脂、去离子水混合,并搅拌得到溶胶状的阴极材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,还包括在印刷有阳极材料的阳极位点和印刷有阴极材料的阴极位点位置对准定位孔盖上的凸形压板,并对其进行烘烤固化,再在氢等离子气氛中对所述阳极位点和阴极位点进行表面微蚀和活化。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述阳极和阴极基板的制备方法包括:

制备基片,在PI基材上涂胶覆铜,并在电极pad区域制作小孔,利用湿法刻蚀工艺形成电极图形,再电镀金膜、电镀镍膜;

采用气相沉积法,在镀金基底和镀镍基底处沉积单层或多层石墨烯;

对沉积石墨烯的基片衬底加热,原位制备纳米量级的碳纳米管,再用氢等离子体对表面进行刻蚀处理,形成阳极镀镍基底及阴极镀金基底。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述电镀金膜、电镀镍膜包括以下步骤:

将基板上连接阴阳极的2N个引出电极并接后连接到电化学工作站的挂架电极上,并在所述挂架上挂置参考铜片,通过电化学沉积金膜,随后取出所述挂架,并利用去离子水水洗和利用中和液浸泡固膜,再利用去离子水水洗后,测量所述参考铜片上沉积的金膜厚度;

断开与阴极相连的N个引出电极,将三个阳极的N个引出电极并接后连接到电化学工作站的挂架电极上,并在所述挂架上挂置已镀金的所述参考铜片,通过电化学沉积多孔镍膜,随后取出所述挂架,并利用去离子水水洗和利用中和液浸泡固膜,再利用去离子水水洗后,测量所述参考铜片上沉积的镍膜厚度。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述对碳纳米管进行活化处理的步骤如下:

利用硝酸和高氯酸的混合液浸泡碳纳米管,并利用二次蒸馏水对完成浸泡的碳纳米管进行水洗至中性,再利用红外灯烤干完成水洗的碳纳米管。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述对沉积石墨烯的基片衬底加热的步骤为:在小于60秒的时长内对衬底加热至550-600℃。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,沉积单层或多层石墨烯的步骤如下:

采用等离子体增强化学气相沉积法,以 CH_4 和 H_2 为气源在镀金基底和镀镍基底处沉积平整结构的石墨烯。

8. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述镍膜能够由钴膜替代。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,利用磁力搅拌器搅拌2-4小时得到溶胶状的阳极材料或阴极材料。

10. 一种电子皮肤生物燃料电池,其特征在于,利用如权利要求1至9中任意一项所述的制备方法制备得到,所述生物燃料电池在20mM乳酸浓度下的功率密度达到 $2.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

一种电子皮肤生物燃料电池的制备方法及生物燃料电池

技术领域

[0001] 本发明涉及生物燃料电池领域,特别涉及一种电子皮肤生物燃料电池的制备方法及其生物燃料电池。

背景技术

[0002] 可穿戴电子由于其巨大的生物医学、计算、娱乐、国防和与环境相关的应用而引起了巨大的学术和工业兴趣。近年来,许多嵌入纺织品或直接安装在人体皮肤上的可穿戴设备的例子得到了证实。理想情况下,可穿戴电子设备应薄、紧凑、柔软且可拉伸,以便在不引起体感反应的情况下实现与人体皮肤的共形集成。由于新制造技术、材料创新和纳米技术的进步,研究人员已经成功地实现了这种可穿戴设备。然而,在实际应用中实现采用的一个关键挑战是缺乏相应的薄可穿戴能源。大多数先前的努力要么依赖于大体积电池的集成,这严重损害了可穿戴性。为了解决这一问题,已经努力开发薄的、可伸缩的电池和超级电容器。然而,这种系统的储能能力有限,需要经常充电。另一种方法是无线能量传输为可穿戴设备供电,通常是通过近场通信(NFC)芯片组实现,然而这种方法需要一个大的、近距离的电源,将受试者拴在固定位置(尽管是无线的),防止受试者自由行为使用。一种有前途的替代方法是开发一种可穿戴的能量采集器,它可以从人体运动、太阳、体温和生物流体中清除能量。其中,利用生物流体,特别是人体汗液,通过可穿戴的生物燃料电池(以下简称BFC)发电是一个很有吸引力的途径,因为这些系统依靠无害的生物分子进行能量转换。可穿戴生物燃料电池的最新发展成果表明,可以将容易获得的乳酸汗液转化为电能。然而,由于可穿戴生物燃料系统的低功率密度和缺乏柔软、可伸展的皮肤接触特性,该领域的进展受到限制。

[0003] 尽管各种柔性结构的利用人体汗液的生物燃料电池结构基电极组分相继被提出,但其实际结构的制备工艺很难保证器件的机械强度、界面的良好交联和高效的电子传输,并且制造成本很高。本发明是利用图形转移、丝网印刷、电化学沉积和薄膜沉积技术设计制备的一种高功率密度的电子皮肤生物燃料电池,通过新颖的电极结构和组分选择获得高的输出功率密度和低的制备成本。关键是活性组分和碳纳米管紧密接触,以减轻浸出和随之而来的功率输出下降。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术存在的不足,本发明提供了集图形转移、丝网印刷、电化学沉积和薄膜沉积技术设计制备的一种电子皮肤生物燃料电池的制备方法及生物燃料电池,所述技术方案如下:

[0005] 一方面,提供了一种高功率密度的电子皮肤生物燃料电池(简称BFC)的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 制备阳极和阴极基板,其中,所述阳极和阴极基板上制备有生物阳极的底层电子传导层和生物阴极的底层电子传导层;

[0007] 将制备得到的阳极材料印刷到所述阳极和阴极基板的阳极位点上,将制备得到的阴极材料印刷到所述阳极和阴极基板的阴极位点上,其中,

[0008] 所述阳极材料通过以下方法制备得到:对碳纳米管进行活化处理,将活化处理后的碳纳米管与萘醌的混合物置于真空球磨罐中,再对所述真空球磨罐抽真空并注入氩气后进行行星球磨,得到经修饰的碳纳米管;将所述经修饰的碳纳米管与乙酸、戊二醛、去离子水、壳聚糖和乳酸氧化酶混合,并搅拌得到溶胶状的阳极材料;

[0009] 所述阴极材料通过以下方法制备得到:对碳纳米管进行活化处理,将活化处理后的碳纳米管置于真空球磨罐中,再对所述真空球磨罐抽真空并注入氮气后进行行星球磨,得到氮掺杂的碳纳米管;将所述氮掺杂的碳纳米管与全氟树脂、去离子水混合,并搅拌得到溶胶状的阴极材料。

[0010] 进一步地,所述制备方法还包括在印刷有阳极材料的阳极位点和印刷有阴极材料的阴极位点位置对准定位孔盖上的凸形压板,并对基板和凸形压板一齐进行烘烤固化,再在氢等离子气氛中对所述阳极位点和阴极位点进行表面微蚀和活化。

[0011] 进一步地,所述阳极和阴极基板的制备方法包括:

[0012] 制备基片,在PI基材上涂胶覆铜,并在电极pad区域制作小孔,利用湿法刻蚀工艺形成电极图形,再电镀金膜、电镀镍膜;

[0013] 采用气相沉积法,在镀金基底和镀镍基底处沉积单层或多层石墨烯;

[0014] 对沉积石墨烯的基片衬底加热,原位制备纳米量级的碳纳米管,再用氢等离子体对表面进行刻蚀处理,形成阳极镀镍基底及阴极镀金基底。

[0015] 进一步地,所述电镀金膜、电镀镍膜包括以下步骤:

[0016] 将基板上连接阴阳极的2N个引出电极并接后连接到电化学工作站的挂架电极上,并在所述挂架上挂置参考铜片,通过电化学沉积金膜,随后取出所述挂架,并利用去离子水水洗和利用中和液浸泡固膜,再利用去离子水水洗后,测量所述参考铜片上沉积的金膜厚度;

[0017] 断开与阴极相连的N个引出电极,将三个阳极的N个引出电极并接后连接到电化学工作站的挂架电极上,并在所述挂架上挂置已镀金的所述参考铜片,通过电化学沉积多孔镍膜,随后取出所述挂架,并利用去离子水水洗和利用中和液浸泡固膜,再利用去离子水水洗后,测量所述参考铜片上沉积的镍膜厚度。

[0018] 进一步地,所述对碳纳米管进行活化处理的步骤如下:

[0019] 利用硝酸和高氯酸的混合液浸泡碳纳米管,并利用二次蒸馏水对完成浸泡的碳纳米管进行水洗至中性,再利用红外灯烤干完成水洗的碳纳米管。

[0020] 进一步地,所述对沉积石墨烯的基片衬底加热的步骤为:在小于60秒的时长内对衬底加热至550-600℃。

[0021] 进一步地,沉积单层或多层石墨烯的步骤如下:

[0022] 采用等离子体增强化学气相沉积法,以 CH_4 和 H_2 为气源在镀金基底和镀镍基底处沉积平整结构的石墨烯。

[0023] 进一步地,所述镍膜能够由钴膜替代。

[0024] 进一步地,利用磁力搅拌器搅拌2-4小时得到溶胶状的阳极材料或阴极材料。

[0025] 另一方面,提供了一种电子皮肤生物燃料电池,利用如上所述的制备方法制备得

到,所述生物燃料电池在20mM乳酸浓度下的功率密度达到 $2.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0026] 本发明提供的技术方案带来的有益效果如下:

[0027] a. 纳米材料改性后的高电化学活性表面积 (ECSA-electrochemically active surface area) 增加了2800倍;

[0028] b. 石墨烯和碳纳米管 (CNTs和rGO) 之间的 π - π 键相互作用增强LOx和rGO之间电子转移速率;

[0029] c. 降低氧化反应过电位的NQ氧化还原介质;

[0030] d. 掺氮碳纳米管获得的催化活性位点实现了优先四电子路径的氧还原反应路径,促进了电催化动力学;

[0031] e. 活性的石墨烯层与碳纳米管的有效键合。

具体实施方式

[0032] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案,更清楚地了解本发明的目的、技术方案及其优点,以下结合具体实施例对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。另外,虽然本文可提供包含特定值的参数的示范,但应了解,参数无需确切等于相应的值,而是可在可接受的误差容限或设计约束内近似于相应的值。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范围。除此,本发明的说明书和权利要求书中的术语“包括”和“具有”以及他们的任何变形,意图在于覆盖不排他的包含,例如,包含了一系列步骤或单元的过程、方法、装置、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元,而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

[0033] 本发明涉及一种生物燃料电池的设计方法,尤其是一种碳基催化氧化还原反应的生物燃料电池设计方法,确切的说是一种结合图形转移、丝网印刷、电化学沉积和薄膜沉积技术设计制备一种高功率密度的电子皮肤生物燃料电池 (BFC),通过新颖的低维碳基材料选择和结构设计获得高比表面积的电极结构,利用石墨烯和碳纳米管的 π - π 键合获得快速的电子传输路径,再对碳纳米管进行相关的修饰,获得20mM乳酸浓度下功率密度达到 $2.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 的柔性生物燃料电池 (BFC)。先进的可持续能源储存与转换技术已引起学术界和工业界的广泛关注,由于化石燃料的加速消耗和环境污染,质子交换膜燃料电池 (pemfc) 和可充电金属空气电池 (MABs) 是下一代清洁发电的能源装置。本发明所设计的可拉伸的电子皮肤型生物燃料系统 (E-BFC),利用汗液中的乳酸为能量来源,通过阳极的乳酸氧化反应和阴极的氧化还原反应为密集型低能耗蓝牙 (BLE) 无线电和发光二极管 (LED) 供电。广泛应用于便携式、可穿戴和分布式人体传感器网络系统等领域。

[0034] 在本发明的一个实施例中,提供了一种高功率密度的电子皮肤生物燃料电池的制备方法,包括以下步骤:

[0035] S1、制备阳极和阴极基板,其中,所述阳极和阴极基板 (以下简称基板) 上制备有生物阳极的底层电子传导层和生物阴极的底层电子传导层。

[0036] 具体地,所述阳极和阴极基板的制备方法包括:

[0037] 制备基片,在超薄PI (聚酰亚胺) 基材上涂胶覆铜,在本实施例中特别为8-25微米

厚的压延光滑铜箔,并菲林制版(具体为在电极pad区域制作随机分布、孔径为0.1-0.3mm的小孔),利用湿法刻蚀工艺形成电极图形,再电镀金膜、电镀镍膜;

[0038] 采用气相沉积法,在镀金基底和镀镍基底处沉积单层或多层石墨烯,本实施例中具体为采用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD),以 CH_4 和 H_2 为气源在镀金基底和镀镍基底处沉积平整结构的石墨烯,即在前面流程完成后制得的P-Ni/gold/PI和gold/PI底层结构上对准覆盖石墨烯沉积掩膜模板,沉积平整结构的石墨烯;

[0039] 对沉积石墨烯的基片衬底快速加热至550-600℃,特别地,本实施例中衬底快速加热操作为在小于60秒的时长内对衬底加热至550-600℃,在小于60秒的时长内原位制备纳米量级的碳纳米管,再用氢等离子体对表面进行刻蚀处理,增强表面活性,以利于后续碳纳米管电极的交联,形成阳极镀镍基底及阴极镀金基底。

[0040] 其中,所述电镀金膜、电镀镍膜包括以下步骤:

[0041] 以三个阴极、三个阳极的BFC电极结构为例,将基板上连接阴阳极的6个引出电极并接后连接到电化学工作站的挂架电极上,并在所述挂架合适位置上挂置参考铜片(用于沉积后的膜厚测量),通过电化学沉积4N金膜(膜厚范围为40-80纳米),随后取出所述挂架,并利用去离子水水洗三道和利用中和液浸泡固膜,再利用去离子水水洗三道后,测量所述参考铜片上沉积的金膜厚度;

[0042] 断开与阴极相连的3个引出电极,将三个阳极的3个引出电极并接后连接到电化学工作站的挂架电极上,并在所述挂架上合适位置挂置已镀金的所述参考铜片(用于沉积后的膜厚测量),通过电化学沉积多孔镍膜(膜厚范围为30-50微米),随后取出所述挂架,并利用去离子水水洗三道和利用中和液浸泡固膜,再利用去离子水水洗三道后,测量所述参考铜片上沉积的镍膜厚度。

[0043] S2、将制备得到的阳极材料印刷到所述基板的阳极位点上,将制备得到的阴极材料印刷到所述基板的阴极位点上,其中,

[0044] 在本实施例中,所述阳极材料通过以下方法制备得到:对碳纳米管进行活化处理,将活化处理后的碳纳米管与萘醌(可以掺入少量紫草酸萘醌化合物,以提高亲电活性和输出功率密度)的混合物置于真空球磨罐中,再对所述真空球磨罐抽真空并注入高压氩气后进行行星球磨2-4h,得到经修饰的碳纳米管;待冷却后测压,根据压力大小分别注入氩气或放出氩气至大气压状态,取出样品并真空封装,并留取小量样品作测试用,具体表征手段主要是SEM结构表征和EDS成分表征。将所述经修饰的碳纳米管与乙酸、戊二醛、去离子水、壳聚糖和微量酶(根据不同的人体代谢液选择不同的乳酸氧化酶)混合后一起置于烧杯中,并搅拌得到溶胶状的阳极材料,本实施例中具体为利用磁力搅拌器搅拌2-4小时得到溶胶状的阳极材料,再将阳极材料通过阳极通孔模板印刷到rGO/h-Ni电极上。

[0045] 在本实施例中,所述阴极材料通过以下方法制备得到:对碳纳米管进行活化处理,将活化处理后的碳纳米管置于真空球磨罐中,再对所述真空球磨罐抽真空并注入高压氮气(也可以注入氮气和氩气)后进行行星球磨4-6h,得到氮掺杂的碳纳米管(N-doped-CNTs),在具体的一个实施例中,可以通过PECVD方法实现阴极碳纳米管掺氮,以改变碳-氮键合形式以提高氧还原反应催化活力;待冷却后测压,根据压力大小分别注入氩气或放出氩气至大气压状态,取出样品并真空封装,并留取小量样品作测试用,具体表征手段主要是SEM结构表征、EDS组分表征和XPS键合结构表征。将所述氮掺杂的碳纳米管与两微升0.5%Nafion

全氟树脂溶液、去离子水混合后一起置于烧杯中,并搅拌得到溶胶状的阴极材料,本实施例中具体为利用磁力搅拌器搅拌2-4小时得到溶胶状的阴极材料,再将阴极材料通过阴极通孔模板印刷到rGO/Au电极上。

[0046] 以上制备阳极材料和阴极材料的过程均包括对碳纳米管进行活化处理的操作,活化处理的步骤如下:

[0047] 将一定的CNT(碳纳米管)加入到一定量的体积比为1:3的硝酸和高氯酸混合液中充分浸泡4-8h,用二次蒸馏水洗至中性,红外灯下烤干。

[0048] 在本实施例中,在将阳极材料印刷到所述基板的阳极位点上,将阴极材料印刷到所述基板的阴极位点上之后,还包括在印刷有阳极材料的阳极位点和印刷有阴极材料的阴极位点位置对准定位孔盖上的凸形压板,在35-55℃下加压烘烤120-180分钟固化,随后在氢等离子气氛中进行表面微蚀和活化,获得较高ECSA(electrochemically active surface area)的活性生物结。在本实施例中,还包括将适量的0.5%Nafion全氟树脂溶液滴入 $\text{NO}_x(\text{Lo}_x)/\text{CNT-NQ/rGO/h-Ni}$ 生物结上,以在操作期间保护酶。

[0049] 需要说明的是,以上步骤中的各工艺段时长的协同控制可以调制阳极、阴极的材料微结构及相关电子转移特性,以获得最高的电传输性能和功率密度。以上工艺流程也适用于其它碳基材料作为阴阳极基材的生物燃料电池制备和不同于人体代谢液的能量来源的生物燃料电池制备。

[0050] 在本发明的一个实施例中,由钴膜替代镍膜,调制石墨烯金属催化生长机制,具体地,步骤S1中,制备基片,在PI基材上涂胶覆铜,并在电极pad区域制作小孔,利用湿法刻蚀工艺形成电极图形,再电镀金膜、电镀钴膜;采用气相沉积法,在电镀基底处沉积单层或多层石墨烯;即所述阳极位点以镍膜为基底。本发明由钴膜替代镍膜的实施例即为将上述实施例中所有涉及到的“镍”替换为“钴”,形成新的技术方案,在此不再赘述。本发明主张对“钴”的替换方案作同样的保护。

[0051] 在本发明的一个实施例中,提供了一种电子皮肤生物燃料电池,利用如上所述的制备方法制备得到,所述电子皮肤生物燃料电池的能量来源为各种人体代谢液,所述生物燃料电池在20mM乳酸浓度下的功率密度达到 $2.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0052] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。