(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 18 日 (18.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/118510 A1

(51) 国际专利分类号:
C25B 11/06 (2006.01) *C23C 16/30* (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) *C25B 1/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/120236

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 11 日 (11.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 唐永炳 (TANG, Yongbing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 胡渊 (HU, Yuan); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 杨扬 (YANG, Yang); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 徐梦琦 (XU, Mengqi); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 张文军 (ZHANG, Wenjun); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条 (3))。

(54) **Title:** BORON-SILICON CO-DOPED DIAMOND ELECTRODE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种硼硅共掺杂金刚石电极及其制备方法与应用

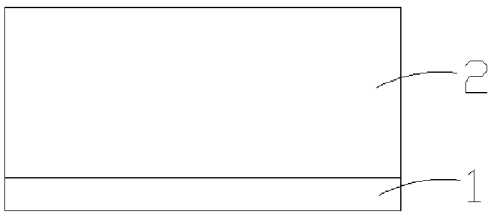


图 1

(57) **Abstract:** A boron-silicon co-doped diamond electrode, a preparation method therefor and use thereof. The boron-silicon co-doped diamond electrode comprises a substrate and a boron-silicon co-doped diamond layer provided on the substrate. The boron-silicon co-doped diamond electrode can effectively improve the conductivity of a diamond layer by doping boron element into the diamond layer, and can effectively improve the catalytic activity of the diamond layer by doping silicon element. Therefore, boron-silicon co-doping significantly increases the conductivity and catalytic activity of the diamond electrode, and in turn improves the production of ammonia gas through electrocatalytic nitrogen reduction. A preparation method for a boron-silicon co-doped diamond electrode can prepare a boron-silicon co-doped diamond electrode having excellent catalytic performance by means of simple processes, thereby simplifying preparation steps and reducing costs. Also disclosed are application examples where the boron-silicon co-doped diamond electrode is applied to electrocatalytic nitrogen reduction.

WO 2020/118510 A1

[见续页]

(57) 摘要：一种硼硅共掺杂金刚石电极及其制备方法与应用，其中硼硅共掺杂金刚石电极包括基体以及设于所述基体上的硼硅共掺杂金刚石层。一种硼硅共掺杂金刚石电极，通过在金刚石层中掺入硼元素，可有效地提高金刚石层的导电性；而硅元素的掺入，可有效地提高金刚石层的催化活性。因此硼硅共掺杂使得金刚石电极的导电性和催化活性有显著增加，进而提高电催化氮气还原生成氨气的产量。一种硼硅共掺杂金刚石电极的制备方法，通过简单的工艺便可制备出催化性能优异的硼硅共掺杂金刚石电极，简化了制备步骤，降低了成本。还包括将硼硅共掺杂金刚石电极应用于电催化还原氮气中的应用事例。

一种硼硅共掺杂金刚石电极及其制备方法与应用

技术领域

本发明属于电化学催化技术领域，具体涉及一种硼硅共掺杂金刚石电极及其制备方法与应用。

背景技术

氨气对人类社会有着非常重要的作用。它不仅可以用于化工生产，还可以促进农作物的生长。采用电催化氮气还原生成氨气（Nitrogen Reduction Reaction，NRR）技术是一种潜在的的解决目前工业生产中所面临问题的办法。电催化还原是否能够高效的进行，对电极的催化活性有着很高的要求；同时在水系溶液中，析氢反应相较于NRR反应更容易进行，并且NRR反应还经常伴随着副反应的产生。上述原因都制约着氨气的转化率。

目前，通常采用过渡金属或过渡金属的化合物（如过渡金属氧化物、过渡金属氮化物、过渡金属碳化物）作为电极，但上述电极材料还是有着诸多的缺点，例如催化活性低、电极材料稳定性差、反应过程中生成副产物、成本高。因此，现在还并没有一种高效、安全的可用于催化氮气还原生成氨气的电极。

发明内容

鉴于此，本发明提供了一种硼硅共掺杂金刚石电极及其制备方法与应用，通过在金刚石层中掺入硅元素和氮元素，提高了电极的导电性和催化活性。

本发明第一方面提供了一种硼硅共掺杂金刚石电极，包括基体以及设于所述基体上的硼硅共掺杂金刚石层。

本发明第一方面提供的一种硼硅共掺杂金刚石电极，通过在金刚石层中掺入硼元素，可有效地提高金刚石层的导电性；而硅元素的掺入，可有效地提高金刚石层的催化活性。因此硼硅共掺杂可以有效地提高金刚石的导电性和催化活性，极大地提高电催化氮气还原生成氨气的产量。

其中，所述硼硅共掺杂金刚石层中硼元素的质量分数为 0.05-0.5%、硅元素的质量分数为 0.05-2.5%。

其中，所述硼硅共掺杂金刚石层中硅元素的含量由靠近所述基体的一侧至远离所述基体的一侧逐渐增加。

其中，所述硼硅共掺杂金刚石层中晶粒尺寸为 5-50nm。

其中，所述硼硅共掺杂金刚石层的厚度为 500nm-10μm。

其中，所述基体为碳布。

本发明第二方面提供了一种硼硅共掺杂金刚石电极的制备方法，包括:

取基体，将所述基体进行清洗，再对清洗后的所述基体进行金刚石植晶操作。

在所述基体表面沉积硼硅共掺杂金刚石层，得到硼硅共掺杂金刚石电极，所述硼硅共掺杂金刚石电极包括所述基体以及设于所述基体上的所述硼硅共掺杂金刚石层。

本发明第二方面提供的制备方法，通过简单的工艺即可制备出电催化氮气还原生成氨气性能优异的硼硅共掺杂金刚石电极，制备简单，成本低廉，在较恶劣的情况下使用寿命较高，具有很强的实用性。

其中，采用热丝化学气相沉积法在所述基体表面沉积硼硅共掺杂金刚石层，在所述沉积过程中，通入的气体包括气态碳源、氢气、氩气、气态硼源和

气态硅源，所述气态碳源的流量为 7.5-25sccm、所述氢气的流量为 25-132.5sccm，所述氩气的流量为 200-360sccm，所述气态硼源的流量为 10-100sccm，所述气态硅源的流量为 1-100sccm，沉积压强为 1000-5000Pa，所述基体的温度为 500-850℃，沉积时间为 1-10h。

其中，所述气态硅源的流量逐渐增大。

本发明第三方面提供了本发明第一方面所述的硼硅共掺杂金刚石电极在电催化还原氮气中的应用。

本发明第三方面利用本发明第一方面提供的硼硅共掺杂金刚石电极来电催化还原氮气产生氨气，催化效率、催化产量较高。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案，下面将对本发明实施例中所需要使用的附图进行说明。

图 1 为本发明实施例中硼硅共掺杂金刚石电极的结构示意图；

图 2 为本发明另一实施例中硼硅共掺杂金刚石电极的结构示意图；

图 3 为本发明实施例中硼硅共掺杂金刚石电极的制备方法的工艺流程图。

具体实施方式

以下是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

请参考图 1，本发明实施例提供的一种硼硅共掺杂金刚石电极，包括基体

1 以及设于所述基体 1 上的硼硅共掺杂金刚石层 2。

首先，金刚石层具有一定的化学惰性，，因此可有效地提高硼硅共掺杂金刚石电极的稳定性和使用寿命。但金刚石层是宽禁带半导体材料，本身的导电性较低。然而当硼元素掺入金刚石层后，可有效地提高电极的导电性，甚至可实现半金属甚至金属的导电性，电阻率可低至 0.001Ω cm。另外，硼掺杂金刚石电极具有宽的电化学窗口，低背景电流等优势，宽电化学窗口和高析氢电位，可以有效地抑制析氢反应的进行，促进 NRR 反应的进行，提高了氨气的转化率。

其次，由于氮气具有弱路易斯碱性，因此需要寻找一种路易斯酸性的电极催化剂促进氮气分子的吸附与反应。硅元素 21 元素的电负性（1.90）相较于硼（2.04）和 C（2.55）都更低，当硅元素 21 掺入金刚石层中或掺硼金刚石层中时，带正电荷的硅原子更有利于吸附氮气，从而为氨气的生成提供优良的催化活性位点，使得电极在催化反应过程中有优良的选择还原性，可以有效地防止副产物的产生，提高了硅掺杂金刚石电极的催化活性。因此，当在金刚石层中同时掺入硼元素和硅元素 21 时，可同时提高硼硅共掺杂金刚石电极的导电性和催化活性，极大地提高了氨气的转化率。另外，通过硼与硅元素 21 的共同掺杂，调节了基体 1 与金刚石薄膜之间的热膨胀系数，使得两者之间的热膨胀系数更加接近，从而提高了金刚石薄膜与基体 1 间的结合性能，在一定程度上提高了电极的稳定性。同时不含金属元素的硼硅共掺杂金刚石电极，也在一定程度上减少了环境污染。

本发明优选实施方式中，所述硼硅共掺杂金刚石层 2 中硼元素的质量分数为 0.05-0.5%、硅元素 21 的质量分数为 0.05-2.5%，剩下的质量分数为碳元素。

硼元素可以提高硼硅共掺杂金刚石电极的导电性，但同时会使电化学窗口变窄，会一定程度上促进析氢反应的进行，从而抑制了 NRR 反应的进行。当硼元素的含量过少时，硼硅共掺杂金刚石电极的导电性较差，当硼元素的含量过多时，析氢反应会被明显地促进。因此本发明需要掺入适当的硼元素才可以获得综合性能优异的硼硅共掺杂金刚石电极。

同理，硅元素 21 可以提高硼硅共掺杂金刚石电极的催化活性，但硅元素 21 在金刚石层中会生成碳化硅，虽然硅和碳化硅都具有良好的催化活性，但碳化硅不导电。因此当硅元素 21 过少时，硼硅共掺杂金刚石电极的催化活性较差，当硅元素 21 过多时，硼硅共掺杂金刚石电极的导电性下降。因此本发明需要掺入适当的硅元素 21 才可以获得综合性能优异的硼硅共掺杂金刚石电极。

从上述可知，硅元素 21 和硼元素会相互影响，硅元素 21 由于会生成碳化硅而影响硼硅共掺杂金刚石电极的导电性，而硼元素的加入可以提高导电性。因此硅元素 21 和硼元素的掺杂量并不是简简单单的单独掺入，硅元素 21 和硼元素是一个整体，是不可分割独立来看的。因此，本发明掺入硼元素的质量分数为 0.05-0.5%、硅元素 21 的质量分数为 0.05-2.5%，才能获得综合性能优异的硼硅共掺杂金刚石电极。优选地，所述硼硅共掺杂金刚石层 2 中硼元素的质量分数为 0.1-0.4%、硅元素 21 的质量分数为 0.1-2%。更优选地，所述硼硅共掺杂金刚石层 2 中硼元素的质量分数为 0.2-0.3%、硅元素 21 的质量分数为 0.15-2%。

本发明优选实施方式中，硼硅共掺杂金刚石层 2 中硅元素、硼元素和碳元素可以是均匀分布的，以使硼硅共掺杂金刚石电极的综合性能达到平均水平来

实现较高的使用寿命。另外，硅元素、硼元素和碳元素也可以是变化的，以实现在硼硅共掺杂金刚石层 2 的不同部位凸显出不同的性能来实现较高的催化性能。例如在硼硅共掺杂金刚石层 2 靠近基体 1 的一侧通过改变元素分布提高硼硅共掺杂金刚石层 2 与基体 1 的结合力性能，或在硼硅共掺杂金刚石层 2 远离基体 1 的一侧通过改变元素分布提高硼硅共掺杂金刚石层 2 的催化性能。

请参考图 2，本发明优选实施方式中，所述硼硅共掺杂金刚石层 2 中硅元素 21 的含量由靠近所述基体 1 的一侧至远离所述基体 1 的一侧逐渐增加。本发明硼硅共掺杂金刚石层 2 中硅元素 21 并不是均匀分布的，因为硅元素 21 可以提高催化活性，而电极在使用过程中，应用最多的部位是电极的表面，因此硅元素 21 的含量由靠近所述基体 1 的一侧至远离所述基体 1 的一侧逐渐增加可以使硼硅共掺杂金刚石层 2 表面的硅元素 21 含量提高，进一步地提高了硼硅共掺杂金刚石电极的催化活性。优选地，所述硅元素 21 的含量由 0.05% 增至 2.5%。

本发明优选实施方式中，硼硅共掺杂金刚石电极进一步包括设置在所述硼硅共掺杂金刚石层 2 表面的电极活性材料层。本发明中含有基体 1 的硼硅共掺杂金刚石层 2 可充当集流体，并在硼硅共掺杂金刚石层 2 的表面涂覆活性材料层，共同组成电极。

本发明优选实施方式中，所述硼硅共掺杂金刚石层 2 设置在所述基体 1 一侧表面或所述基体 1 相对的两侧表面。优选地，本发明的硼硅共掺杂金刚石层 2 可设在基体 1 的相对两侧，进一步提高硼硅共掺杂金刚石电极的催化性能。

本发明优选实施方式中，所述硼硅共掺杂金刚石层 2 中晶粒尺寸为 5-50nm。硼硅共掺杂金刚石层 2 中的晶粒尺寸同样是影响氨气转化率的一个重

要因素，纳米级晶粒尺寸的硼硅共掺杂金刚石层 2 具有丰富的晶界和可调控的缺陷，可提供更多的催化活性位点，因而具有更高的催化活性。优选地，硼硅共掺杂金刚石层 2 中晶粒尺寸为 10-40nm。更优选地，硼硅共掺杂金刚石层 2 中晶粒尺寸为 20-30nm。

本发明优选实施方式中，所述硼硅共掺杂金刚石层 2 的厚度为 500nm-10μm。优选地，硼硅共掺杂金刚石层 2 的厚度为 1μm-8μm。更优选地，硼硅共掺杂金刚石层 2 的厚度为 3μm-6μm。

本发明优选实施方式中，所述基体 1 为碳布。碳布具有优异的导电性能和电化学稳定性能。同时碳布通常具有三维网状结构，相较于现有的硅片基体 1 具有更大的比表面积，可更好地沉积金刚石；硼硅共掺杂高金刚石层由于是沉积在三维网状的碳布上，因此也提高了硼硅共掺杂高金刚石层的比表面积，进一步增加了硼硅共掺杂高金刚石层的活性位点，这在一定程度上又增强了硼硅共掺杂高金刚石电极的催化性能。优选地，所述碳布为三维网状的碳布。优选地，所述碳布的目数为 50-200 目。更优选地，所述碳布的目数为 100-150 目。

请参考图 3，本发明实施例提供的一种硼硅共掺杂金刚石电极的制备方法，包括:

步骤 1：取基体 1，将所述基体 1 进行清洗，再对清洗后的所述基体 1 进行金刚石植晶操作。

步骤 2：在所述基体 1 表面沉积硼硅共掺杂金刚石层 2，得到硼硅共掺杂金刚石电极，所述硼硅共掺杂金刚石电极包括所述基体 1 以及设于所述基体 1 上的所述硼硅共掺杂金刚石层 2。

本发明实施例提供的制备方法，通过简单的工艺即可制备出电催化氮气还

原生成氨气性能优异的硼硅共掺杂金刚石电极，制备简单，成本低廉，在较恶劣的情况下使用寿命较高，具有很强的实用性。

本发明优选实施方式中，采用热丝化学气相沉积法在所述基体 1 表面沉积硼硅共掺杂金刚石层 2，在所述沉积过程中，通入的气体包括气态碳源、氢气、氩气、气态硼源和气态硅源，所述气态碳源的流量为 7.5-25sccm、所述氢气的流量为 25-132.5sccm，所述氩气的流量为 200-360sccm，所述气态硼源的流量为 10-100sccm，所述气态硅源的流量为 1-100sccm，沉积压强为 1000-5000Pa，所述基体 1 的温度为 500-850℃，沉积时间为 1-10h。优选地，气态碳源为甲烷，气态硼源为三甲基硼烷，气态硅源为四甲基硅烷。其中三甲基硼烷为三甲基硼烷和氢气的混合气体，混合气中三甲基硼烷浓度为 0.1%，四甲基硅烷为四甲基硅烷和氢气的混合气体，混合气中四甲基硅烷浓度为 1%

本发明优选实施方式中，所述气态硅源的流量逐渐增大。优选地，所述气态硅源的流量由 0 逐渐增至 100sccm。

本发明优选实施方式中，在沉积过程中，使用钽丝作为热丝电源，热丝到基体 1 之间的距离为 6-25mm，热丝温度为 2000-2400℃，功率为 5000-7000w。

本发明实施例提供的本发明实施例所述的硼硅共掺杂金刚石电极在电催化还原氮气中的应用。

本发明实施例利用本发明实施例提供的硼硅共掺杂金刚石电极来电催化氮气还原产生氨气，催化效率、催化产量较高。另外，本发明实施例提供的硼硅共掺杂金刚石电极还可用于电催化二氧化碳还原，氧还原，甲醇氧化等其他电化学反应，也具有很高的催化活性。

本发明实施例提供的一种用于电催化氮气还原生成氨气的双电池反应器，

其特征在于，包括工作电极、对电极和参比电极，所述工作电极包括如本发明实施例提供的硼硅共掺杂金刚石电极。

下面，本发明将分为多个实施例对本发明实施例做进一步说明。

实施例 1:

步骤 1：将碳布置于烧杯中，并加入 50mL 丙酮，将烧杯放入超声池中超声清洗 10min，再将丙酮换成乙醇，重复上述流程，通过两次超声步骤除去碳布表面的杂质，同时在表面形成一定的缺陷，形成植晶位点。然后取出碳布置于去离子水中超声清洗 10min。最后将清洗好的碳布置于纳米金刚石粉悬液中超声 1h，在碳布的表面植入金刚石晶种，超声结束之后，于室温下在氮气流中干燥碳布。

步骤 2：采用热丝化学气相沉积在碳布表面沉积硼硅共掺杂金刚石层 2，将已经进行过预处理的碳布基体 1 置于化学气相沉积设备内的基台上，保持碳布在热丝中间且与热丝平行，热丝与碳布表面的间距为 20mm，热丝功率为 6900w。将炉内压强抽至 0.1Pa 以下，然后通入反应混合气体，通入的气体包括气态甲烷、氢气、氩气、三甲基硼烷和四甲基硅烷，甲烷的流量为 10sccm、氢气的流量为 100sccm，氩气的流量为 360sccm，三甲基硼烷的流量为 20sccm，四甲基硅烷的流量为 10sccm，沉积压强为 1500Pa，基体 1 的温度为 500℃，沉积时间为 10h，得到硼硅共掺杂金刚石电极。

实施例 2:

步骤 1：将碳布置于烧杯中，并加入 50mL 丙酮，将烧杯放入超声池中超

声清洗 10min，再将丙酮换成乙醇，重复上述流程，通过两次超声步骤除去碳布表面的杂质，同时在表面形成一定的缺陷，形成植晶位点。然后取出碳布置于去离子水中超声清洗 10min。最后将清洗好的碳布置于纳米金刚石粉悬液中超声 1h，在碳布的表面植入金刚石晶种，超声结束之后，于室温下在氮气流中干燥碳布。

步骤 2：采用热丝化学气相沉积在碳布表面沉积硼硅共掺杂金刚石层 2，将已经进行过预处理的碳布基体 1 置于化学气相沉积设备内的基台上，保持碳布在热丝中间且与热丝平行，热丝与碳布表面的间距为 6mm，热丝功率为 5000w。将炉内压强抽至 0.1Pa 以下，然后通入反应混合气体，通入的气体包括气态甲烷、氢气、氩气、三甲基硼烷和四甲基硅烷，甲烷的流量为 25sccm、氢气的流量为 25sccm，氩气的流量为 200sccm，三甲基硼烷的流量为 100sccm，四甲基硅烷的流量为 100sccm，沉积压强为 5000Pa，基体 1 的温度为 850℃，沉积时间为 1h，得到硼硅共掺杂金刚石电极。

实施例 3：

步骤 1：将碳布置于烧杯中，并加入 50mL 丙酮，将烧杯放入超声池中超声清洗 10min，再将丙酮换成乙醇，重复上述流程，通过两次超声步骤除去碳布表面的杂质，同时在表面形成一定的缺陷，形成植晶位点。然后取出碳布置于去离子水中超声清洗 10min。最后将清洗好的碳布置于纳米金刚石粉悬液中超声 1h，在碳布的表面植入金刚石晶种，超声结束之后，于室温下在氮气流中干燥碳布。

步骤 2：采用热丝化学气相沉积在碳布表面沉积硼硅共掺杂金刚石层 2，

将已经进行过预处理的碳布基体 1 置于化学气相沉积设备内的基台上，保持碳布在热丝中间且与热丝平行，热丝与碳布表面的间距为 15mm，热丝功率为 6000w。将炉内压强抽至 0.1Pa 以下，然后通入反应混合气体，通入的气体包括气态甲烷、氢气、氩气、三甲基硼烷和四甲基硅烷，甲烷的流量为 16sccm、氢气的流量为 132sccm，氩气的流量为 280sccm，三甲基硼烷的流量为 60sccm，四甲基硅烷的流量为 50sccm，沉积压强为 3000Pa，基体 1 的温度为 700℃，沉积时间为 5h，得到硼硅共掺杂金刚石电极。

实施例 4：在实施例 1 的基础上，其他实验条件不变，仅将氩气的流量变为 330sccm，将四甲基硅烷的流量变为 40sccm。

实施例 5：在实施例 1 的基础上，其他实验条件不变，仅将氩气的流量变为 290sccm，将四甲基硅烷的流量变为 80sccm。

实施例 6：在实施例 4 的基础上，其他实验条件不变，将氢气的流量变为 330sccm，将氩气的流量变为 100sccm。

实施例 7：在实施例 4 的基础上，其他实验条件不变，将四甲基硅烷的流量由 1 逐渐升至 40sccm，氩气的流量由 360 逐渐降低至 330sccm。

效果实施例

采用实施例 1-7 得到的硼硅共掺杂金刚石电极制备成双电池反应器。采用

三电池体系，将制备的硼硅共掺杂金刚石电极作为工作电极，石墨棒为对电极，Ag/AgCl 为参比电极，工作电极和对电极间距 2cm，参比电极靠近工作电极。阴极室加入饱和的 0.1M 的 H_2SO_4 溶液，阳极室加入等体积的 0.1M 的 H_2SO_4 溶液。电催化还原 N_2 在-1.05-0V 的恒定电压下进行，之后分别在中性以及碱性电解液中进行还原性能的测试，最后分别通过靛酚蓝方法测定氮还原产生的氨气的产量。测试结果如表 1 所示。

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
产量 ($\mu g \cdot hr^{-1} \cdot cm^{-2}$)	5.6	5.9	6.4	7.1	9.7	8.4	8.9

表 1 氨气的产量

从表 1 可知，实施例 1-7 中，实施例 5 得到的硼硅共掺杂金刚石电极的电催化氮气还原生成氨气的性能最好，具有极高的氨气转化率，具有很强的实用性。从实施例 1，实施例 4 和实施例中可以看到，随着四甲基硅烷的流量从 10sccm 逐渐增至 80sccm，硼硅共掺杂金刚石电极的催化性能也在逐渐提高。从实施例 4 和实施例 6 中可以看出增加氢气的流量、降低氩气的流量，可调节金刚石的晶粒尺寸，以及非晶相和 sp^2 相在金刚石薄膜中的比例，进而提高硼硅共掺杂金刚石电极的催化性能。而从实施例 4 和实施例 7 中可以看出，硅元素 21 的含量由靠近所述基体 1 的一侧至远离所述基体 1 的一侧逐渐增加可使硼硅共掺杂金刚石表面的硅元素 21 大大增加，进一步地提高硼硅共掺杂金刚石电极的催化性能。

以上对本发明实施方式所提供的内容进行了详细介绍，本文对本发明的原理及实施方式进行了阐述与说明，以上说明只是用于帮助理解本发明的方法及

其核心思想；同时，对于本领域的一般技术人员，依据本发明的思想，在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处，综上所述，本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

权 利 要 求

1、一种硼硅共掺杂金刚石电极，其中，包括基体以及设于所述基体上的硼硅共掺杂金刚石层。

2、如权利要求 1 所述的硼硅共掺杂金刚石电极，其中，所述硼硅共掺杂金刚石层中硼元素的质量分数为 0.05-0.5%、硅元素的质量分数为 0.05-2.5%。

3、如权利要求 1 所述的硼硅共掺杂金刚石电极，其中，所述硼硅共掺杂金刚石层中硅元素的含量由靠近所述基体的一侧至远离所述基体的一侧逐渐增加。

4、如权利要求 1 所述的硼硅共掺杂金刚石电极，其中，所述硼硅共掺杂金刚石层中晶粒尺寸为 5-50nm。

5、如权利要求 1 所述的硼硅共掺杂金刚石电极，其中，所述硼硅共掺杂金刚石层的厚度为 500nm-10μm。

6、如权利要求 1 所述的硼硅共掺杂金刚石电极，其中，所述基体为碳布。

7、一种硼硅共掺杂金刚石电极的制备方法，其中，包括:

取基体，将所述基体进行清洗，再对清洗后的所述基体进行金刚石植晶操作;

在所述基体表面沉积硼硅共掺杂金刚石层，得到硼硅共掺杂金刚石电极，所述硼硅共掺杂金刚石电极包括所述基体以及设于所述基体上的所述硼硅共掺杂金刚石层。

8、如权利要求 7 所述的制备方法，其中，采用热丝化学气相沉积法在所述基体表面沉积硼硅共掺杂金刚石层，在所述沉积过程中，通入的气体包括气

态碳源、氢气、氩气、气态硼源、和气态硅源，所述气态碳源的流量为7.5-25sccm、所述氢气的流量为 25-132.5sccm，所述氩气的流量为200-360sccm，所述气态硼源的流量为 10-100sccm，所述气态硅源的流量为1-100sccm，沉积压强为 1000-5000Pa，所述基体的温度为 500-850℃，沉积时间为 1-10h。

9、如权利要求 8 所述的制备方法，其中，所述气态硅源的流量逐渐增大。

10、如权利要求 1-6 任一项所述的硼硅共掺杂金刚石电极在电催化还原氮气中的应用。



图 1

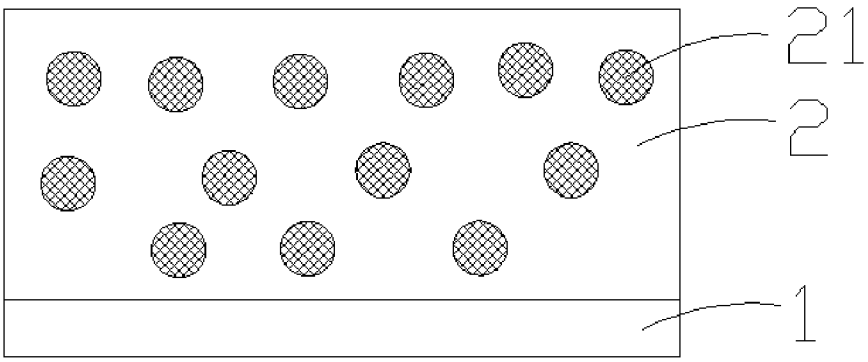

21
2
1

图 2

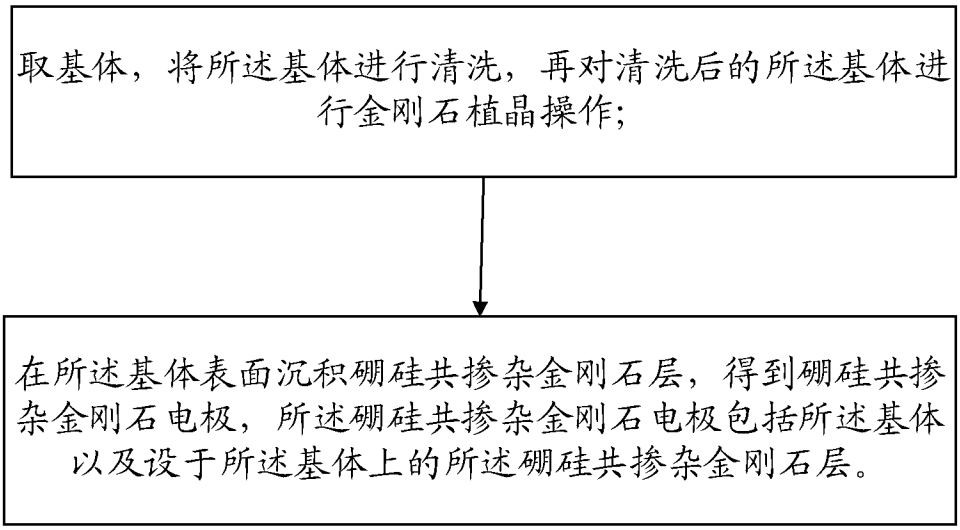

取基体，将所述基体进行清洗，再对清洗后的所述基体进行金刚石植晶操作;
在所述基体表面沉积硼硅共掺杂金刚石层，得到硼硅共掺杂金刚石电极，所述硼硅共掺杂金刚石电极包括所述基体以及设于所述基体上的所述硼硅共掺杂金刚石层。

图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/120236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 11/06(2006.01)i; C23C 16/455(2006.01)i; C23C 16/30(2006.01)i; C25B 1/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B/-; C23C/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI,CNABS,SIPOABS,中国期刊网全文数据库，万方，超星，读秀，ISI Web of Knowledge, Elsevier Science Direct: 金刚石，硼，硅，掺杂，电极，氨，电化学，深圳先进技术； Si，B，doping，silicon，doped，diamond，electrode，boron，film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102586762 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY ET AL.) 18 July 2012 (2012-07-18) description, paragraphs 0003-0021, and embodiment 1	1, 2, 4-8, 10
Y	WEI, Junjun, et al. "boron doped diamond thin film research" *Journal of Synthetic Crystals,* Vol. 36, No. 03, 30 June 2007 (2007-06-30), ISSN: 1000-985x, pp. 569-572	1, 2, 4-8, 10
Y	CN 108315711 A (NANJING UNIVERSITY OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS) 24 July 2018 (2018-07-24) claims 1-5	7, 8
A	CN 105688971 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 June 2016 (2016-06-22) entire document	1-10
A	CN 103757600 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY ET AL.) 30 April 2014 (2014-04-30) entire document	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 July 2019	**09 August 2019**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/120236

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018101347 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 07 June 2018 (2018-06-07) entire document	1-10
A	US 2007031694 A1 (PERMELEC ELECTRODE LTD.) 08 February 2007 (2007-02-08) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/120236

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 102586762 A	18 July 2012	CN 102586762 B	19 August 2015
CN 108315711 A	24 July 2018	None	
CN 105688971 A	22 June 2016	CN 105688971 B	10 April 2018
CN 103757600 A	30 April 2014	None	
WO 2018101347 A1	07 June 2018	None	
US 2007031694 A1	08 February 2007	DE 102006035854 A1	08 February 2007
		US 7468121 B2	23 December 2008
		JP 2007039720 A	15 February 2007
		DE 102006035854 B4	20 March 2014
		JP 4673696 B2	20 April 2011

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/120236

A. 主题的分类

C25B 11/06(2006.01)i; C23C 16/455(2006.01)i; C23C 16/30(2006.01)i; C25B 1/00(2006.01)n

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C25B/-; C23C/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

DWPI,CNABS,SIPOABS,中国期刊网全文数据库，万方，超星，读秀，ISI Web of Knowledge, Elsevier Science Direct:金刚石，硼，硅，掺杂，电极，氢，电化学，深圳先进技术，Si，B，doping，silicon，doped，diamond，electrode，boron，film

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 102586762 A (上海交通大学 等) 2012年 7月 18日 (2012-07-18) 说明书第0003-0021段，实施例1	1，2，4-8，10
Y	魏俊俊等. "硼掺杂金刚石薄膜研究" 人工晶体学报，第36卷，第03期，2007年 6月 30日 (2007-06-30)， ISSN：1000-985x， 第569-572页	1，2，4-8，10
Y	CN 108315711 A (南京航空航天大学) 2018年 7月 24日 (2018-07-24) 权利要求1-5	7，8
A	CN 105688971 A (大连理工大学) 2016年 6月 22日 (2016-06-22) 全文	1-10
A	CN 103757600 A (上海交通大学 等) 2014年 4月 30日 (2014-04-30) 全文	1-10
A	WO 2018101347 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 2018年 6月 7日 (2018-06-07) 全文	1-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2019年 7月 29日	2019年 8月 9日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 高天柱 电话号码 86-(10)-53962827

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2007031694 A1 (PERMELEC ELECTRODE LTD.) 2007年 2月 8日 (2007-02-08) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/120236

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102586762	A	2012年 7月 18日	CN	102586762	B	2015年 8月 19日
CN	108315711	A	2018年 7月 24日		无		
CN	105688971	A	2016年 6月 22日	CN	105688971	B	2018年 4月 10日
CN	103757600	A	2014年 4月 30日		无		
WO	2018101347	A1	2018年 6月 7日		无		
US	2007031694	A1	2007年 2月 8日	DE	102006035854	A1	2007年 2月 8日
				US	7468121	B2	2008年 12月 23日
				JP	2007039720	A	2007年 2月 15日
				DE	102006035854	B4	2014年 3月 20日
				JP	4673696	B2	2011年 4月 20日