



(21) 申请号 202210928478.5

(22) 申请日 2022.08.03

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路800号

(72) 发明人 付学成 程秀兰 王英 乌李瑛

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

专利代理师 胡晶

(51) Int. Cl.

H01B 1/16 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

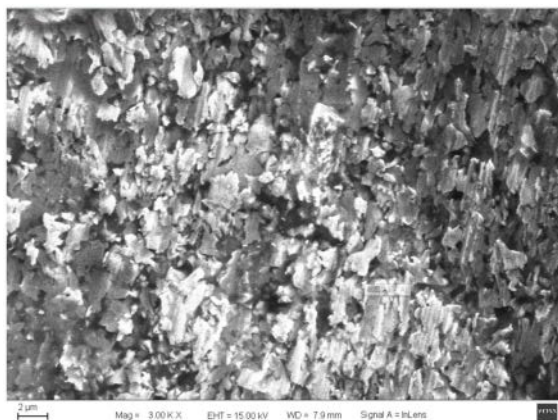
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种耐腐蚀导电材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种耐腐蚀导电材料及其制备方法。耐腐蚀导电材料是以 $\text{SiO}_2$ 和铂或金为主要成分的一种新型材料。该材料利用氨水、醋酸作为催化剂,正硅酸乙酯 (TEOS) 为 $\text{SiO}_2$ 源,甘油作为防裂剂,铂或金粉作为导体材料。利用氨水的催化使得硅-羟基化合物的溶解度增大,再利用醋酸的二步催化使硅-羟基化合物聚合成胶粒。往配制好的胶体里加入甘油作为防裂剂,添加适量的微米级粒度的铂或金粉,搅拌混合均匀。将制备好的胶体旋涂在硅片等不同的衬底上,利用快速退火炉进行热处理,可制备出一种新型耐腐蚀导电材料。本发明方法简单,具有非常好的可塑性,具有耐氧化,耐强酸、盐水的腐蚀性能,在海水中长时间工作,电阻不变,电阻率可调节的范围非常大。



1. 一种耐腐蚀导电材料,其特征在于,所述耐腐蚀导电材料包括 $\text{SiO}_2$ 和导电金属粉,通过如下方法制备得到:将硅酸脂类水解配制成溶胶,加入微米级或纳米级粒度的导电金属粉作为导体材料,混合均匀后,再进行热处理将硅酸酯类分解成二氧化硅,即得所述耐腐蚀导电材料。

2. 根据权利要求1所述的耐腐蚀导电材料,其特征在于,导电金属粉包括金粉、铂粉中的一种。

3. 根据权利要求1所述的耐腐蚀导电材料,其特征在于,所述耐腐蚀导电材料的电阻率可调节范围为 $2000 \sim 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

4. 根据权利要求1所述的耐腐蚀导电材料的制备方法,其特征在于,所述硅酸酯类为可配制溶胶的硅酸脂类,包括正硅酸己酯、正硅酸丁酯中的一种。

5. 根据权利要求1所述的耐腐蚀导电材料,其特征在于,所述水解是利用碱、酸两步催化,使硅酸酯类进行水解制备成胶体。

6. 根据权利要求5所述的耐腐蚀导电材料的制备方法,其特征在于,碱催化具体为:向硅酸酯类中加入氨水、去离子水,混合搅拌,保温处理,得碱催化浆料。

7. 根据权利要求5所述的耐腐蚀导电材料的制备方法,其特征在于,酸催化具体为:向将碱催化浆料中加入有机酸,保温处理,使硅-羟基化合物聚合成颗粒较大的胶粒,制得溶胶。

8. 根据权利要求1所述的耐腐蚀导电材料的制备方法,其特征在于,导电金属粉的颗粒大小为 $10\text{nm} \sim 50\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求1所述的耐腐蚀导电材料的制备方法,其特征在于,所述热处理分为三次热处理,第一次热处理温度 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ ,5~15分钟除去去离子水,第二次热处理温度 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ ,5~15分钟除去挥发类化学试剂,第三次热处理温度 $450 \sim 600^\circ\text{C}$ ,5~15分钟硅酸酯类分解成二氧化硅。

10. 一种如权利要求1所述的耐腐蚀导电材料在强酸环境、海洋探测中应用。

## 一种耐腐蚀导电材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及功能材料领域,具体涉及一种耐腐蚀导电材料及其制备方法;尤其涉及一种以正硅酸己酯 (TEOS) 或正硅酸丁酯和微米或纳米级粒度的铂粉或金粉制备出 $\text{SiO}_2$ 和铂为主要成分的新型耐腐蚀导电材料的方法。

### 背景技术

[0002] 在当今海洋探测工程领域需要用到各种仪器或者器件,这些仪器和器件中往往会涉及到各种电路。由于这些器件常年工作在海水里,普通的金属导电材料无法克服海水的腐蚀。铂金或黄金这些材料虽然有比较好的耐腐蚀性,但往往只能利用电子束蒸镀或者溅射的方法制备比较薄的薄膜。但在众多的海洋探测的器件中,有很多是深孔,管状的仪器,在其内部制作电极或者电路,难度非常大,用常规的薄膜沉积手段,如蒸发、溅射或者电镀的方法无法完成。如果将铂金或者黄金等耐腐蚀的材料,制备成类似银浆这种膏状或者胶体状,旋涂在深孔或者玻璃管内部,再进行热处理固化,就可以达到目的。

[0003] 这种以 $\text{SiO}_2$ 和铂(金)为主要成分的新型耐腐蚀导电材料和制备方法,具有首创性,在国内尚未见报道。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种耐腐蚀导电材料及其制备方法。本发明采用溶胶法,将正硅酸己酯 (TEOS) 或正硅酸丁酯进行水解,配制成胶体,加入甘油作为防裂剂,再加入微米级或纳米级粒度的铂粉(金粉)作为导体材料,利用玻璃棒搅拌或超声震荡混合均匀后,再利用快速退火炉或者氮气烘箱、马弗炉等进行热处理,制备出一种新耐耐腐蚀导电材料。该材料的电导率可以根据胶体中混入的铂粉比例进行调节。本发明方法更简单,制备的电极材料耐强酸和盐类腐蚀,方便在深孔或管状的仪器内部制备微米级以上的电极,尤其适合常年工作在海里的各种探测仪器作为电极材料使用,具有非常实用的应用前景。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0006] 本发明提供了一种耐腐蚀导电材料,所述耐腐蚀导电材料包括 $\text{SiO}_2$ 和导电金属粉,通过如下方法制备得到:将硅酸脂类水解配制成溶胶,加入微米级或纳米级粒度的导电金属粉作为导体材料,混合均匀后,再进行热处理将硅酸酯类分解成二氧化硅,即得所述耐腐蚀导电材料。

[0007] 进一步的,导电金属粉包括金粉、铂粉中的一种。本发明所用的导电金属是耐强酸腐蚀,不易氧化的金属,铁,铝之类的金属不行,最好的就是金粉、铂粉。

[0008] 进一步的,所述耐腐蚀导电材料的电阻率可调节范围为 $2000 \sim 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 。电阻率可根据胶体中混入的导电颗粒粉末比例(铂(金)的原子和二氧化硅分子的比例)进行调节,在 $-30^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 条件下,薄膜的电阻率可调节的范围约为 $2000 \sim 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0009] 进一步的,水解是利用碱、酸两步催化,使硅酸酯类进行水解制备成胶体。

[0010] 进一步的,所述硅酸酯类为可配制溶胶的硅酸脂类,包括正硅酸己酯 (TEOS)、正硅

酸丁酯中的一种。更为优选的,硅酸酯类为正硅酸己酯(TEOS)。

[0011] 进一步的,碱催化具体为:向硅酸酯类中加入氨水、去离子水,混合搅拌,保温处理,得碱催化浆料。碱类催化的目的是使得硅-羟基化合物的溶解度增大。碱催化中氨水、去离子水和硅酸酯类的用量体积比为1:2:10~1:3:10。氨水为15~28%浓度的氨水。保温处理的温度为50~80℃保温时间为36~120h。

[0012] 进一步的,酸催化具体为:向将碱催化浆料中加入有机酸,保温处理,使硅-羟基化合物聚合成颗粒较大的胶粒,制得溶胶。保温处理的温度为50~80℃,保温时间为8~12h。酸催化中酸用量与碱催化中氨水用量体积比为1:1~1:2。有机酸包括醋酸、甲酸、草酸中的一种。所述有机酸为8%~12%浓度的醋酸。

[0013] 酸、碱催化中保温的作用:保证水解速度,使得水解和胶体凝聚更充分。碱类只有氨水容易挥发最合适,其他的碱类不行。

[0014] 进一步的,在导电金属粉加入前加入防裂剂,防裂剂为甘油。在经过酸、碱两步催化后的硅酸酯类溶胶中加入甘油作为防裂剂,作用是,有机硅材料在干燥过程中常常发生开裂,加入高分子有机醇类,可以降低升温过程中二氧化硅开裂的毛细应力。这类有机醇类会再高温下分解成二氧化碳和水蒸气挥发,不会引进污染。

[0015] 进一步的,导电金属粉的颗粒大小为10nm~50um。导电金属粉的加入量为溶胶质量的0.1~10倍

[0016] 进一步的,加入导电金属粉的溶胶需要用玻璃棒搅拌或超声震荡混合均匀。

[0017] 进一步的,所述热处理分为三次热处理。制备好的胶体需要利用快速退火炉、氮气烘箱、马弗炉等进行。三次热处理需依次进行,制备的过程先除去去离子水,再高温让有机物分解,胶体变成固体的过程。

[0018] 进一步的,第一次热处理温度100~120℃,5~15分钟除去去离子水。

[0019] 进一步的,第二次热处理温度250~300℃,5~15分钟除去挥发类化学试剂。

[0020] 进一步的,第三次热处理温度450~600℃,5~15分钟硅酸酯类分解成二氧化硅。温度过低硅酸酯类不能分解,温度过高玻璃衬底会软化,承受不了过高的温度。

[0021] 本发明还提供了一种所述耐腐蚀导电材料在强酸环境、海洋探测中应用。本发明制备出的耐腐蚀导电材料,可以在硅片、玻璃片、蓝宝石、云母片等衬底上旋涂制备探测器件的电极或电路,或者用注射器等工具在玻璃管内部涂抹任意形状的电极和电路,也可以通过热处理和外接的铂丝或者金丝引线焊接得非常牢固。

[0022] 本发明的技术原理在于:利用硅酸酯类在酸、碱催化下的水解可以生成大颗粒胶体的特性。这种大颗粒的胶体颗粒可以吸附微米、纳米的铂粉(金粉)颗粒。混合均匀后,在热处理时,硅酸酯类分解成耐腐蚀的固体二氧化硅,将铂粉(金粉)颗粒黏附在一起,既可以导电,又具有非常出色的可塑性。

[0023] 与现有制备金属薄膜技术相比,本发明具有如下出色的特点:

[0024] 1) 本发明不需要蒸镀、溅射设备,方法简单。

[0025] 2) 本发明制备的耐腐蚀导电材料具有非常好的可塑性。

[0026] 3) 本发明制备的耐腐蚀导电材料可以通过旋涂转速得到自己想要的厚度。

[0027] 4) 本发明制备的耐腐蚀导电材料非常方便和外接的铂丝或者金丝引线焊接,通过热处理固化即可。

[0028] 5) 本发明制备的耐腐蚀导电材料具有耐氧化,耐强酸、盐水的腐蚀性能,在海水中长时间工作,电阻不变。

[0029] 6) 本发明制备的耐腐蚀导电材料的电阻率可调节的范围非常大。

## 附图说明

[0030] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0031] 图1为本发明所制备的材料的剖面的SEM图片;

[0032] 图2为实施例1中EDS测试结果;

[0033] 图3为实施例1导电薄膜中铂粉在材料中的均匀分布图。

## 具体实施方式

[0034] 为了使本发明的内容、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施进一步阐述本发明。实施例仅用说明本发明,而非本发明仅限于以下实施例。以下结合测试数据图,对本发明的具体实施方式做详细说明。

[0035] 本发明公开了一种新型耐腐蚀导电材料及制备方法;所述材料是以 $\text{SiO}_2$ 和铂为主要成分的一种新型材料。该材料利用氨水、醋酸作为催化剂,正硅酸已酯 (TEOS) TEOS) 为 $\text{SiO}_2$ 源,甘油作为防裂剂,微米级粒度的铂粉作为导体材料。利用氨水的催化使得硅-羟基化合物的溶解度增大,再利用醋酸的二步催化使硅-羟基化合物聚合成胶粒。往配制好的胶体里加入甘油作为防裂剂,添加适量的微米级粒度的铂粉,搅拌混合均匀。将制备好的胶体旋涂在硅片等不同的衬底上,利用快速退火炉进行热处理,可制备出一种新型耐腐蚀导电材料。

[0036] 本发明利用正硅酸已酯 (TEOS) 的分解制备出二氧化硅,通过在前驱体中添加微米级粒度的铂粉,使材料具有导电性和耐腐蚀性。本发明制备的新型耐腐蚀导电材料,可以在硅片,蓝宝石等平面衬底上旋涂制备不同厚度的薄膜,也可以在玻璃管内部,用注射器喷涂制备不同的形状电极。该发明方法更简单,快捷,高效,制备的导电材料具有极好的耐强酸、盐类的腐蚀性能,尤其在制备深海探测的仪器的电极和电路上具有突出的优势。

[0037] 实施例1

[0038] 本实施例以普通玻璃片为衬底,正硅酸已酯 (TEOS)、100nm的铂粉颗粒为原材料。25%浓度的氨水、8%的醋酸做催化剂,5%的甘油做防裂剂。具体步骤如下。

[0039] 1、清洗衬底:将玻璃片在浓硫酸和双氧水(10:1)浸泡10分钟,取出再冲洗干净后在氮气烘箱烘干。

[0040] 2、溶胶制备:取20mL正硅酸乙酯 (TEOS)、加入5mL氨水、50mL去离子水放入干净的烧杯中,混合后充分搅拌。用保鲜膜密封后至于50℃烘箱中放置72小时。

[0041] 3、将碱催化好的试剂从烘箱取出,加入2mL滴醋酸,密封后放入50℃烘箱,12h后取出。

[0042] 4、加入8mL5%甘油溶液。

[0043] 5、加入颗粒大小100nm级的铂粉50g,用超声振动10分钟,让铂粉和胶体充分混合均匀。

[0044] 6、取出2ml混合好的胶体,滴在干净的玻璃片上,调节甩胶机的转速800r/min,为了增加薄膜厚度,降低薄膜的电阻,多次重复旋涂(3次)即可。

[0045] 7、将承载胶体材料的玻璃片放入退火炉中,空气氛围做三次热处理。

[0046] 8、第一次热处理温度100℃,10分钟除去去离子水。

[0047] 9、第二次热处理温度250℃,10分钟除去挥发类化学试剂。

[0048] 10、第三次热处理温度500℃,10分钟硅酸酯类分解成二氧化硅,和铂粉固定在一起。

[0049] 制得的导电薄膜,剖面的SEM图片如图1所示,EDS测试结果如图2所示,铂粉在材料中的分布如图3所示。

[0050] 实施例2

[0051] 本实施例以单抛光P型(100)硅片为衬底,正硅酸丁酯、100nm的铂粉颗粒为原材料。25%浓度的氨水、8%的醋酸做催化剂,5%的甘油做防裂剂。具体步骤如下。

[0052] 1、清洗衬底:将硅片在浓硫酸和双氧水(10:1)浸泡10分钟,取出再冲洗干净后在氮气烘箱烘干。

[0053] 2、溶胶制备:取15mL正硅酸丁酯、加入5mL氨水、50mL去离子水放入干净的烧杯中,混合后充分搅拌。用保鲜膜密封后至于50℃烘箱中放置12小时。

[0054] 3、将碱催化好的试剂从烘箱取出,加入2mL滴醋酸,密封后放入50℃烘箱,12h后取出。

[0055] 4、加入8mL5%甘油溶液。

[0056] 5、加入颗粒大小100nm级的铂粉50g,用超声振动10分钟,让铂粉和胶体充分混合均匀。

[0057] 6、取出2ml混合好的胶体,滴在干净的硅片上,调节甩胶机的转速800r/min,为了增加薄膜厚度,降低薄膜的电阻,重复涂胶2次。

[0058] 7、将承载胶体材料的硅片放入退火炉中,空气氛围做三次热处理。

[0059] 8、第一次热处理温度100℃,10分钟除去去离子水。

[0060] 9、第二次热处理温度250℃,10分钟除去挥发类化学试剂。

[0061] 10、第三次热处理温度650℃,10分钟硅酸酯类分解成二氧化硅,和铂粉固定在一起。

[0062] 对比例1

[0063] 本对比例提供了一种耐腐蚀导电材料,制备方法与实施例1基本相同,区别之处仅在于:未进行碱催化处理。

[0064] 未进行碱催化的正硅酸乙酯在去离子水中的溶解度较小,水解速度缓慢。生成的胶体颗粒较少,无法黏住大量的铂粉颗粒,不能制备连续的薄膜,生成物是散碎的颗粒。

[0065] 对比例2

[0066] 本对比例提供了一种耐腐蚀导电材料,制备方法与实施例1基本相同,区别之处仅在于:未进行酸催化处理。

[0067] 未进行酸催化的正硅酸乙酯,硅-羟基化合物不能聚合成颗粒较大的胶粒,胶体颗粒小,粘滞系数小。加入铂粉后,铂粉会沉淀到底部,不能制备出均匀的胶体混合物。

[0068] 对比例3

[0069] 本对比例提供了一种耐腐蚀导电材料,制备方法与实施例1基本相同,区别之处仅在于:未进行第三步加热处理。

[0070] 未进行第三步处理,正硅酸乙酯不能完结分解成耐腐蚀、性能稳定的二氧化硅固体。

[0071] 对比例4

[0072] 本对比例提供了一种耐腐蚀导电材料,制备方法与实施例1基本相同,区别之处仅在于:加入的导电金属材料是钛粉或银粉。

[0073] 当加入的导电材料是钛粉、银粉时,制备出的电极材料电阻容易被氧化,电阻随着使用的时间逐渐升高,甚至会变成绝缘体。

[0074] 性能测试:

[0075] 1.耐氧化性测试:本发明制备的耐腐蚀导电材料,在空气中加热500℃30分钟,冷却后室温条件下测试,加热前后电阻没有变化。

[0076] 2.耐强酸性测试:本发明制备的耐腐蚀导电材料,分别在浓度35%得盐酸、浓度45%的硫酸、浓度45%的硝酸溶液中浸泡30分钟,浸泡前后电阻没有变化。

[0077] 3.耐盐水腐蚀测试:本发明制备的耐腐蚀导电材料在浓度15%的食盐水浸泡360小时(15天),浸泡前后电阻没有变化。

[0078] 4.可塑性:可以在硅片、玻璃片、蓝宝石片、云母片或者管状的内部,外部等涂自己想要的形状,想要的厚度。

[0079] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是,本发明并不局限于上述特定实施方式,本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改,这并不影响本发明的实质内容。





图1

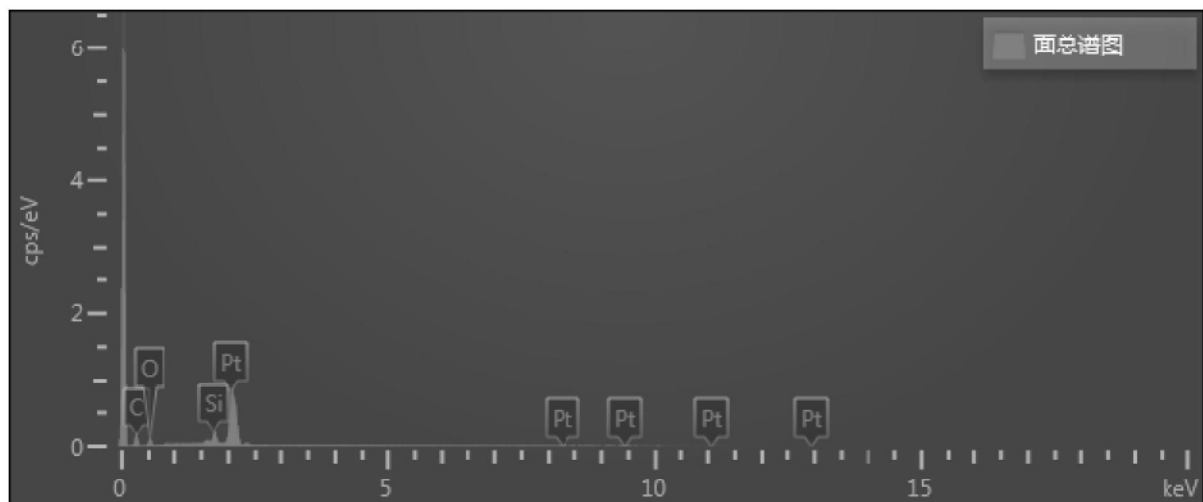


图2



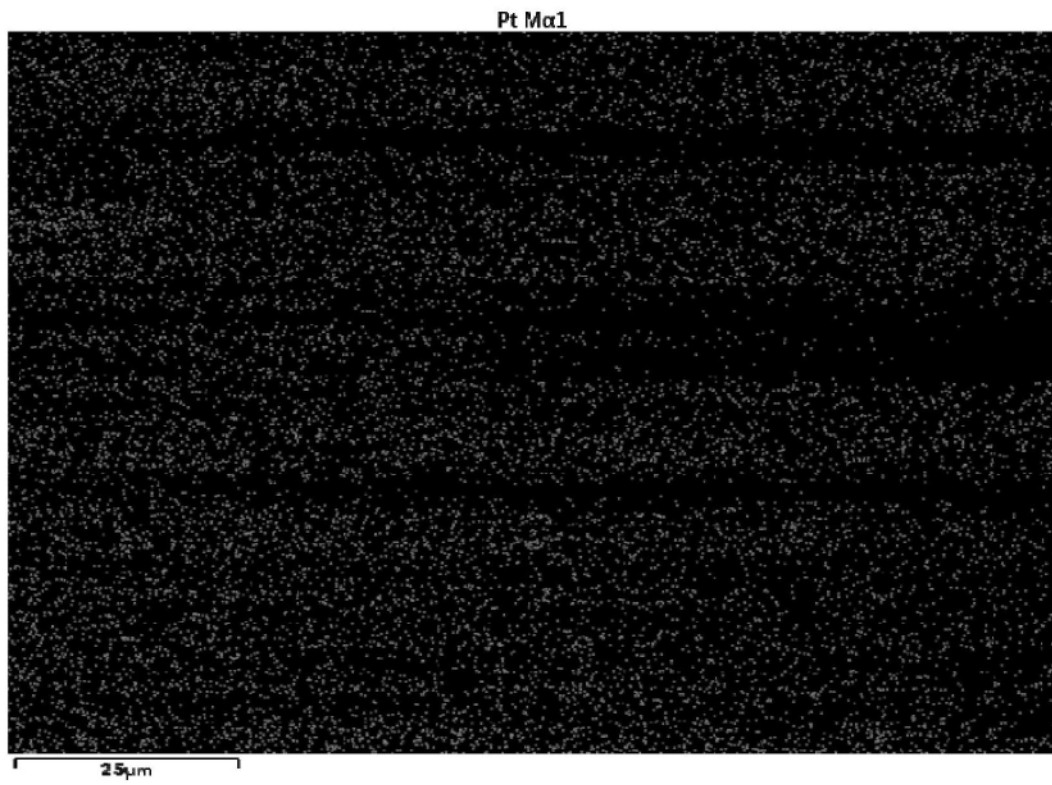


图3