



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104155352 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 19

(21) 申请号 201410347236. 2

(22) 申请日 2014. 07. 18

(71) 申请人 电子科技大学

地址 610000 四川省成都市高新区(西区)西  
源大道 2006 号

(72) 发明人 韩满贵 唐中开 吴燕辉

(74) 专利代理机构 成都惠迪专利事务所(普通  
合伙) 51215

代理人 刘勋

(51) Int. Cl.

G01N 27/26(2006. 01)

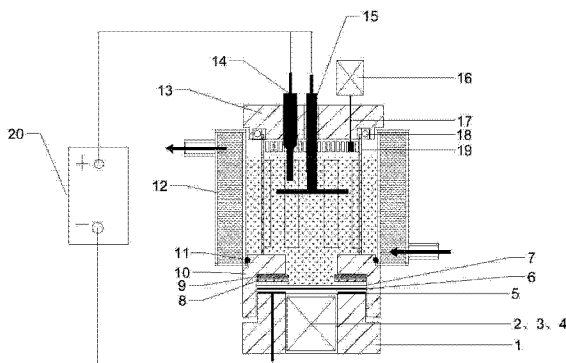
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

多功能夹持式电化学实验装置

(57) 摘要

多功能夹持式电化学实验装置, 涉及电化学实验装置技术领域。本发明包括基座、铜环、圆盘状电极、工作电极、隔离垫、基盖、上盖、圆盘对电极、传动轴、深沟轴承、环形搅拌器; 基座为圆筒状, 圆筒内部的通孔为功能区; 基盖的内侧壁与基座的外壁通过螺纹配合连接, 基盖的顶盖部分设置有通孔; 工作电极设置于圆盘状电极的上表面与基盖的顶盖部分之间, 并且通过铜环连接电源接口; 隔离垫设置于工作电极与基盖的下端面之间, 隔离垫中心有开口; 上盖设置于夹层套管的上方, 上盖带有圆盘对电极和参比电极; 搅拌器通过轴承设置于上盖的下方, 搅拌器通过传动轴与电机连接, 传动轴穿过上盖的通孔。本发明方便维修和使用。



1. 多功能夹持式电化学实验装置,其特征在于,包括基座(1)、铜环(5)、圆盘状电极(6)、工作电极(7)、隔离垫、基盖(10)、上盖(13)、圆盘状对电极(15)、传动轴(17)、深沟轴承(18)、环形搅拌器(19);

基座(10)为圆筒状,圆筒内部的通孔为功能区(21);

工作电极(7)设置于基座(1)的上端面与基盖(10)的顶盖部分之间,并且通过铜环(5)连接电源接口;

隔离垫设置于工作电极(7)与基盖(10)的下端面之间,隔离垫中心有开口;

环形搅拌器(19)通过深沟轴承(18)设置于上盖(13)的下方,环形搅拌器(19)通过传动轴(17)与电机(16)连接,传动轴(17)穿过上盖(13)的通孔,同时上盖(13)下方设置有圆盘状对电极(15)。

2. 如权利要求1所述的多功能夹持式电化学实验装置,其特征在于,所述隔离垫包括重叠设置中心有开孔的橡胶垫(8)和聚四氟乙烯垫(9)。

3. 如权利要求1所述的多功能夹持式电化学实验装置,其特征在于,所述作工作电极(7)与基座(1)的顶面之间设置有可更换的圆盘状电极(6)和铜环(5);铜环(5)沿基座(1)的顶面设置,并通过导线连接电源接口。

4. 如权利要求1所述的多功能夹持式电化学实验装置,其特征在于,所述功能区内设置有下述功能单元之一或者多种:

恒温水循环单元、光照单元、偏置磁场单元。

5. 如权利要求3所述的多功能夹持式电化学实验装置,其特征在于,所述恒温水循环单元为底部接有进出水管的中空铜柱,铜柱外径与基座底部通孔内径相匹配。

6. 如权利要求3所述的多功能夹持式电化学实验装置,其特征在于,所述光照单元为孔径与基座底部通孔内径相匹配的光源。

7. 如权利要求3所述的多功能夹持式电化学实验装置,其特征在于,所述偏置磁场组件为外径与基座底部通孔内径相匹配的圆柱形永磁铁,顶部紧贴圆盘状电极或工作电极。

## 多功能夹持式电化学实验装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电化学实验装置技术领域,具体涉及一种多功能夹持式电化学实验装置。

### 背景技术

[0002] 在电化学实验中经常需要在工作电极的单面进行电化学实验,如金属薄膜的沉积、利用阳极氧化铝模板(AAO)电化学沉积制备一维纳米材料或进行涂层抗腐蚀电化学分析等。为了避免因电解液渗入工作电极背面而发生不必要的反应,工作电极背面通常需要做封装处理,这使得实验前后对工作电极的处理相当繁琐。例如利用阳极氧化铝模板(AAO)电化学沉积纳米材料时,十分易碎的模板将使得封装变得尤为困难,难以得到完整的实验样品。因此,开发一种夹持式的电化学实验装置避免繁琐的封装处理显得十分必要。

[0003] 较强烈的电化学反应通常会大量的热,使工作电极局部过热从而严重影响反应的进行,这就要求电解装置有着良好的导热性。而通常的电解装置不具备恒温功能或者将其整体置于恒温环境而达到控温目的。然而这很难满足会大量放热需要强制制冷或者对温度比较敏感需要精确控温的情况。如王国华(王国华,华南理工大学硕士学位论文[D],2012)的论文中提到高场阳极氧化制备阳极氧化铝模板的过程中由于电流密度较大放热比较剧烈,且模板质量对温度比较敏感,故需在底部采用制冷装置才能满足实验要求,但其装置仍然很简陋。其将电化学装置整体放置于恒温箱中实现控温,通过空气传热使电解液和模板处于恒温,但空气传热效率低下难以胜任更强烈的放热反应。此外,电解过程中的部分配套装置(如搅拌器)需要一同放入恒温箱中,由于配套装置的使用温度限制将严重制约此电解装置的使用温度。因而,发明一种更方便有效的恒温装置是十分必要的。

[0004] 光照和磁场对于某些电化学实验尤为重要,如光照对于电化学制备N型多孔硅。N型硅片需施加辅助光照产生光电子才能使反应顺利进行。若在电解液正面直接对工作电极施加辅助光照,电解液表面和内部将分别反射和吸收辅助光照,从而影响辅助光照最终作用到工作电极上的能量效果,故从电解液正面施加辅助光照存在光照在电解液中的透过率问题。若将灯源置于电解液中直接对工作电极施加辅助光照又容易发生电解液的渗漏和腐蚀问题,灯源将面临严重的密封问题。因此,如何有效的施加辅助光照成为亟待解决的一个难题。本发明提出了一个解决方案。

[0005] 外加偏置磁场可诱导致磁性材料在生长过程中的择优磁取向,从而得到更好的磁各向异性性能。这在一维磁性纳米材料的制备中尤为明显。如F.Tian等人(J. Phys. Chem. B2005, 109, 14852-14854)文中发现外加偏置磁场可使磁性纳米线的矩磁比得到大幅的提高,而文中偏置磁场的施加方式极为简陋。直接在电解槽外部对应于工作电极的位置放置永磁体施加偏置磁场,不仅难以保证可重复性,而且由于磁铁和工作电极间的间距较大,作用在工作电极上的有效偏置磁场强度将大大减小。

[0006] 另外,当工作电极面积较大时,为保证电流密度在工作电极上的均匀分布,通常需采用比工作电极面积更大的圆盘对电极使工作电极上电流密度分布均匀。同时在反应较剧

烈或较精密的电化学实验中,搅拌也是不可或缺的,因搅拌对减小浓差极化和增强物质传输尤为重要。通常机械搅拌配置在轴线位置,需占据大量电解槽内轴线位置空间,而且圆盘电极也将占据大量电解槽内轴线位置空间,因而两者难以兼顾。边缘部位配置的机械搅拌装置受安装位置和搅拌叶浆的直径的严重限制,难以起到充分搅拌的作用。因而采用圆盘电极使机械搅拌装置实现。磁力搅拌是另一种在实验中常用的搅拌方式,通常磁力搅拌子置于容器底部,其底部正下方放置有由电机驱动旋转的永磁体,再通过旋转永磁体和搅拌磁子的磁力吸引而实现搅拌。但在夹持式电解装置的底部设有工作电极,磁力搅拌子无法放置,且在沉积磁性材料时,磁力搅拌子和底部下方的永磁铁的强磁性都将对沉积的磁性材料带来不可控的影响。因而在采用夹持式的电化学实验装置中,磁力搅拌也不能使用。因此如何兼顾圆盘状对电极和搅拌成为一项亟待解决的问题。

### 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种集成恒温、外加辅助光照或偏置磁场功能,并兼顾圆盘状对电极和搅拌的多功能夹持式电化学实验装置。

[0008] 本发明解决所述技术问题采用的技术方案是,多功能夹持式电化学实验装置,其特征在于,包括基座、铜环、圆盘状电极、工作电极、隔离垫、基盖、上盖、圆盘对电极、传动轴、深沟轴承、环形搅拌器;

[0009] 基座为圆筒状,圆筒内部的通孔为功能区;

[0010] 基盖的内侧壁与基座的外壁通过螺纹配合连接,基盖的顶盖部分设置有通孔;

[0011] 工作电极设置于圆盘状电极的上表面与基盖的顶盖部分之间,并且通过铜环连接电源接口;

[0012] 隔离垫设置于工作电极与基盖的下端面之间,隔离垫中心有开口;

[0013] 上盖设置于夹层套管的上方,上盖带有圆盘对电极和参比电极;

[0014] 搅拌器通过轴承设置于上盖的下方,搅拌器通过传动轴与电机连接,传动轴穿过上盖的通孔。

[0015] 所述隔离垫包括重叠设置中心开孔的橡胶垫和聚四氟乙烯垫,通过调节开孔的形状和大小可以控制工作电极的沉积区域。所述功能区内设置有下述功能单元之一或者多种:

[0016] 恒温水循环单元、光照单元、偏置磁场单元。

[0017] 本发明的有益效果是:在采用夹持式的方式固定,且采用可更换的圆盘状电极方便维修和使用;同时采用由中心有开孔的橡胶垫和聚四氟乙烯垫重叠设置而成的隔离垫,通过控制其开孔形状和大小可控制工作电极的沉积区域;采用可替换的多功能单元集成实现了恒温、外加辅助光照或偏置磁场功能。恒温功能由夹层套管和恒温水循环单元共同实现,夹层套管的内管作为电解槽,可对电解液实现控温,恒温水循环单元位于圆盘状电极底部,可通过其对工作电极实现控温,从而更有效的对整个实验体系实现控温;外加辅助光照功能由基座底部的光照单元实现,通过控制光照单元中光源功率大小直接对工作电极背面施加不同强度的光照,避免了内部光源的密封和光透过率问题;外加偏置磁场功能由偏置磁场单元(如钕铁硼永磁体)实现,在轴向方向对工作电极施加偏置磁场,通过采用不同磁场强度的偏置磁场单元可对工作电极施加不同强度的偏置磁场,且由于其紧靠工作电极,

中间仅间隔圆盘电极,气隙很小故可使施加在工作电极上的有效磁场强度最大化。同时偏置磁场单元的位置与工作电极位置固定,因而亦可保证实验的可重复性。同时环形搅拌器可在使用圆盘状对电极时仍能对电解液实现有效的搅拌,在采用圆盘状对电极获得均匀分布的电流密度的同时可增强搅拌以低浓差极化和增强物质传输。

### 附图说明

[0018] 图 1 为本发明多功能夹持式电化学实验装置的结构示意图;

[0019] 其中图 1a 为整体结构示意图,图 1b 为恒温水循环单元的结构示意图,图 1c 为光照单元的结构示意图,图 1d 为偏置磁场单元的结构示意图。

[0020] 图中:1-基座,2-恒温水循环单元,3-光照单元,4-偏置磁场单元,5-铜环,6-圆盘状电极,7-工作电极,8-橡胶垫,9-聚四氟乙烯垫,10-基盖,11-O 型密封圈,12-夹层套管,13-上盖,14-参比电极,15-圆盘对电极,16-电机,17-传动轴,18-深沟轴承,19-环形搅拌器,20-电源,21-功能区。

[0021] 图 2 为采用此装置恒温水循环单元和环形搅拌器制备的阳极氧化铝模板背面照片。

[0022] 图 3 为采用此装置光照单元的阳极氧化硅电流-时间曲线图。3 条曲线从上到下依次为:50W 光照、35W 光照、无光照。

[0023] 图 4 沉积完铜钴分层纳米线后的 AAO 模板

[0024] 图 5 采用偏置磁场单元制备的铜钴分层纳米线磁滞回线图

### 具体实施方式

[0025] 本发明包含夹持式固定单元和电源,其中夹持式固定单元从下到上依次为基座 1、铜环 5、圆盘状电极 6、工作电极 7、橡胶垫 8、聚四氟乙烯垫 9 和基盖 10,基座底部可放置恒温系统,此系统由恒温水循环单元与夹层套管组成,可外接恒温水循环系统实现恒温功能;所述基座底部也可放置光照单元,以此施加辅助光照;所述基座底部也可放置偏置磁场单元,以此施加轴向偏置磁场;装置顶部为一传动轴带动的环形搅拌器。

[0026] 所述夹层套管 12 由内管、外管、封闭两端口的同心圆环以及进水管和出水管构成,内管作为电解槽,进水管和出水管分别位于外管对称的上下位置,与恒温水循环单元一起构成恒温系统。恒温水循环单元为底部接有进出水管的中空铜柱,铜柱外径与基座底部通孔内径相匹配。

[0027] 光照单元为孔径与基座底部通孔内径相匹配的光源,通过控制光源功率大小可控制辅助光照强度。偏置磁场单元为外径与基座底部通孔内径相匹配的圆柱形永磁铁(如钕铁硼永磁体),顶部紧贴圆盘状电极或工作电极。

[0028] 环形搅拌器呈圆筒状,顶部设有呈圆周分布的方形通孔,由传动轴带动,中部设有搅拌叶浆,顶端与固定在上盖凹槽内的深沟轴承相连。

[0029] 如图 1 所示,基座 1 上方固定有铜环 5,铜环下方有铜棒引出通过导线连接电源 20,铜环上方依次放置圆盘状电极 6 和工作电极 7,圆盘状电极 6 主要起导电和支撑工作电极作用,工作电极 7 通过圆盘状电极 6 和铜环 5 与外电路连通;工作电极 7 上方从下到上依次放置橡胶垫 8 和聚四氟乙烯垫 9 以密封和支撑工作电极,基盖 10 和基座分别加工有相匹

配的外螺纹和内螺纹可旋紧固定工作电极,工作电极通过橡胶垫、聚四氟乙烯垫和基盖的开口与电解液接触参与反应,而接触面积由橡胶垫和聚四氟乙烯垫的形状和大小决定;基盖上方外缘有圆形凹槽放置 O 型密封圈 11,将夹层套管 12 嵌入凹槽中并经 O 型密封圈 11 密封后构成电解槽;将环形搅拌器 19 固定在深沟轴承 18 内壁,再将深沟轴承外壁固定在上盖 13 的圆型凹槽中,环形搅拌器通过加工有齿轮的传动轴 17 传动;最后将参比电极 14 和圆盘对电极 15 固定在上盖中并调节好距离后与电源 20 相连,就可根据不同的功能单元实现不同功能的电化学实验。

#### [0030] 实施例 1

[0031] 1) 将 99.999% 的高纯铝箔裁剪成一定尺寸后经无水乙醇清洗干燥后作为工作电极,如上述组装好电解装置后将恒温水循环单元 2 从底部放入基座通孔中紧贴圆盘电极,通过圆盘电极实现对工作电极即铝箔的传热,并将夹层套管和恒温水循环单元的进出水口分别和带外循环功能的制冷机相连。在电解槽中倒入体积比 1:4 的 65% 高氯酸和 99.5% 无水乙醇溶液,温度维持在 5℃。将工作电极即铝箔作为阳极 20V 下电解抛光 5-15min。电解抛光过程环形搅拌器保持快速搅拌。电解抛光结束后用去离子水清洗。

[0032] 2) 在电解槽中倒入 0.3M 草酸溶液保持温度在 1℃,以抛光后铝箔作为阳极在 40V 电压下电解 10min,然后以 0.2-0.5V/s 的速度将电压增大到 120V 电解 30min 后关闭电源,电解过程中环形搅拌器保持快速搅拌。倒出电解液,经去离子水清洗后取出即得单面氧化的阳极氧化铝模板。用饱和氯化铜溶液去除未反应的铝基底,再在 40℃ 的 5wt% 中溶解背底阻挡层 90min 即可得双通阳极氧化铝模板。双通阳极氧化铝模板去阻挡层后背面图如图 2 所示,孔径在 150nm 左右,孔间距约 250nm,且一致性较好,制得的阳极氧化铝模板可重复性很好,为发生烧毁或氧化不均匀现象。而不施加搅拌或者停止外部水冷循环时,在升压过程中极易出现烧毁铝片这这氧化不均匀的情况。因而正面此装置的水循环单元和环形搅拌单元能起到很好的作用。

#### [0033] 实施例 2

[0034] 将 2 英寸 0.4mm 厚 N 型 <100> 晶向 18-20 Ω cm 的硅片作为工作电极,不用底部的圆盘状电极直接将硅片放置于铜环上作为工作电极后组装好电解装置。将光照单元从底部放入底座通孔处,光源为 35W 和 50 瓦的卤素灯,保证灯光直接照射下硅片背面。在电解槽中加入 2.5% HF 水溶液,硅片做阳极在 1-5V 电压下电解 10min 后关闭电源,倒出腐蚀液,用去离子水清洗后取出硅片。如图 3 所示,为加辅助光照的时电解电流非常之小,反应速度极慢。而施加辅助光照后电流增大九到十倍,说明辅助光照对其反应的影响显著,此装置的光照单元作用明显。

#### [0035] 实施例 3

[0036] 将镀有金导电层的双通阳极氧化铝模板 (AAO) 的金面放置于圆盘状电极上后组装好电解装置。将偏置磁场单元从底部放入底座通孔中并紧贴圆盘状电极背面。将背面镀有铜导电层的 AAO 模板作为工作电极紧贴圆盘电极放置,再在 AAO 模板上方放置隔离垫,最后旋紧基盖固定。用高斯计测量在模板表面磁场强度为 0.56T。在电解槽中加入 0.1M 硫酸钴、0.01M 硫酸铜溶液,调节 pH 至 4。连接好电源后采用 -1.0V 和 -0.5V 下各 30s 脉冲沉积 3000s 制备铜钴分层纳米线后关闭电源,倒出电解液,去离子水清洗后取出模板。如图 4 为沉积完铜钴分层纳米线的 AAO 模板,深色扇形区域为通过隔离垫开口调节的沉积区域,模

板保持完整未破损。通过 PPMS (综合物性测量系统) 测得施加偏置磁场后铜钴分层纳米线的磁滞回线, 如图 5 为施加偏置磁场后的铜钴分层纳米线磁滞回线, 其中 // 表示测试磁场平行于纳米线长度方向, 垂直表示测试磁场垂直于纳米线长度方向。由图可看出施加偏置磁场后的铜钴分层纳米线体现出很强的磁各向异性, 说明施加辅助磁场可明显的诱导其磁性各向异性取向, 说明此装置所施加的偏置磁场的有效性。

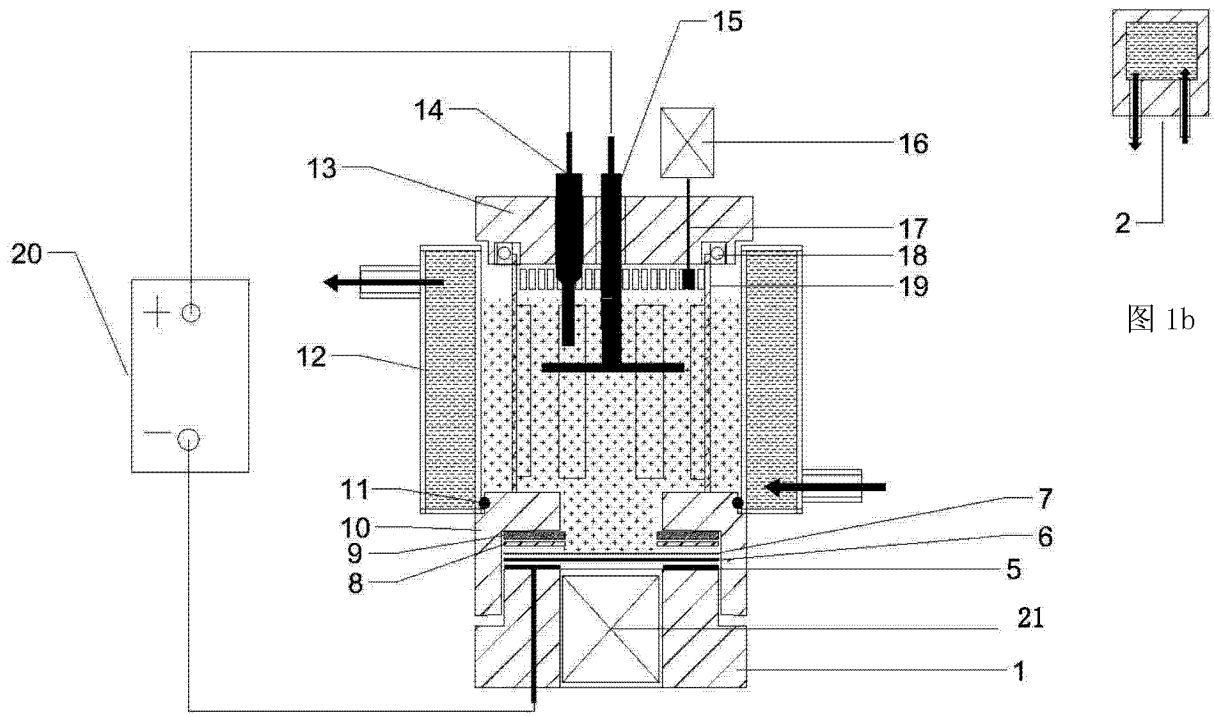


图 1b

图 1a

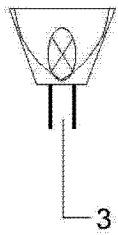


图 1c

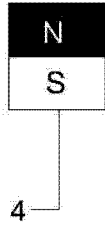


图 1d

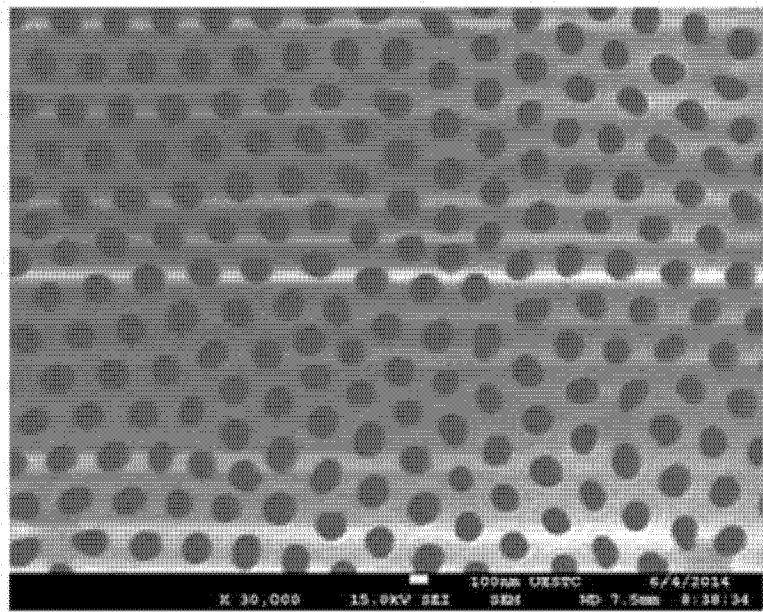


图 2

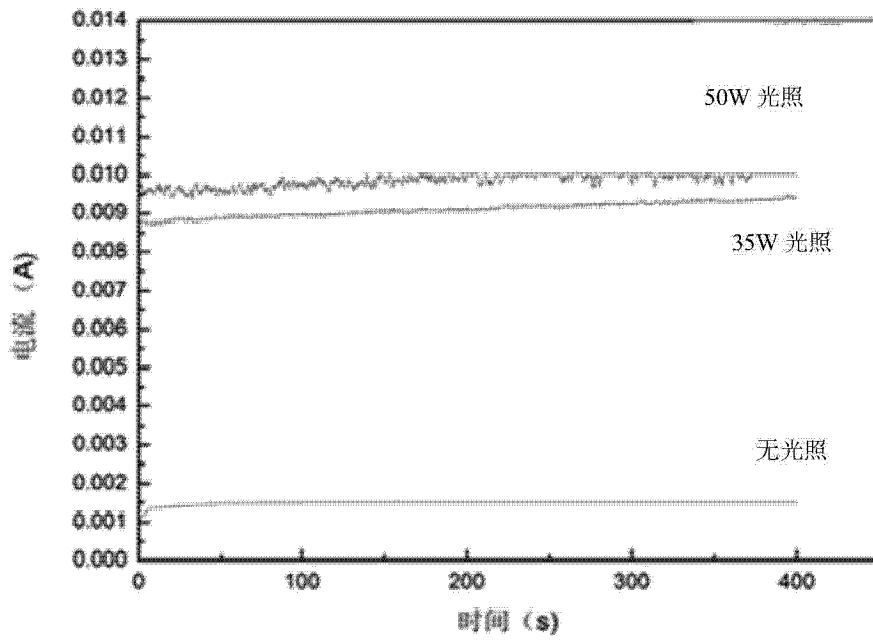


图 3

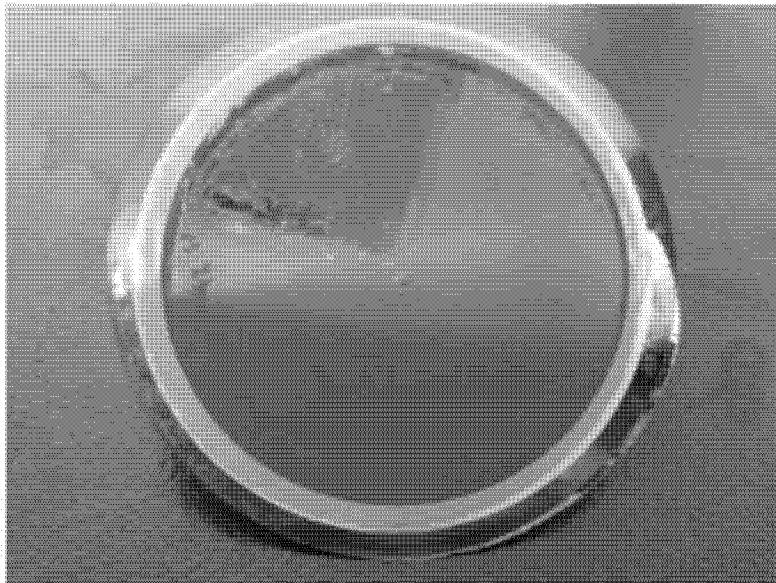


图 4

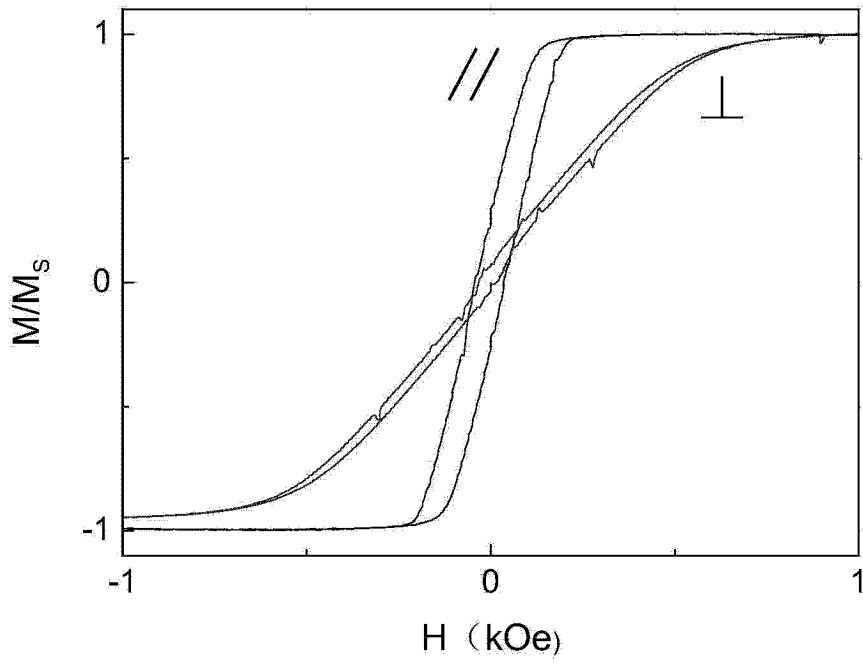


图 5