

氩/氧等离子体处理对纳米金刚石/石墨烯复合薄膜的微结构和电化学性能的影响*

姜波¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 张建平¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 蒋梅燕¹⁾ 陈爱盛¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 胡晓君^{1)2)3)4)†}

1) (浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014)

2) (莫干山金刚石研究中心, 湖州 313200)

3) (浙江工业大学-唐合科技金刚石联合研究院, 湖州 313200)

4) (浙江工业大学莫干山研究院, 德清 313200)

(2025年3月14日收到; 2025年5月31日收到修改稿)

金刚石/石墨烯复合薄膜电极因能发挥金刚石的低背景电流和宽电势窗口, 且兼具石墨烯的高电化学活性, 引起了人们的广泛关注. 本文采用氩/氧等离子体对纳米金刚石/石墨复合薄膜进行刻蚀, 通过改变刻蚀时间调控薄膜表面的石墨层数, 获得少层石墨烯包覆纳米金刚石的表面结构, 进而构建少层石墨烯包覆纳米金刚石的表层和石墨组分较多的导电性良好的底层, 形成双层结构. 结果表明, 氩/氧等离子体处理时间达到 5 min 时, 薄膜表层石墨组分被刻蚀成少层石墨包覆纳米金刚石的结构, 增大了电阻率 ($2918.3 \Omega\cdot\text{cm}$) 及电势窗口 (3.43 V); 并且表面态由氢终止转变成氧终止, 使金刚石晶粒具有正电子亲和势, 电化学活性面积从 $387 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增加到 $2893 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 随着处理时间继续延长至 20 min 时, 薄膜表面的石墨层数不断减少, 裸露的金刚石相含量增多, 薄膜的电阻率增加, 电化学活性面积减少; 当刻蚀时间达到 25 min 时, 复合薄膜下层石墨层暴露, 金刚石表面的石墨转变为少层石墨烯, 形成少层石墨烯包覆金刚石的顶层和石墨底层的双层结构, 使得电化学活性再次提升 ($775 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 并降低了复合薄膜的电阻率 ($1060.0 \Omega\cdot\text{cm}$) 并拓宽电势窗口 (3.50 V). 本研究提供了一种等离子体刻蚀制备纳米金刚石/石墨烯复合电极的新方法, 为充分发挥金刚石/石墨烯的协同效应提供了新思路.

关键词: 金刚石/石墨烯复合薄膜, Ar/O 等离子体刻蚀, 电化学性能

PACS: 81.05.uj, 81.05.ue, 81.07.-b, 81.15.Gh

DOI: 10.7498/aps.74.20250339

CSTR: 32037.14.aps.74.20250339

1 引言

在碳材料中, sp^3 键合的金刚石具有宽电势窗口和低背景电流等特性^[1-3], 而 sp^2 键合的石墨(烯)^[3-7] 具有优良的电化学活性, 两者的复合在电

化学领域受到广泛关注. 人们已经通过多种方式构建石墨烯和金刚石复合电极, 发现当石墨烯包覆纳米金刚石时, sp^2 键碳负载于金刚石表面, 使其复合电极具有独特的电催化性能, 如较高的电化学活性, 较宽的电势窗口和低背景电流, 在电化学方面有着广阔的应用前景^[8,9].

* 国家自然科学基金-浙江省两化融合联合重点项目 (批准号: U1809210)、国家国际科技合作专项 (批准号: 2014DFR51160)、浙江省重点研发计划国际合作“一带一路”专项 (批准号: 2018C04021)、国家自然科学基金 (批准号: 52102052)、浙江大学温州研究院横向项目 (批准号: XMGL-CX-202305, XMGL-KJZX-202307) 和唐合科技公司项目 (批准号: KYY-HX-20230024) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huxj@zjut.edu.cn

Vlasov^[10] 和 Arenal^[11] 等报道了采用微波等离子体增强化学气相沉积法 (MWCVD) 合成金刚石/石墨 (D/G) 纳米线, 由直径为 5—6 nm 的金刚石封装在高导电性的石墨壳中组成. 随后, Shang 等^[12-15] 报道了 D/G 纳米线薄膜的电化学性能, 其在 KCl 水溶液中具有很宽的电化学势窗口 (约 3 V)、较低的背景电流和在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化还原体系中较高的电化学活性. Yuan 等^[15] 通过催化热处理在高压高温 (HPHT) 金刚石基底上原位形成了少层石墨烯. 该复合电极具有高导电性和稳定性, 并且对浓度范围在 5 $\mu\text{mol/L}$ —2 mmol/L 的多巴胺有线性电化学响应, 检测限低至 200 nmol/L. Jiang 等^[16] 在纳米金刚石单颗粒层表面的竖立石墨烯片 (NCD-VGs) 中嵌入纳米金刚石得到三维电极, 发现该特殊结构能拓宽复合电极的电势窗口 (3.59 V) 及降低其背景电流 (1.27 mA/cm²). 然而, 上述电极表面仍存在大面积的石墨或玻璃碳等成分, 使得电势窗口仍较常规金刚石电极窄, 并且电极的电化学性能较差^[5,17].

针对以上问题, 我们提出制备具有良好导电性的多层石墨包覆纳米金刚石的连续薄膜 (NCD-G), 并对其进行 Ar/O 等离子体刻蚀, 减少薄膜表面的石墨层数, 获得石墨烯包覆纳米金刚石的表面结构的研究思路, 构建石墨烯包覆纳米金刚石的顶层和石墨组分较多的导电性良好的底层, 形成双层结构, 以发挥石墨烯和金刚石的协同作用, 改善电极的电化学反应活性. 研究表明, 复合薄膜在 Ar/O 等离子体刻蚀处理 25 min 后, 获得了少层石墨烯包覆于纳米金刚石表面的结构, 且表面接枝含氧官能团, 能协调发挥石墨烯的高电化学活性和含氧基团提高电势窗口的作用, 为新型双层复合电极的设计和制备提供了思路和方案.

2 实验

采用热丝化学气相沉积 (HFCVD) 法在单晶硅衬底上制备 NCD-G 复合薄膜. 选用金刚石粉与甘油 (丙三醇) 以 1 g:100 mL 的比例搅拌混合均匀, 配制成金刚石研磨膏. 将单晶硅片分割成合适尺寸 (约 2 cm \times 2 cm). 取配制好的研磨膏分散在抛光绒布上对单晶硅片进行打磨, 时间约为 20 min. 打磨完成后, 用去离子水或乙醇冲洗干净后, 氮气吹干备用. 将打磨种晶处理后的单晶硅衬底放置到

反应室, 设定镀膜功率为 2200 W, 钼丝高度 7 mm, 真空度 1.0 kPa, 碳源流速 90 cm³/min, 氢气流速 200 cm³/min, 生长时间 60 min, 制备得到 NCD-G 复合薄膜.

在微波化学气相沉积 (MPCVD) 设备中使用氩/氧混合等离子体对上述制备的 NCD-G 薄膜进行刻蚀. 氩/氧混合等离子体是由氩气和氧气混合解离产生的. 氩气和氧气的流量比为 90:10, 轰击功率为 600 W, 工作气压为 15 Torr (1 Torr = 133 Pa). 等离子体处理时间分别为 0, 5, 10, 15, 20 和 25 min. 对应样品名称为 NCD-G-T0, NCD-G-T5, NCD-G-T10, NCD-G-T15, NCD-G-T20 和 NCD-G-T25.

采用电化学工作站 (CHI760 D) 通过循环伏安法 (CV) 表征复合薄膜的电化学性能. 测试过程中 NCD-G 薄膜为工作电极, AgCl 电极为参比电极, 铂电极为对电极, 扫描速度为 100 mV/s, 工作电极面积为 0.1257 cm². 以 1 mol/L 的 KCl 溶液为电解质溶液测试 NCD-G 电极的 i - E 曲线, 计算获得电势窗口和背景电流等参数. 在 1 mmol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 1 mol/L KCl 的电解质溶液中, 检测获得 NCD-G 电极的电化学氧化还原的可逆性及电化学反应活性面积等参数. 采用四探针测试仪 (RTS-8, 广州四探针科技) 测量样品的电阻. 采用 FEI 公司的场发射扫描电镜 (Nova Nano 450) 观察样品的表面形貌. 采用入射波长为 532 nm 的显微共焦激光拉曼光谱仪 Raman (Renishaw inVia Reflex, Renishaw) 和高分辨透射电子显微镜 (Talos S-FEG, FEI) 对薄膜的组分和微结构进行深入分析. 采用 X 射线光电子能谱仪 (AXIS SUPRA+) 测试了薄膜表面的成键状态.

3 结果与讨论

图 1 为氩/氧混合等离子体处理 NCD-G 薄膜不同时间后的表面形貌. 由图 1(a) 可见, 未处理的 NCD-G 薄膜表面由深浅相间的颗粒组成, 其表面电阻率为 18.3 m Ω ·cm. 当等离子体处理 5 min 后, NCD-G 薄膜表面出现较多的清晰的长条状颗粒, 电阻率增加到 2918.3 Ω ·cm. 随着等离子体处理时间增加到 15 min, NCD-G 薄膜表面的颗粒分明, 电阻率也随之增加至最大值 8520.0 Ω ·cm. 由此可见, 等离子体逐渐刻蚀了 NCD-G 薄膜上层的导电组分, 留下导电性变差的表层. 当等离子体处理

时间增加至 20 和 25 min 时, NCD-G 薄膜表面的颗粒形貌已分辨不清, 且电阻率下降至 2366.7 $\Omega\cdot\text{cm}$ 和 1060.0 $\Omega\cdot\text{cm}$, 表明长时间的等离子体刻蚀使薄膜的导电性提升.

对上述 NCD-G 电极进行电化学性能表征, 如图 2 所示. 图 2(a) 为氩/氧等离子体处理不同时间后 NCD-G 薄膜电极在 1 mol/L KCl 中的循环伏安 i - E 曲线. 所有 i - E 曲线均显示宽电势窗口 (>3.3 V) 和低背景电流 (<18.5 mA/cm²), 详细数值列于表 1. 当薄膜未经等离子体处理时, 电势窗口为 3.32 V. 随着等离子体处理时间延长至 20 min, 电势窗口值增加至 3.56 V. 当等离子体处理时间增加为 25 min, 该值减少至 3.50 V. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 被用作典型的氧化还原探针来表

征 NCD-G 薄膜电极的氧化还原特性. 图 2(b) 显示了系列 NCD-G 电极在 0.001 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 和 1 mol/L KCl 溶液中的 i - E 曲线, 其峰电位差和电化学活性面积的数值列于表 1. 处理时间为 5 min 时, 峰电位差 (ΔE_p) 从 41 mV 增加到 61 mV, 电化学活性面积从 387 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 迅速增加到 2893 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 随着处理时间增加至 20 min, 峰电位差逐渐增加至 111 mV, 说明电化学反应可逆性变差, 电极表面电荷交换变得困难. 同时, 电化学活性面积逐渐减少至 257 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 这说明 NCD-G 电极表面活性位点减少. 当等离子体处理时间为 25 min 时, 峰电位差恢复至 75 mV, 电化学活性面积也增加至 775 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 这可能与导电性较好的底层裸露相关.

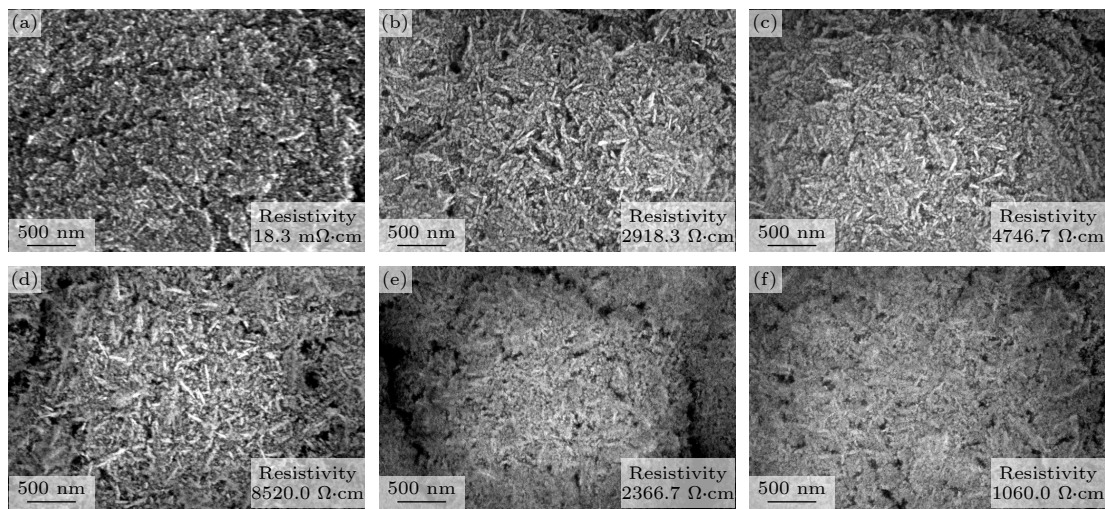


图 1 氩/氧等离子体处理后 NCD-G 复合薄膜的表面形貌 (a) 0 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 20 min; (f) 25 min

Fig. 1. Surface morphology of NCD-G composite films after argon/oxygen plasma treatment for different time: (a) 0 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 20 min; (f) 25 min.

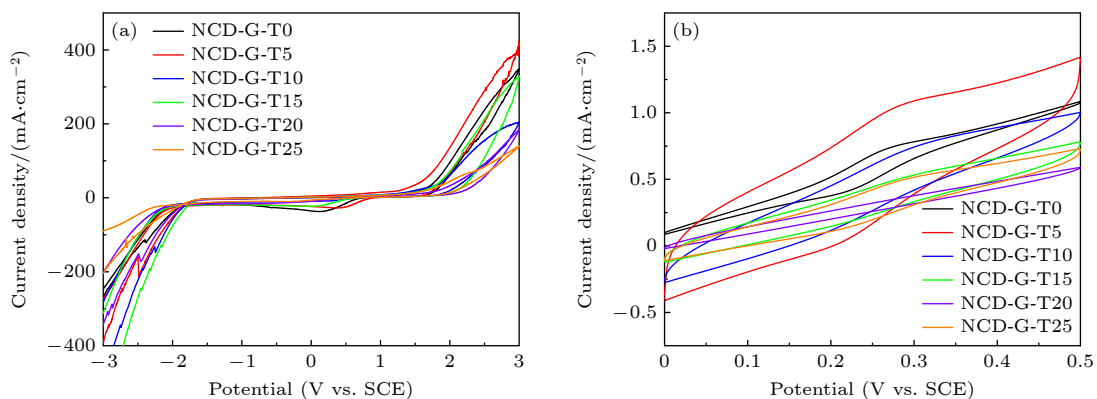


图 2 氩/氧等离子体处理不同时间后 NCD-G 薄膜电极在不同溶液中的循环伏安 i - E 曲线 (a) 1 mol/L KCl 溶液; (b) 0.001 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 和 1 mol/L KCl 溶液

Fig. 2. Cyclic voltammetry i - E curves of NCD-G thin film electrode in different solutions after argon/oxygen plasma treatment for different time: (a) 1 mol/L KCl solution; (b) 0.001 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ and 1 mol/L KCl solutions.

表 1 氩/氧等离子体处理不同时间后 NCD-G 薄膜电极在 1 mol/L KCl 及 0.001 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 溶液中的电化学性能参数

Table 1. Electrochemical performance parameters of NCD-G thin film electrodes in 1 mol/L KCl and 0.001 mol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ solution after argon/oxygen plasma treatment for different time.

Sample	Potential window/V	Background current/(mA·cm ⁻²)	Peak potential difference ΔE_p /V	Electrochemically active area /($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)
NCD-G-T0	3.32	14.41	0.041	387
NCD-G-T5	3.43	18.52	0.061	2893
NCD-G-T10	3.46	1.66	0.111	1272
NCD-G-T15	3.53	5.14	0.112	811
NCD-G-T20	3.56	1.44	—	257
NCD-G-T25	3.50	10.24	0.075	775

通过对比 NCD-G0 和 NCD-G5 的电学及电化学性能,发现等离子体处理后,电极的电阻增加,电化学性能显著改善,电化学活性面积从 387 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增加到 2893 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,峰电位差 (ΔE_p) 接近可逆反应 (约 59 mV),电势窗口从 3.32 V 增加到 3.43 V. 进一步当等离子体刻蚀时间为 10—15 min 时,虽然 NCD-G 电极的电阻不断增加,但电化学性能都优

于未刻蚀薄膜 NCD-G0. 由此可见,当表层为弱导电层时,电极底层导电仍然可以获得较好的电化学性能. 这样独特的特性归因于电极的双层结构.

为进一步了解氩/氧刻蚀对薄膜电化学性能的影响,采用拉曼光谱分析了经氩/氧混合等离子体处理后的 NCD-G 薄膜的成分和微观结构,如图 3 所示. 图 3(a) 显示了 800—2200 cm^{-1} 范围的拉曼光

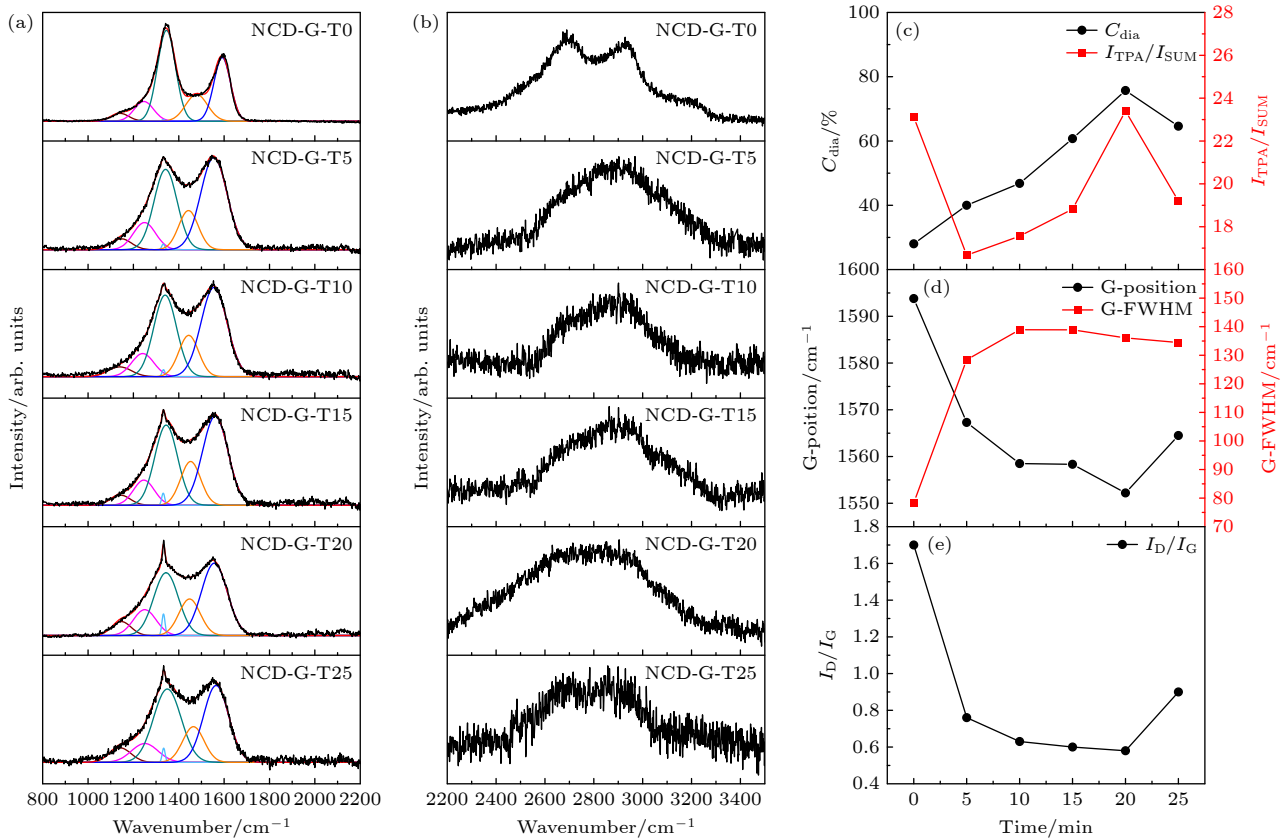


图 3 (a) NCD-G 薄膜在 800—2200 cm^{-1} 范围的可见光 Raman 光谱及其拟合结果; (b) 2200—3500 cm^{-1} 范围 Raman 谱图; (c)—(e) 800—2200 cm^{-1} 可见光 Raman 光谱拟合后部分典型参数随着氩/氧混合等离子体处理时间的变化图

Fig. 3. (a) Visible Raman spectra of NCD-G thin films in the range of 800–2200 cm^{-1} and their fitting results; (b) Raman spectra in the range of 2200–3500 cm^{-1} ; (c)–(e) some typical parameters of 800–2200 cm^{-1} visible Raman spectra with the treatment time of argon/oxygen mixed plasma.

谱及其高斯拟合结果, 拉曼光谱中除了以 1332 cm^{-1} 为中心的金金刚石峰外, 1340 cm^{-1} 和 1570 cm^{-1} 为中心的两个峰分别对应于非晶态 sp^2 碳的 D 峰和 G 峰. 另外两个峰位于 1140 cm^{-1} 和 1470 cm^{-1} 处, 是指沿晶界的反式聚乙炔 (TPA)^[18,19], 表现为纳米金金刚石的特征光谱. 从图 3(a) 可以明显看出, 随着氩/氧混合等离子体处理时间的延长, 1332 cm^{-1} 处金金刚石峰逐渐明显, 峰强度逐渐增高, 说明薄膜中的金金刚石逐渐裸露. 图 3(b) 是系列薄膜在 $2200\text{—}3500\text{ cm}^{-1}$ 波段的 Raman 光谱^[20], 2700 cm^{-1} 和 2950 cm^{-1} 两个特征峰位分别对应于单层或少层石墨烯相关的声子完全色散的倍频拉曼 2D 峰和辅助缺陷表达相关的 D+D' 峰.

图 3(c)—(e) 给出了拉曼光谱及其高斯拟合参数随处理时间的变化关系. 图 3(c) 表明在氩/氧等离子体处理 5 min 后, 样品中裸露的金金刚石增多, TPA 含量减少. 这说明薄膜中金金刚石组分较其他非金金刚石组分更耐等离子体刻蚀, 这与电化学刻蚀法^[21] 以及湿式刻蚀法^[22] 的刻蚀原理相似. 在保留金金刚石相的前提下, 通过优先刻蚀薄膜表面的非金金刚石碳, 进而改变薄膜材料的表面微结构, 提升薄膜材料的电化学性能, 此时薄膜的电化学活性面积达到 $2893\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 随着刻蚀时间进一步延长至 20 min, 薄膜表面的金金刚石和 TPA 含量不断增加, 电化学活性面积不断下降; 当刻蚀时间增加为 25 min 时, 金金刚石和 TPA 含量降低, 电化学活性面积增大. 图 3(d) 表明处理时间从 0 到 5 min 时, G 峰的峰位置向低波数迁移, G 峰的半峰宽增大, 说明了石墨相团簇数量大幅度减少并变得无序, 此时薄膜的电化学活性面积大大增加, 说明石墨团簇减少有利于提高薄膜得电化学活性面积. 随着刻蚀时间的进一步增加到 20 min 时, G 峰的半峰宽基本不变, 峰位不断向低波数迁移, 表明石墨被刻蚀减少, 因此薄膜的电阻率较高, 电化学性能较差. 当刻蚀时间增加为 25 min 时, G 峰的峰位右移, 结合图 3(c) 中金金刚石和 TPA 的减少, 表明薄膜中的石墨少许增加, 因此其导电性提高且电化学活性面积相比刻蚀 20 min 中的样品有所增加. 图 3(e) 表明, 随着刻蚀时间增加为 20 min, I_D/I_G 值不断减小, 表明石墨结构的缺陷大幅度减少. 结合图 3(d) 和图 3(e) 中 G 峰峰位略左移, 半峰宽增加的结果, 可知薄膜表面的石墨组分被部分刻蚀, 金金刚石含量逐渐增加达到最高值 75.7%. 当处理时间

达到 25 min 时, G 峰的峰位小幅左移, G 峰半峰宽减少, I_D/I_G 值增大, 表明石墨相团簇数量增多且变得有序. 相较于反应离子刻蚀法^[1] 和热氧化刻蚀法^[23,24] 对薄膜材料表面的 $\text{sp}^2\text{ C}$ 和 $\text{sp}^3\text{ C}$ 进行快速且无差别的刻蚀, 微波等离子体刻蚀法通过调控微波功率、气体流量以及刻蚀时间等工艺参数, 可以实现刻蚀速率的可控, 并确保薄膜刻蚀过程中的均匀性.

为了进一步研究薄膜中金金刚石与石墨的结构关系, 对该系列样品进行 HRTEM 分析, 如图 4 所示. 图 4(a)—(a2) 为样品 NCD-G-T5 的低倍率高分辨透射电镜图、局部放大图和对应的傅里叶变换图, SAED 中显示了金金刚石 (111), (220) 和 (311) 以及石墨相 (002) 的衍射环. 从图 4(a1) 中看出薄膜内部存在晶面间距为 0.206 nm 的金金刚石条纹以及 0.334 nm 的石墨条纹. 图 4(a2) 为薄膜表层的透射电镜图, 从局部放大图中得知存在晶面取向 (111) 的金金刚石条纹以及晶面取向为 (002) 的石墨条纹, 即存在石墨包覆纳米金金刚石的结构. 处理时间达到 20 min 时, 如图 4(b)—(b2) 所示, 图 4(b) 中的 SAED 仍然显示了金金刚石 (111), (220) 和 (311) 以及石墨相 (002) 的衍射环. 图 4(b1) 和图 4(b2) 的表层与内部的局部放大图显示出晶面取向为 (111) 和 (220) 的金金刚石条纹. 与 NCD-G-T5 相比, NCD-G-T20 的石墨含量进一步减少, 裸露出大量的金金刚石, 与拉曼光谱中金金刚石含量增加到 75.7% 相吻合. 当处理达到 25 min 时, 如图 4(c)—(c2) 所示, 图 4(b) 中的 SAED 显示了更加明亮的金金刚石 (111), (220) 和 (311) 以及石墨相 (002) 的衍射环. 图 4(c1) 和图 4(c2) 的薄膜内部和表层出现晶面取向为 (111) 的金金刚石条纹及 (002) 和 (100) 的石墨条纹, 薄膜表层出现 5—6 层具有 0.334 nm 晶格间距的结构包覆金金刚石, 该结构的层数低于 10 层, 是明显的少层石墨烯结构. 与 NCD-G-T20 相比, NCD-G-T25 表层的石墨烯结构明显增多.

采用 XPS 检验薄膜表面的化学态的演化规律. 图 5(a) 为氩/氧等离子体处理不同时间后 NCD-G 薄膜电极的 $\text{C}1s$ 能谱. 由图 5(a) 可知, 未刻蚀的样品可以拟出三个峰, 分别是 284.8 eV 的与 sp^2 碳相关的峰, 285.2 eV 的与 sp^3 碳相关的峰, 286.3 eV 的与 C—O—C 键相关的峰. 经过氩/氧等离子体处理的样品均可额外拟合出两个峰, 分别为位于 287.0 eV 的与 C=O 键相关的峰, 以及位于 283.7 eV

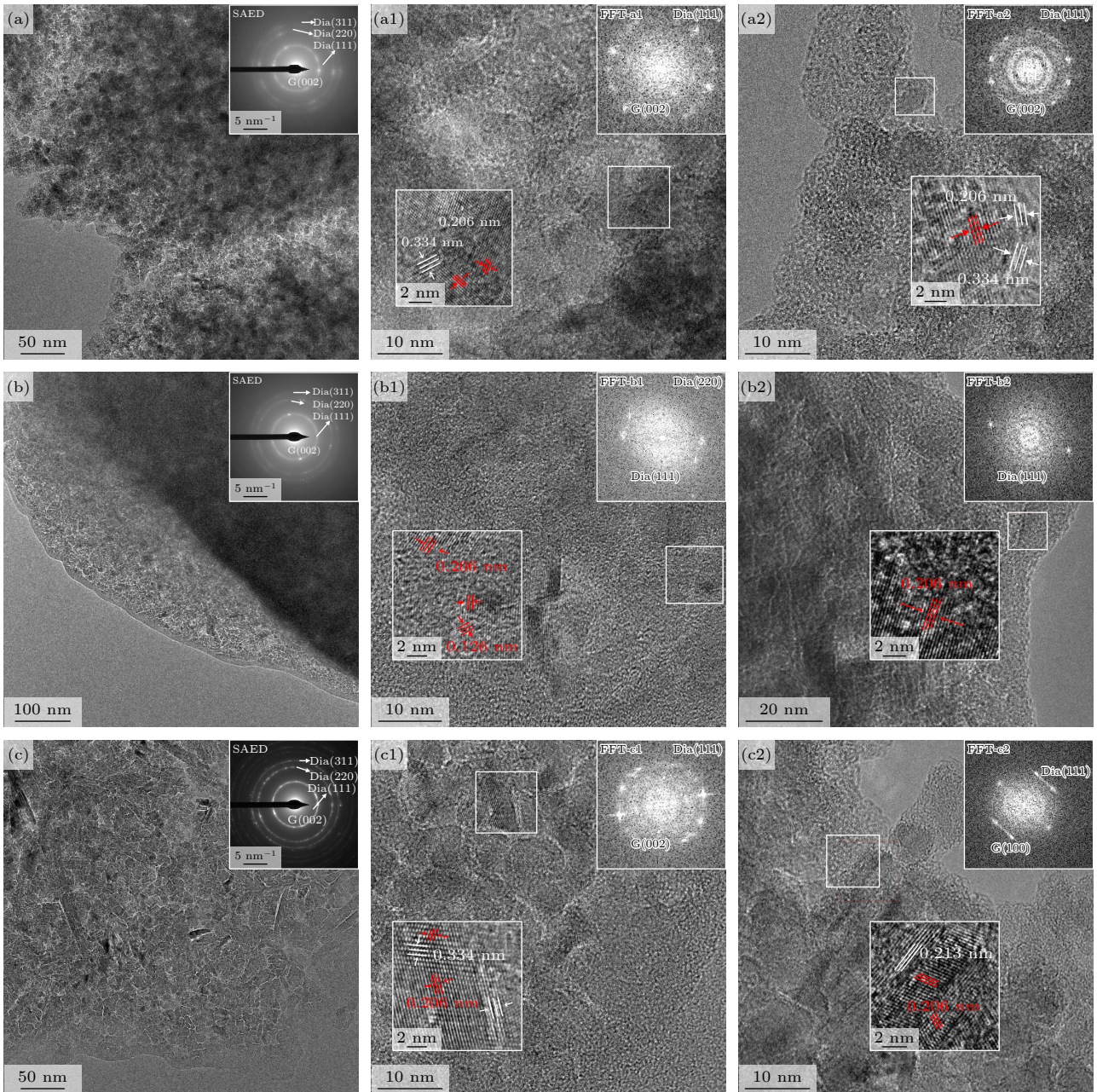


图4 低倍率高分辨透射电子显微镜图、局部放大图和对应的傅里叶变换图 (a)–(a2) NCD-G-T5; (b)–(b2) NCD-G-T20; (c)–(c2) NCD-G-T25

Fig. 4. Low power high-resolution TEM images, local magnification images and corresponding Fourier transform images: (a)–(a2) NCD-G-T5; (b)–(b2) NCD-G-T20; (c)–(c2) NCD-G-T25.

的与 C—Si 键相关的峰, C—Si 键特征峰中 Si 来源于基底. 图 5(b) 为薄膜表层 sp^2 与 sp^3 含量的变化, 从图中可以看出随着刻蚀时间增加到 20 min, sp^3 含量不断增加且 sp^2 含量不断减少. 当处理时间达到 25 min 时, sp^3 含量减少而 sp^2 增加, 与 Raman 光谱中获得的金刚石含量略微减少, 石墨含量增加的结果一致. 图 5(c) 为薄膜表层 C—O 和 C=O 含量的变化趋势图. 由图 5(c) 可知, C—O 的含量上下波动, 保持相对不变的趋势. C=O 的

含量在 5 min 时从 0 增加到 6%, 在处理时间为 5—20 min 内缓慢减少到 3.9%, 随着时间增加为 25 min 时达到 5.3%.

以上实验结果表明, 未经处理的薄膜 NCD-G-T0 存在大量的石墨包覆金刚石, 使得薄膜有着极低的电阻率 (18.3 mΩ·cm) 及低电势窗口 (3.32 V). 氩/氧等离子体处理时间达到 5 min 时, 薄膜表层石墨组分被刻蚀, 裸露出金刚石, 增大了电阻率 (2918.3 Ω·cm) 及电势窗口 (3.43 V). 多层石墨包

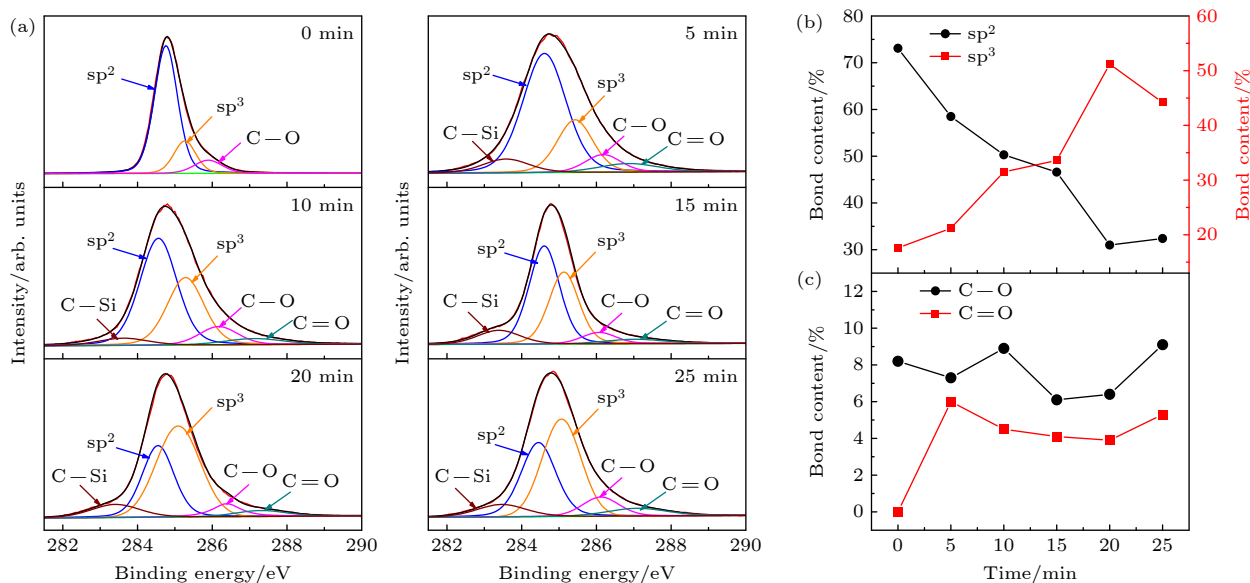


图 5 (a) 氩/氧等离子体处理不同时间后 NCD-G 薄膜电极的 C 1s 能谱; (b), (c) XPS 拟合后部分典型参数随着热氧化处理时间的演化图

Fig. 5. (a) The C 1s spectra of NCD-G thin film electrode after argon/oxygen plasma treatment for different time; (b), (c) evolution diagram of some typical parameters after XPS fitting with thermal oxidation treatment time.

覆金刚石结构随着石墨被刻蚀变成少层石墨烯包覆纳米金刚石的结构, 如图 4(a2) 所示. 同时, 石墨包覆纳米金刚石的结构与等离子体中的氧结合, C=O 含量从 0% 增加到 6%, 表面态由氢终止转变成氧终止, 使金刚石晶粒具有正电子亲和势, 电化学活性面积从 $387 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增加到 $2893 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 随着处理时间继续增大为 20 min 时, 薄膜的石墨层数不断减少, 样品 NCD-G-T20 的透射图像中显示出大量的金刚石相, 薄膜的电阻率和电势窗口分别增加到 $8520.0 \Omega\cdot\text{cm}$ 和 3.56 V. C=O 含量随着金刚石含量的增加而缓慢减少到 3.9%, 石墨的减少导致电化学活性面积减少到 $257 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 这说明当石墨包覆纳米金刚石的结构减少时, 即使 O 接枝, 也不能增加薄膜的电化学活性. 随着处理时间达到 25 min, 样品 NCD-G-T25 的透射电子显微镜图中显示出纳米金刚石周围存在层数较少的石墨烯, 金刚石的含量小幅减少, 电阻率 ($1060 \Omega\cdot\text{cm}$) 与电势窗口 (3.50 V) 均呈下降趋势. 此外 C=O 含量增加到 5.3%, 薄膜电极的电化学活性面积再一次升高到 $775 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

4 结 论

本文采用 Ar/O 等离子体处理纳米金刚石/石墨复合薄膜, 构建了双层结构电极. 结果表明, 氩/

氧等离子体处理时间达到 5 min 时, 薄膜表层石墨组分被刻蚀成少层石墨包覆纳米金刚石的结构, 增大了电阻率 ($2918.3 \Omega\cdot\text{cm}$) 及电势窗口 (3.43 V); 并且表面态由氢终止转变成氧终止, 使金刚石晶粒具有正电子亲和势, 电化学活性面积从 $387 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增加到 $2893 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 随着处理时间继续增大为 20 min 时, 薄膜表面的石墨层数不断减少, 金刚石相含量增多, 薄膜的电阻率增加, 电化学活性面积减少. 当处理时间为 25 min 时, 复合薄膜下层石墨层逐渐暴露, 上层转变为少层石墨烯包覆纳米金刚石, 并伴随氧接枝修饰, 提高了薄膜电极的导电能力, 扩大了电势窗口 (3.50 V) 和电化学活性面积 ($775 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). 长时间的等离子体刻蚀去除表面大量石墨, 保留底层石墨层作为导电网络, 并在石墨烯包覆金刚石的表面引入含氧官能团增强界面电荷转移, 实现了复合材料的高电势窗口与高活性面积的协同. 这为新型的双层电极的设计和制备提供了思路和方案.

参考文献

- [1] Kunuku S, Sankaran K J, Tsai C Y, Chang W H, Tai N H, Leou K C, Lin I N 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 7439
- [2] Cao Y, Legrain D R, Bigorda O R, Park J M, Watanabe K, Taniguchi T, Herrero P J 2020 *Nature* **583** 215
- [3] Jiang M Y, Zhang Z Q, Chen C K, Ma W C, Han S J, Li X, Lu S H, Hu X J 2020 *Carbon* **168** 536

- [4] Jiang M Y, Ma W C, Han S J, Chen C K, Fan D, Li X, Hu X J 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 015301
- [5] Lucio A J, Meyler R E P, Edwards M A, Macpherson J V 2020 *ACS Sens.* **5** 789
- [6] Németh P, McColl K, Smith R L, Murri M, Garvie L A J, Alvaro M, Pécz B, Jones A P, Corà F, Salzmann C G, McMillan P F 2020 *Nano Lett.* **20** 3611
- [7] Pei J X, Yu X, Zhang Z Q, Zhang J, Wei S B, Boukherroub R 2020 *Appl. Surf. Sci.* **527** 146761
- [8] Shi D, Huang N, Liu L S, Yang B, Zhai Z F, Wang Y B, Yuan Z Y, Li H, Gai Z G, Jiang X 2020 *Appl. Surf. Sci.* **512** 145652
- [9] Xu J, Yokota Y, Wong R A, Kim Y, Einaga Y 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 2310
- [10] Arenal R, Bruno P, Miller D J, Bleuel M, Lal J, Gruen D M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195431
- [11] Sankaran K J, Kurian J, Chen H C, Dong C L, Lee C Y, Tai N H, Lin I N 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 365303
- [12] Shang N, Papakonstantinou P, Wang P, Zakharov A, Palnitkar U, Lin I N, Chu M, Stamboulis A 2009 *ACS Nano* **3** 1032
- [13] Shalini J, Sankaran K J, Dong C L, Lee C Y, Tai N H, Lin I N 2013 *Nanoscale* **5** 1159
- [14] Shalini J, Lin Y C, Chang T H, Sankaran K J, Chen H C, Lin I N, Lee C Y, Tai N H 2013 *Electrochim. Acta* **92** 9
- [15] Yuan Q L, Liu Y, Ye C, Sun H Y, Dai D, Wei Q P, Lai G S, Wu T Z, Yu A M, Fu L, Chee K W A, Lin C T 2018 *Biosens. Bioelectron.* **111** 117
- [16] Jiang M Y, Wang P, Chen A S, Chen C K, Li X, Lu S H, Hu X J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 198101 (in Chinese) [蒋梅燕, 王平, 陈爱盛, 陈成克, 李晓, 鲁少华, 胡晓君 2022 物理学报 **71** 198101]
- [17] Xing L D, Xie Q M, Li W S 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 228205 (in Chinese) [邢丽丹, 谢启明, 李伟善 2020 物理学报 **69** 228205]
- [18] Wang P, Yuan X X, Cui Z, Xu C Y, Sun Z L, Li J H, Liu J S, Tian Y, Li H D 2021 *ACS Omega* **6** 6326
- [19] Cançado L G, Jorio A, Ferreira E H M, Stavale F, Achete C A, Capaz R B, Moutinho M V O, Lombardo A, Kulmala T S, Ferrari A C 2011 *Nano Lett.* **11** 3190
- [20] Zhang X Y, Wang Y B, Gai Z G, Zhang M, Liu S S, Guo F X, Yang N J, Jiang X 2022 *Carbon* **196** 602
- [21] Tully J J, Braxton E, Cobb S J, Breeze B G, Markham M, Newton M E, Rodriguez P, Macpherson J V 2021 *Carbon* **185** 717
- [22] Lu Z G, Huang N, Zhai Z F, Chen B, Liu L S, Song H Z, Yuan Z Y, Zhang C Y, Yang B, Jiang X 2022 *J. Mater. Sci. Technol.* **105** 26
- [23] Liu F M, Deng Z J, Miao D T, Chen W P, Wang Y J, Zhou K C, Ma L, Wei Q P 2021 *J. Environ. Chem. Eng.* **9** 106369
- [24] Wang P, Wang T Y, Yang M C, Wang Q L, Yuan X X, Cui Z, Gao N, Liu J S, Cheng S H, Jiang Z G, Jin H C, Li H D 2024 *Small* **20** 2402481

Effects of argon/oxygen plasma treatment on microstructure and electrochemical properties of nanodiamond/graphene composite films*

JIANG Bo¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ ZHANG Jianping¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ JIANG Meiyang¹⁾
CHEN Aisheng¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ HU Xiaojun¹⁾²⁾³⁾⁴⁾†

1) (*College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China*)

2) (*Moganshan Diamond Research Center, Deqing 313200, China*)

3) (*Diamond Joint Research Institute for Zhejiang University of Technology and Tanghe Scientific & Technology Company, Deqing 313200, China*)

4) (*Moganshan Institute of Zhejiang University of Technology, Deqing 313200, China*)

(Received 14 March 2025; revised manuscript received 31 May 2025)

Abstract

The diamond/graphene composite electrode has garnered significant attention due to its ability to synergistically combine the low background current and broad potential window of the diamond component with the high electrochemical activity of the graphitic component. In this study, argon-oxygen plasma etching is employed to treat nanodiamond/graphite composite films, and the surface structure of the few-layer graphene-coated nanodiamond is obtained by adjusting the etching time to control the number of graphite layers on the surface of the film, and then the surface layer of the few-layer graphene-coated nanodiamond and the bottom layer with good conductivity with more graphite components are constructed to form a double-layer structure. The experimental findings demonstrate that when the argon/oxygen plasma treatment time reaches 5 min, the graphite components on the surface layer of the film are etched into a structure of small-layer graphite coated nanodiamond, which increases the resistivity (2918.3 $\Omega\cdot\text{cm}$) and potential window (3.43 V). In addition, the surface state is changed from hydrogen termination to oxygen termination, so that the diamond grain has a positron affinity potential, and the electrochemical active area increases from 387 to 2893 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. As the treatment time continues to extend to 20 min, the number of graphite layers on the surface of the film decreases, the diamond phase content increases, the resistivity of the film increases, and the electrochemically active area decreases. When the etching time reaches 25 min, the graphite layer under the composite film is exposed, and the graphite on the surface of the diamond is transformed into few-layer graphene, forming a double-layer structure of the top layer of few-layer graphene-coated diamond and the bottom layer of graphite, which synergistically improves the electrochemical activity (775 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), reduces the resistivity of the composite film (1060.0 $\Omega\cdot\text{cm}$) and broadens the potential window (3.50 V). This work provides a novel plasma-etching strategy for fabricating diamond/graphene hybrid electrodes, and new insights into using the complementary advantages of these carbon allotropes for advanced electrochemical applications.

Keywords: diamond/graphene composite films, Ar/O plasma etching, electrochemical properties

PACS: 81.05.uj, 81.05.ue, 81.07.-b, 81.15.Gh

DOI: 10.7498/aps.74.20250339

CSTR: 32037.14.aps.74.20250339

* Project supported by the Joint Key Project of the National Natural Science Foundation of China and the Zhejiang Provincial Integration of Informatization and Industrialization, China (Grant No. U1809210), the International Science Technology Cooperation Program of China (Grant No. 2014DFR51160), the One Belt and One Road International Cooperation Project from Key Research and Development Program of Zhejiang Province, China (Grant No. 2018C04021), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52102052), the Project from Institute of Wenzhou, Zhejiang University, China (Grant Nos. XMGL-CX-202305, XMGL-KJZX-202307), and the Project from Tanghe Scientific & Technology Company, China (Grant No. KYY-HX-20230024).

† Corresponding author. E-mail: huxj@zjut.edu.cn



氩/氧等离子体处理对纳米金刚石/石墨烯复合薄膜的微结构和电化学性能的影响

姜波 张建平 蒋梅燕 陈爱盛 胡晓君

Effects of argon/oxygen plasma treatment on microstructure and electrochemical properties of nanodiamond/graphene composite films

JIANG Bo ZHANG Jianping JIANG Meiyuan CHEN Aisheng HU Xiaojun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 168101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250339

CSTR: 32037.14.aps.74.20250339

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250339>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米金刚石/竖立石墨烯复合三维电极的制备及电化学性能研究

Preparation and electrochemical properties of nano-diamond/vertical graphene composite three-dimensional electrodes

物理学报. 2022, 71(19): 198101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220715>

Ge-S/F共掺杂对 Li_2MSiO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$)晶体结构和性能影响的理论研究

Theoretical study on effect of Ge-S/F co-doping on crystal structure and properties of Li_2MSiO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$)

物理学报. 2022, 71(17): 178201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220473>

水系镁离子电池正极材料钠锰氧化物的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical performance of sodium manganese oxides as cathode materials for aqueous Mg-ion batteries

物理学报. 2021, 70(16): 168201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202130>

气流流型和流速耦合作用下固体氧化物燃料电池电化学性能

Electrochemical properties of solid oxide fuel cells under the coupling effect of airflow pattern and airflow velocity

物理学报. 2025, 74(11): 118201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250096>

氢终端金刚石薄膜生长及其表面结构

Growth and surface structure of hydrogen terminal diamond thin films

物理学报. 2024, 73(8): 088101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240053>

微波等离子化学气相沉积法制备高浓度金刚石-空位色心及其性能研究

High-concentration diamond nitrogen vacancy color center fabricated by microwave plasma chemical vapor deposition and its properties

物理学报. 2025, 74(2): 028102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241438>