

退火时间对硼掺杂纳米金刚石薄膜微结构和电化学性能的影响*

胡衡 胡晓君[†] 白博文 陈小虎

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014)

(2011年11月2日收到; 2011年12月21日收到修改稿)

采用高分辨透射电镜、紫外和可见光 Raman 光谱及循环伏安法研究了 1000 °C 下退火不同时间的硼掺杂纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能. 结果表明, 随退火时间的延长, 薄膜中纳米金刚石晶粒尺寸逐渐减小. 当退火时间为 0.5 h 时, 金刚石晶粒尺寸由未退火样品的约 15 nm 减小为约 8 nm, 金刚石相含量增加; 当退火时间为 2.0 h 时, 金刚石晶粒减小为 2—3 nm, 此时晶界增多, 金刚石相含量减少; 退火时间为 2.5 h 时纳米金刚石晶粒尺寸和金刚石相含量又略有上升. 晶粒尺寸和金刚石相含量的变化表明薄膜在退火过程中发生了金刚石和非晶碳相的相互转变. 可见光 Raman 光谱测试结果表明, 不同退火时间下, G 峰位置变化趋势与 I_D/I_G 值变化一致, 说明薄膜内 sp^2 碳团簇较大时, 非晶石墨相的有序化程度较高. 退火 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 h 时, 电极表面进行准可逆电化学反应, 而未退火和退火时间为 2.5 h 时电极表面进行不可逆电化学反应. 退火有利于提高薄膜电极的传质效率, 退火 0.5 h 时薄膜电极的传质效率最高, 催化氧化性能最好. 较小的晶粒尺寸、较高的金刚石相含量以及纳米金刚石晶粒的均匀分布有利于提高电极表面反应的可逆性和催化氧化性能.

关键词: 硼掺杂纳米金刚石薄膜, 退火时间, 微结构, 电化学性能

PACS: 81.05.uj, 81.40.Ef, 61.46.Df, 82.45.-h

1 引言

硼掺杂金刚石 (boron-doped diamond, BDD) 薄膜具有优异的电化学性能、很宽的电势窗口和很低的背景电流, 可作为性能优异的电极材料, 在物理、化学、生物等方面已显示出了极好的应用前景 [1–7]. 纳米金刚石薄膜具有纳米金刚石晶粒镶嵌在非晶碳晶界中的复合结构 [8]. 在化学气相沉积过程中掺入硼杂质, 可以制备得到硼掺杂的纳米金刚石 (boron-doped nanocrystalline diamond, BDND) 薄膜. 由于薄膜中存在富含缺陷的大量晶界, 硼原子容易聚集在晶界中而能进入纳米金刚石晶粒的硼较少, 使得 BDND 薄膜的导电性能较掺入相同

浓度的硼杂质的微晶金刚石薄膜差, 影响了其电化学性能 [9,10]. 我们的研究表明, 真空退火处理对 BDND 膜的微结构和电化学性能有重要影响 [11]. 较高温度的真空退火处理可以提高 BDND 膜的电导率和电化学性能, 其中 1000 °C 退火后的 BDND 膜具有较好的电化学性能 [11]. 在真空退火工艺中, 退火温度和退火时间是重要参数. 已有研究结果主要集中在不同真空退火温度对薄膜微结构和电化学性能的影响, 而对退火时间对 BDND 膜的微结构和电化学性能的影响未做研究.

本文拟对硼掺杂纳米金刚石薄膜在 1000 °C 进行不同时间的真空退火处理, 并采用高分辨透射电镜 (HRTEM)、紫外和可见光 Raman 光谱、循环伏安等手段系统研究退火时间对薄膜微结构和电化

* 国家自然科学基金 (批准号: 50972129, 50602039) 和浙江省钱江人才计划 (批准号: 2010R10026) 资助的课题.

[†] E-mail: huxj@zjut.edu.cn

学性能的影响规律,以期提高 BDND 膜电极的电化学性能,对于实现 BDND 膜电极在废水处理等方面的应用具有重要意义.

2 实验

采用热丝化学气相沉积方法 (HFCVD) 制备 BDND 薄膜样品,硼源为固体硼酸三甲酯 (TMB),气氛中 B : C 比为 500 ppm. 对 BDND 薄膜在 1000 °C 进行真空退火处理,退火时间分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 h. 采用 HRTEM (Tecni G2 F30 S-Twin)、波长为 244 nm 的紫外 Raman 光谱 (Lab RAM HRUV80C) 和波长为 514 nm 的可见光 (Labor Raman HR-800) Raman 光谱研究薄膜的微结构.

采用三电极电化学测量体系,以 BDND 膜电极为工作电极,金属铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,在电化学工作站 CHI600C 上使用循环伏安法测试薄膜的电化学性能. 具体内容包括: 1) 在 1 mol/L H_2SO_4 溶液介质中测试 BDND 膜电极的循环伏安曲线 ($C-V$ 曲线); 2) 以 0.001 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 mol/L KCl 溶液为体系考察 BDND 膜电极的电化学氧化还原反应的可逆性,得到不同扫描速度的 $C-V$ 曲线,扫描速度从上到下依次为 200, 100, 50, 20 mV/s, 扫描方向从正到负; 3) 在 H_2SO_4 溶液介质中测试薄膜电极对苯酚的电化学催化性能的循环伏安曲线.

3 结果与讨论

图 1 是未退火、1000 °C 下退火 0.5, 2.0 和 2.5 h 的 BDND 膜的 HRTEM 照片. 由图 1(a) 可知,未退火的 BDND 薄膜中的晶粒尺寸大约为 15 nm,镶嵌在灰白色的基底中. 掠入射角 X 射线衍射和紫外 Raman 光谱测试表明,薄膜中的晶粒为金刚石相,基底为非晶碳相^[11]. 1000 °C 下退火 0.5 h 后 (图 1(b)), BDND 薄膜中的晶粒尺寸约为 8 nm,较退火前明显减小,并且晶粒聚集程度提高,晶界变窄,预示部分非晶碳晶界转变为金刚石相. 退火 2.0 h 后 (图 1(c)),薄膜中的晶粒尺寸约为 2—3 nm,较未退火和退火 0.5 h 的样品中的晶粒尺寸小,并且晶界宽度相对增加,晶粒分布

更加均匀,表明在晶粒尺寸减小的过程中,部分金刚石相转变为非晶碳相. 退火 2.5 h 的 BDND 薄膜 (图 1(d)) 中,晶粒尺寸较退火 2.0 h 的样品有所增大,约为 5 nm 左右,晶界变宽. 以上结果表明,在不同退火时间下, BDND 膜中发生了金刚石与非晶碳相的相互转变,使得纳米金刚石晶粒尺寸和晶界宽度改变. 这势必引起薄膜中金刚石相含量的变化. 为了进一步证实在不同退火时间下薄膜中发生的相变,我们测试了各样品的紫外 Raman 光谱.

图 2 是未退火和退火不同时间的 BDND 薄膜的紫外 Raman 光谱图. 由图可见,在 1332 cm^{-1} 附近有明显的金刚石特征峰,说明 HRTEM 中观察到的晶粒为金刚石相; 1340 cm^{-1} 处为 D 峰,是石墨晶体颗粒减少而出现的无序态或缺陷态 sp^2 碳键的特征峰; 1570 cm^{-1} 为 G 峰,是石墨 sp^2 结构的特征峰^[12,13]. 根据谱图拟合后各峰的积分面积,以金刚石峰的峰面积 I_{Dia} 与所有峰面积之和 I_{sum} 的比值 ($I_{\text{Dia}}/I_{\text{sum}}$) 来表征薄膜中金刚石相含量^[14],可以计算薄膜中的 $I_{\text{Dia}}/I_{\text{sum}}$ 值在未退火、0.5, 2.0 和 2.5 h 退火后分别为 3.1%, 7.5%, 3.3% 和 4.5%,说明退火 0.5 h 的样品中的金刚石相含量较未退火样品多,证明了 HRTEM 中观察到的 0.5 h 退火后 BDND 薄膜中非晶碳转变为金刚石的相变. 当退火时间延长至 2.0 h 时,薄膜中金刚石相含量减少为 3.3%,与 HRTEM 中观察到的纳米金刚石晶粒尺寸减小和晶界宽度相对增加一致,证实薄膜中部分金刚石相转变为非晶碳相. 退火时间进一步增加为 2.5 h 时,薄膜中金刚石相含量又增加为 4.5%,与 HRTEM 中观察到的薄膜中纳米金刚石晶粒尺寸增大的微结构一致. 从图 2 的紫外 Raman 光谱中,还可以得到未退火、退火 0.5, 2.0 和 2.5 h 样品的金刚石峰的半峰宽 (FWHM) 分别为 25.3, 26.4, 27.6 和 24.8 cm^{-1} ,即从未退火到退火 2.0 h,金刚石峰的 FWHM 有所增大,主要是由纳米金刚石晶粒的尺寸减小引起的^[15]; 对于退火 2.5 h 的样品,金刚石峰的 FWHM 减小,表明纳米金刚石晶粒的尺寸有所增大,并且较长时间的退火有利于减少纳米金刚石晶粒中的缺陷,使得其 FWHM 值减小; 因此退火 2.5 h 的样品中的纳米金刚石晶粒尺寸虽然较未退火和退火 0.5 h 的样品小,但其 FWHM 值仍较小. 从以上结果可知,紫外 Raman 光谱得到的结果与 HRTEM 中

观察到的 BDND 薄膜在不同退火时间下微结构演变的结果一致,证实了薄膜在不同退火时间下存在金刚石与非晶碳相的相互转变过程. 由于 BDND 薄膜中含有大量的非晶碳相,紫外 Raman

光谱不能完整地反映薄膜中非晶碳相的相关信息^[16],为了进一步了解退火时间对非晶碳相的影响,我们对样品进行了可见光 Raman 光谱测试.

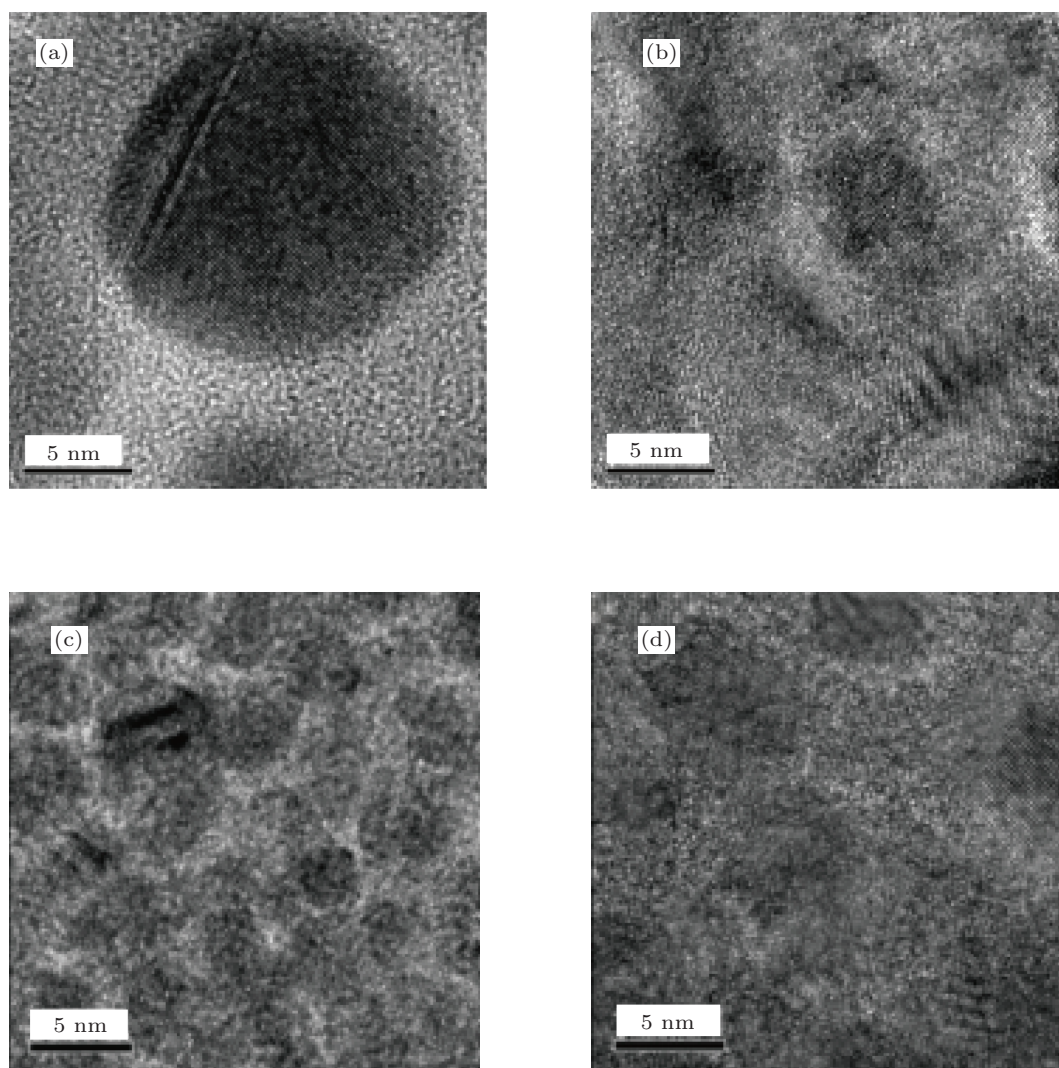


图1 (a) 未退火、1000 °C 下退火 (b) 0.5 h, (c) 2.0 h 和 (d) 2.5 h 的 BDND 膜的 HRTEM 照片

图 3 为未退火和 1000 °C 退火不同时间的 BDND 膜的可见光 Raman 光谱及其 Gaussian 拟合曲线. 从图 3 可以看出,未退火的 BDND 膜分别在 1166, 1345, 1471 和 1557 cm^{-1} 处有 4 个峰. 其中, 1345 cm^{-1} 处为 *D* 峰, 1557 cm^{-1} 为 *G* 峰, 1166 cm^{-1} 和 1471 cm^{-1} 处的峰归结于晶界中反式聚乙炔 (trans-polyacetylene, TPA) 的 C—C sp^2 振动,这种振动与薄膜中的氢有关^[17-19]. 可见光 Raman 光谱对于 sp^3 碳相的敏感程度较 sp^2 碳

相弱^[20],同时 BDND 薄膜中有较多的非晶相,因此谱图中 1332 cm^{-1} 处金刚石的特征峰重叠在 *D* 峰里. 与未退火样品的 Raman 谱图相比,1000 °C 下退火后各样品的 Raman 谱图中,1150 cm^{-1} 处的峰强度明显减弱,这是由于 TPA 在高温条件下不稳定,退火会使其分解^[18].

图 4 是根据可见光 Raman 谱图中拟合得到的 *G* 峰位置、FWHM 大小、*D* 峰面积 (I_D) 和 *G* 峰面积 (I_G) 的比值 I_D/I_G 以及 TPA 强度 (I_{TPA})

与 G 峰强度 (I_G) 的比值 I_{TPA}/I_G 与退火时间的关系. 从图 4(a) 中可以看出, 未退火时, G 峰位于 1557 cm^{-1} 位置; 退火后 G 峰位置发生偏移. 随退火时间从 0.5 h 延长到 2.5 h, G 峰分别位于 1554, 1578, 1573, 1562 和 1569 cm^{-1} 位置. 退火 0.5 h 时 G 峰的 FWHM 值比未退火时大, 之后随退火时间延长至 1.0 h, FWHM 减小; 当退火时间为 1.5—2.0 h 时, G 峰的 FWHM 又逐渐增加. 说明随退火时间延长至 2.0 h 时, 薄膜中非晶石墨的有序化程度降低^[11]. 当退火时间为 2.5 h 时, G 峰位置相对于退火 2.0 h 的样品右移并且 FWHM 降低, 说明薄膜中非晶石墨的有序化程度有所提高. 由图 4(b) 可知, 退火时间为 0.5 h, I_D/I_G 值最小, 说明薄膜中 sp^2 碳团簇的数量最少或尺寸最小^[12]; 退火时间为 1.0 h 时, I_D/I_G 值最大, 说明薄膜中 sp^2 碳团簇数量最多或尺寸最大; 退火时间延长为 1.5—2.0 h 范围, I_D/I_G 随退火时间延长而逐渐减小; 到退火时间为 2.5 h 时, I_D/I_G 值又增大. 对照 I_D/I_G 值与 G 峰峰位和 FWHM 值随退火时间的关系, 可知 G 峰左移和 FWHM 较大时对应了薄膜中较小的 I_D/I_G 值, 说明薄膜中非晶石墨的有序化程度较低时, sp^2 碳团簇的数量也较少.

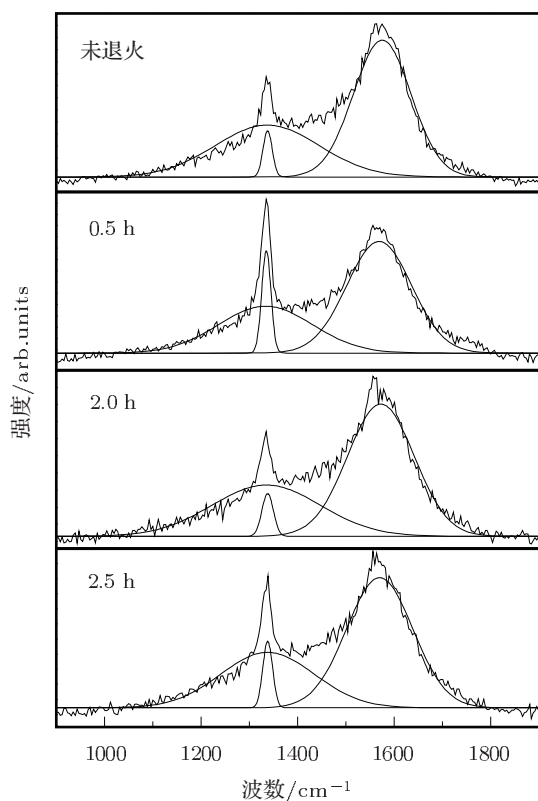


图 2 BDND 薄膜在未退火和退火不同时间后的紫外 Raman 光谱图

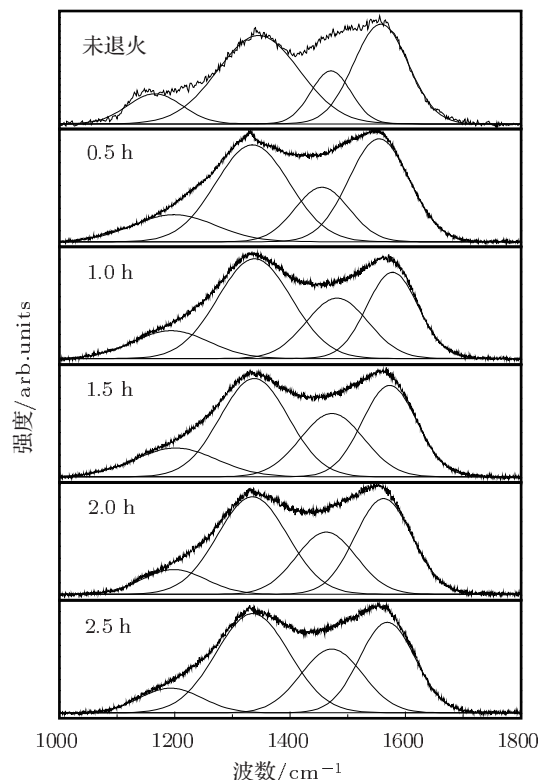


图 3 未退火与 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火不同时间的 BDND 膜的可见光 Raman 光谱图

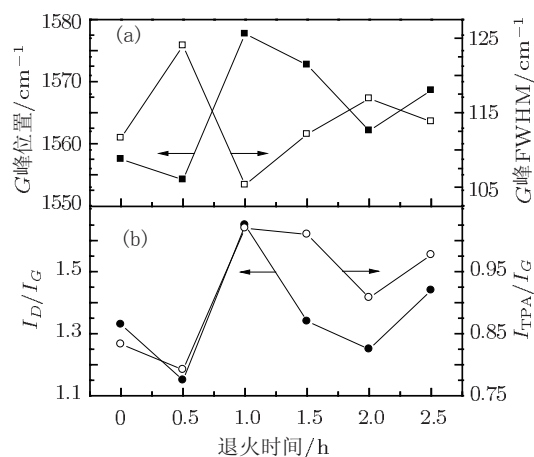


图 4 (a) G 峰位置和 FWHM; (b) I_D/I_G 值和 I_{TPA}/I_G 值与退火时间的关系

I_{TPA}/I_G 值表示 BDND 薄膜中 TPA 相对含量的多少^[21]. 由图 4(b) 可知, 退火时间为 0.5 h 时薄膜的 I_{TPA}/I_G 值比未退火时小; 退火时间为 1.0 h 时, I_{TPA}/I_G 值急剧增大; 当退火时间增加为 2.0 h, I_{TPA}/I_G 值减小, 说明薄膜中 TPA 的含量下降; 退火 2.5 h 时, I_{TPA}/I_G 值又有所上升, 说明随退火时间的延长, 薄膜中 TPA 的含量有所增加. 从图 4(b) 可以看出, I_D/I_G 与 I_{TPA}/I_G 值随退火时间延长的变化趋势一致, 说明 sp^2 碳团簇和 TPA 的含量

随退火时间变化的关系呈大致一致的趋势. 结合 HRTEM 的测试结果, 可以发现未退火时, 薄膜中纳米金刚石晶粒尺寸较大, 晶界含量较多, 薄膜中总的金刚石相含量较少; 退火 0.5 h 时, 薄膜中晶粒分布较为紧密, 并且晶界中的部分非晶碳转变为金刚石相, 使金刚石相含量升高而晶界含量明显减少; 此时薄膜的 Raman 谱图中 I_D/I_G 与 I_{TPA}/I_G 值也较未退火薄膜小. 由于 TPA 中的碳与氢相连, 在 1000 °C 退火时, 薄膜晶界中的氢可以发生扩散或解吸附 [22,23], 使得 TPA 的含量减小; 同时 TPA 和非晶碳成分主要存在于晶界中 [19], 它们的变化势必引起金刚石相和晶界含量的变化, 即与薄膜中非晶碳转变为金刚石相有关 [14]. 当退火时间延长为 2.0 h 时, BDND 薄膜中金刚石晶粒尺寸减小为 2—3 nm, 晶粒分布均匀, 此时部分金刚石相转变为非晶碳, 薄膜中金刚石相含量降低而晶界增加, 薄膜的 Raman 谱图中 I_D/I_G 与 I_{TPA}/I_G 值也减小. 这主要是由于氢在长时间的高温条件下发生了解吸附 [24], 使得 TPA 的含量和非晶碳团簇尺寸减小; 氢的解析附也使得薄膜中纳米金刚石相转变为非晶碳相, 因此薄膜中的晶界含量增加. 退火时间为 2.5 h 时, 薄膜中金刚石晶粒较退火 2.0 h 时大, 即部分非晶碳转变为金刚石相; 晶粒分布变得不均匀, 晶界含量较 2.0 h 退火的样品小; 此时 I_D/I_G 与 I_{TPA}/I_G 值有所增加. 在长时间的高温退火过程中, 薄膜中氢的扩散加剧, 可由薄膜底部向表面扩散, 扩散到薄膜表面上的氢的含量可能大于解吸附的氢的含量, 使得薄膜表面上的氢含量增加, 有利于晶界中的非晶碳相转变为金刚石相并提高了晶界中的 TPA 含量.

图 5 是 1000 °C 下退火不同时间的 BDND 电极在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安 (C-V) 曲线图以及由此得到的电极在 H_2SO_4 溶液中的电势窗口随退火时间的变化关系. 由图 5 可知, 在 H_2SO_4 溶液中, BDND 膜电极的吸氧电位在 2.0 V 左右, 析氢电位在 -1.0 V 左右, 电势窗口为 3.0 V 左右. 各电极的背景电流都很低, 在 -10^{-5} — 10^{-5} A 范围, 说明各电极的电流效率高, 能耗低. 从图 5 的内附图可以看出, 未退火的 BDND 薄膜电极的电势窗口最大; 退火 0.5 h 的试样, 电势窗口减小; 随退火时间延长, 电极的电势窗口有增大趋势. 从 Raman 光

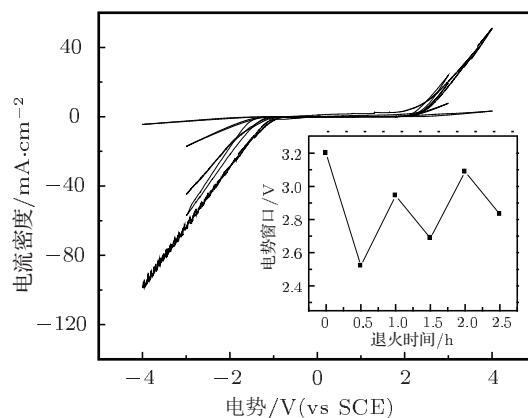


图 5 不同时间退火后的 BDND 膜电极在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线, 内附图为 BDND 薄膜电极在 H_2SO_4 溶液中的电势窗口值与退火时间的关系

谱看, 退火 0.5 h 的试样的 I_D/I_G 值变小, G 峰左移, 其 FWHM 增大; 当退火时间延长为 1.0 h 时, I_D/I_G 值变大, G 峰右移并且其 FWHM 减小, 而此时电势窗口增大; 当退火时间延长为 1.5 h 时, I_D/I_G 值减小, G 峰稍有左移并且其 FWHM 增大, 而此时电势窗口减小; 可以看出, 在退火时间为 0.5—1.5 h 的范围内, I_D/I_G 值、TPA 含量和 G 峰值与电势窗口的值随退火时间的变化关系一致, 说明随薄膜中 sp^2 碳团簇数量增大或尺寸变大、TPA 含量增加以及石墨有序化程度的增加, 有利于增大薄膜电极的电势窗口. 在退火时间为 0.5 h 时, 薄膜电极的电势窗口最小. 从紫外 Raman 和 HRTEM 的测试结果可知, 此时薄膜中发生了非晶碳转变为金刚石的相变, 薄膜中金刚石相含量最大. 这一相变过程使得位于薄膜晶界中的硼原子进入到了纳米金刚石晶粒中, 提高了纳米金刚石晶粒中的硼浓度. 金刚石薄膜中硼浓度的增大会使膜电极的电势窗口变小 [25], 因此 0.5 h 退火的薄膜的电势窗口最小. 当退火时间延长到 2.0 h 时, 薄膜中发生了金刚石转变为非晶碳的相变, 薄膜中金刚石相含量减小, 这使得位于纳米金刚石晶粒内的部分硼原子再次进入到非晶碳晶界中, 纳米金刚石晶粒内的硼含量减少, 有利于增大电势窗口 [11,25]. 因此, 2.0 h 退火后, 即使薄膜的 I_D/I_G 值和 TPA 含量减小及 G 峰左移, 薄膜的电势窗口也增大了. 当退火时间延长到 2.5 h 时, 薄膜中部分非晶碳转变为金刚石相, 金刚石相含量较 2.0 h 退火的样品大; 此时纳米金刚石晶粒中的硼含量也有所增加, 加之薄膜的 I_D/I_G 值又增大, G 峰右移, 因此薄膜电极的电势窗口减小.

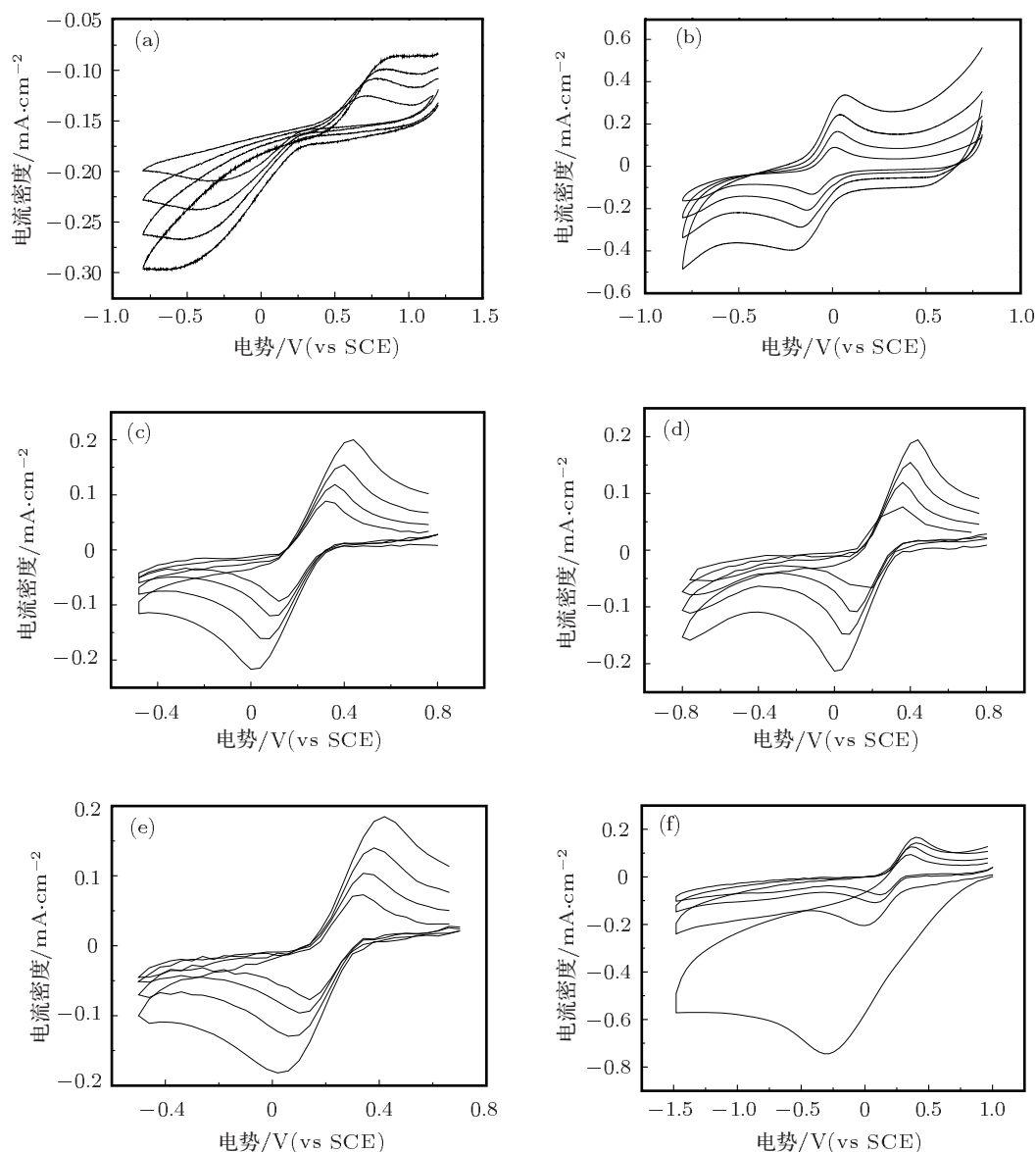


图6 不同退火时间处理的BDND膜电极在0.001 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 mol/L KCl 体系中以不同扫描速度得到的循环伏安图 (a) 未退火; (b) 退火 0.5 h; (c) 退火 1.0 h; (d) 退火 1.5 h; (e) 退火 2.0 h; (f) 退火 2.5 h

图6为BDND膜电极在0.001 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1 mol/L KCl 体系中以不同扫描速度得到的循环伏安图,扫描速率从上到下依次为200, 100, 50和25 mV/s,峰电流密度随着扫描速度的降低而减小.由图6可知,相对于未退火样品,退火后薄膜电极的循环伏安图中出现更明显的氧化还原峰,表明退火后BDND膜电极的电化学性能提高.当退火时间为0.5, 1.0, 1.5和2.0 h时,氧化峰与还原峰的对称性较好;退火2.5 h时,还原峰的峰值较氧化峰的峰值大.循环伏安曲线中氧化峰强度 I^{ox} 与还原峰强度 I^{red} 的比值($I^{\text{ox}}/I^{\text{red}}$)越接近于1,说

明该氧化-还原反应的可逆性越好^[26].根据扫描速率为50 mV/s的循环伏安图中的 I^{ox} 和 I^{red} 值,可以计算得到不同退火时间的样品的 $I^{\text{ox}}/I^{\text{red}}$ 比值.1000 °C下退火0.5, 1.0, 1.5和2.0 h的 $I^{\text{ox}}/I^{\text{red}}$ 的值分别为1.05, 1.0, 1.04和0.95,表明在电极表面进行的是可逆或准可逆反应;而对于未退火和退火2.5 h的样品,其 $I^{\text{ox}}/I^{\text{red}}$ 比值分别为0.74和0.75,电极表面进行的反应是不可逆反应.退火2.5 h时还原峰比氧化峰明显,表明其电极表面更有利于进行还原反应^[27].可见光Raman光谱测试结果表明,当退火时间为0.5 h时, I_D/I_G 较小,此时薄膜表面为

准可逆反应;当退火时间为 1.0 h 时, I_D/I_G 值急剧增大, 薄膜表面仍进行可逆反应; 随退火时间延长至 2.0 h, I_D/I_G 值在一定范围内振荡, 而其反应的可逆性变化不大; 当退火时间为 2.5 h 时, I_D/I_G 值有所增加, 电极表面呈现出不可逆反应, 说明薄膜中 sp^2 碳团簇的数量和大小与薄膜表面电化学反应的可逆性关联不大; 此外, I_{TPA}/I_G 值与 I_D/I_G 值随退火时间的关系呈一致的趋势, 可知薄膜晶界中 TPA 的含量与薄膜表面电化学反应的可逆性也无必然联系。

HRTEM 和紫外 Raman 光谱测试结果表明, 退火 0.5 h 时, 薄膜中纳米金刚石晶粒尺寸减小为约 8 nm, 非晶碳晶界减少, 薄膜中 I_{Dia}/I_{sum} 值增加为 7.5%; 此时薄膜中部分非晶碳转变为金刚石相, 使得薄膜中的金刚石相含量较未退火样品中的高, 这一相变导致位于晶界的硼进入纳米金刚石晶粒的几率提高, 从而提高 BDND 薄膜的导电性; 这些因素都有利于薄膜电极表面进行可逆电化学反应. 退火 2.0 h 时, 薄膜中纳米金刚石晶粒尺寸进一步减小为 2—3 nm, 薄膜的比表面积进一步增大, 加之纳米晶粒分布更为均匀, 有利于薄膜电极表面进行准可逆电化学反应. 因此, 2.0 h 退火的薄膜电极中虽然非晶相晶界含量有所增加, 金刚石相含量相比 0.5 h 退火的样品有所减少, 此时薄膜表面仍然进行准可逆反应. 退火时间延长至 2.5 h 时, 薄膜中纳米金刚石晶粒尺寸有所增大, 晶粒和晶界分布不均匀, 使得薄膜中各部分的导电性能差异较大, 薄膜电极表面趋向于发生不可逆电化学反应. 以上分析表明, 较小的晶粒尺寸、较高的金刚石含量以及纳米金刚石晶粒的均匀分布有利于电极表面进行可逆或准可逆电化学反应.

图 7 为由图 6 得到的各样品在不同扫描速率的循环伏安图中氧化峰电流密度与扫描速率根方关系图. 可以看出, 不同退火时间下峰电流密度与扫描速度的根方呈线性关系, 说明电极反应动力学基本受扩散过程控制. 图中线段的斜率越高, 表明反应扩散系数越大, 即电极传质效率越高^[28]. 由图可知, 退火时间为 0.5 h 时电极传质效率最高, 退火时间为 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 h 时薄膜的传质效率较低, 而未退火电极的传质效率最低, 说明退火有利于提高薄膜的传质效率. 究其原因, 是因为退火处理能够改善 BDND 薄膜的微结构, 从而提高薄膜电极的

传质效率. 结合图 2 到图 4 的 Raman 光谱结果, 可知退火时间为 0.5 h 时薄膜中金刚石相含量最大, G 峰的位置最靠左, FWHM 最大, 即薄膜中金刚石相含量高和石墨无序化程度高, 有利于提高电极的传质效率. 另外, 结合图 5 得到的薄膜电极的电势窗口值与退火时间的关系, 可知未退火的薄膜电极在酸性溶液中的电势窗口最大, 此时它们的传质效率最低; 退火时间为 0.5 h 时, 电极的电势窗口最小, 而传质效率最高. 退火时间为 1.0—2.5 h 时, 电极的电势窗口与传质效率都在一个相对较小的范围内波动, 其中退火 2.5 h 时传质效率相对较低. 由此可见, 薄膜电极的电势窗口越小, 电极的传质效率越高. 由前文所述的电势窗口与薄膜微结构的关系可知, 电势窗口的大小与薄膜中非晶碳团簇尺寸大小、TPA 含量、纳米金刚石晶粒尺寸和硼的扩散等有关, 这些因素也影响了电极的传质效率.

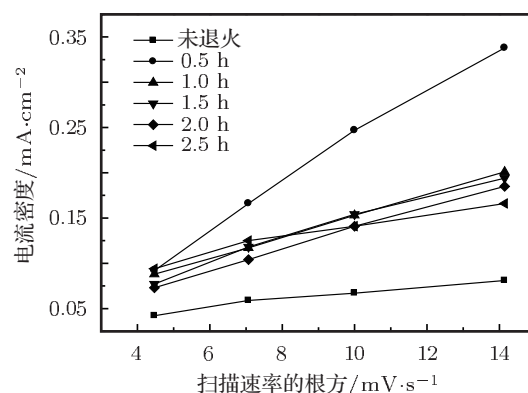


图 7 由图 6 得到的各样品在不同扫描速率的循环伏安图中氧化峰电流密度与扫描速率根方关系图

以苯酚为有机污染物模拟研究对象, 用循环伏安法研究了电极在酸性介质中对有机物的电催化性能. 图 8 是 BDND 膜电极在酸性介质中催化氧化苯酚时的氧化峰电流密度与退火时间的关系, 内附图为退火 2.0 h 后电极催化氧化苯酚的循环伏安图. 由图可知, 未退火薄膜电极的氧化峰电流密度很小, 为 $0.0018 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; 随退火时间延长至 0.5 h, 电极上反应的电流密度急剧增加, 为 $2.116 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 说明当退火时间为 0.5 h 时电极对有机物的催化氧化效果最好. 从 HRTEM 结果可知, 从未退火到退火 0.5 h, 薄膜中纳米金刚石晶粒尺寸由 15 nm 左右减小为 8 nm 左右, 说明薄膜中可以参加催化氧化的金刚石晶粒的比表面积增加, 从而提高了薄膜的催化氧化能力. 由紫外 Raman 结

果可知,退火 0.5 h 的薄膜中金刚石相含量最高,此时最有利于晶界中的硼进入到纳米金刚石晶粒中,提高了薄膜的导电能力,使退火 0.5 h 的薄膜电极表现出较强的催化氧化能力,与退火 0.5 h 的薄膜电极传质效率最高的结论一致.退火 1.0—2.5 h 的薄膜电极的氧化峰电流密度较退火 0.5 h 的小,分别为 0.065, 0.057, 0.41 和 0.12 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,这是由于薄膜中的金刚石含量减小,进入到纳米金刚石晶粒中的硼原子也减少,降低了薄膜的导电能力.其中,退火 2.0 h 的薄膜电极的氧化峰电流密度相对比退火 1.0, 1.5 和 2.5 h 薄膜的高,这是由于薄膜中的晶粒尺寸较小,金刚石含量相对较高.此外,退火 2.0 h 薄膜中晶粒分布均匀,晶粒与晶界面明显,使参与催化氧化反应的金刚石晶粒或者晶界中的非晶碳能够与溶液进行充分的接触,从而提高该薄膜电极对有机物的催化氧化能力.

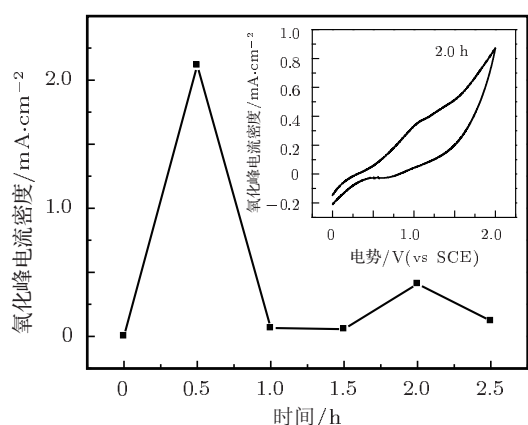


图8 BDND膜电极在 H_2SO_4 介质中催化氧化苯酚时的氧化峰电流密度与退火时间的关系,内附图为退火2.0 h后电极催化氧化苯酚的循环伏安图

以上研究表明,在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下不同时间的退火处理可使BDND薄膜的微结构和电化学性能发生较大的变化.薄膜中发生了金刚石相与非晶碳相的相互转变,这种转变与薄膜的电化学性能有紧密联系.BDND薄膜在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火0.5 h时,薄膜中纳米金刚石晶粒尺寸减小为约8 nm,非晶碳晶界减少,薄膜中部分非晶碳转变为金刚石相,使得薄膜中的金刚石相含量较未退火样品中的高,同时晶界中的硼更易进入纳米金刚石晶粒中,从而提高BDND薄膜的导电性.以上因素导致了薄膜电极表面进行准可逆反应,并且传质效率和催化氧化苯酚时的氧化峰电流密度较高.退火2.0 h时,薄膜

中纳米金刚石晶粒尺寸减小为2—3 nm,薄膜的比表面积进一步增大,加之纳米晶粒分布更为均匀,一定程度上提高了薄膜电极的电化学性能,使其表面发生准可逆反应;而退火较长时间时(2.5 h),薄膜中纳米金刚石晶粒尺寸较退火2.0 h时大,晶粒分布不均匀,此时薄膜的电化学性能降低,电极上呈现出不可逆反应,同时其传质效率也较低,催化氧化能力较退火2.0 h的薄膜电极差.

4 结论

采用高分辨透射电镜、紫外和可见光Raman光谱及循环伏安法研究了 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火不同时间的BDND薄膜的微结构和电化学性能.结果表明,不同退火时间对BDND薄膜的微结构和电化学性能有重要影响.随退火时间的延长,薄膜中纳米金刚石晶粒尺寸逐渐减小.当退火时间为0.5 h时,金刚石晶粒尺寸由未退火样品的约15 nm减小为约8 nm,金刚石相含量增加;当退火时间为2.0 h时,金刚石晶粒减小为2—3 nm,此时晶界增多,金刚石相含量减少;退火时间为2.5 h时纳米金刚石晶粒尺寸和金刚石相含量又略有上升.纳米金刚石晶粒尺寸和金刚石相含量的变化表明薄膜中发生了金刚石相和非晶碳的相互转变.可见光Raman光谱测试结果表明,退火0.5 h时 I_D/I_G 值比未退火时小,而退火1.0 h时升至最大,表明此时 sp^2 碳团簇的数量最多或尺寸最大;在1.0—2.0 h内, I_D/I_G 值随退火时间延长而减小,2.5 h后又有回升.不同退火时间下, G 峰位置变化趋势与 I_D/I_G 值变化一致,说明薄膜内 sp^2 碳团簇大时,非晶石墨相的有序化程度高.薄膜中TPA的含量随退火时间的延长发生相应的变化,与高温下TPA本身的稳定性有关.退火0.5, 1.0, 1.5和2.0 h时,电极表面进行的是准可逆电化学反应,而未退火和退火时间为2.5 h时电极表面进行不可逆电化学反应.退火有利于提高薄膜电极的传质效率,退火0.5 h时薄膜电极的传质效率最高,催化氧化性能最好.较小的晶粒尺寸、较高的金刚石相含量以及纳米金刚石晶粒的均匀分布有利于电极表面进行可逆或准可逆电化学反应并提高薄膜电极的催化氧化能力.

- [1] Fujishima A, Rao T N, Popa E, Sarada B V, Yagi I, Tryk D A 1999 *J. Electroanal. Chem.* **473** 179
- [2] Sarada B V, Rao T N, Tryk D A, Fujishima A 1999 *J. Electrochem. Soc.* **146** 1469
- [3] Xu J S, Chen Q Y, Swain G M 1998 *Anal. Chem.* **70** 3146
- [4] Swain G M 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** 3382
- [5] Decléments R, Swain G M 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 856
- [6] Fischer A E, Swain G M 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** 369
- [7] Li S S, Ma H A, Li X L, Su T C, Huang G F, Li Y, Jia X P 2011 *Chin. Phys. B* **20** 028103
- [8] Achatz P, Garrido J A, Stutzmann M, Williams O A, Gruen D M, Kromka A, Steinmüller D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 101908
- [9] May P W, Ludlow W J, Hannaway M 2008 *Diam. Rel. Mater.* **17** 105
- [10] Show Y, Witek M A, Sonthalia P 2003 *Chem. Mater.* **15** 879
- [11] Pan J P, Hu X J, Lu L P, Yin C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7410 (in Chinese) [潘金平, 胡晓君, 陆利平, 印迟 2010 物理学报 **59** 7410]
- [12] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 075414
- [13] Rodil S E, Muhl S, Maca S, Ferrari A C 2003 *Thin Solid Films* **433** 119
- [14] Hu X J, Ye J S, Liu H J, Shen Y G, Chen X H, Hu H 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 053524
- [15] Ferrari A C, Robertson J 2004 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362** 2477
- [16] Birrell J, Gerbi J E, Auciello O, Gibson J M, Johnson J, Carlisle J A 2005 *Diam. Rel. Mater.* **14** 86
- [17] Ferrari A C, Robertson J 2000 *The NATO Conference on Nanostructured Carbon for Advanced Applications*, Erice, July, 2000 p177–184
- [18] Pfeiffer R, Kuzmany H, Knoll P, Bokova S, Salk N, Günther B 2003 *Diam. Relat. Mater.* **12** 268
- [19] Ferrari A C, Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121405
- [20] Ferrari A C, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [21] Klauser F, Steinmüller-Nethl D, Kaindl R, Bertel E, Memmel N 2010 *Chem. Vap. Deposition* **16** 127
- [22] Teii K, Ikeda T, Fukutomi A, Uchino K 2006 *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 263
- [23] Jeedigunta S, Xu Z Q, Hirai M, Spagnol P, Kumar A 2008 *Diam. Rel. Mater.* **17** 1994
- [24] Michaelson S, Hoffman A 2006 *Diam. Rel. Mater.* **15** 486
- [25] Hu X J, Cao H Z, Zheng G Q, Cao S 2006 *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* **20** 932 (in Chinese) [胡晓君, 曹华珍, 郑国渠, 曹帅 2006 高校化学工程学报 **20** 932]
- [26] Show Y, Witek M A, Snonthalia P, Swain G M 2003 *Chem. Mater.* **15** 879
- [27] Ramesham R 1998 *Thin Solid Films* **315** 222
- [28] Haymond S, Babcock T G, Swain G M 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 10634

Effects of annealing time on the microstructural and electrochemical properties of B-doped nanocrystalline diamond films*

Hu Heng Hu Xiao-Jun[†] Bai Bo-Wen Chen Xiao-Hu

(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(Received 2 November 2011; revised manuscript received 21 December 2011)

Abstract

The effects of annealing time under 1000 °C on the microstructural and the electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond (BDND) films are investigated by HRTEM, UV and visible Raman spectroscopy, and cyclic voltammetry measurements. The results show that the size of nano-diamond grain in the film decreases with annealing time increasing. When the annealing time is 0.5 h, the grain size decreases from about 15 nm in the unannealed sample to about 8 nm and the content of diamond phase increases. When the annealing time increases to 2.0 h, the diamond grain size decreases to 2–3 nm, and the content of diamond phase decreases with the grain boundary increasing. In the case of annealing time of 2.5 h, the grain size of nano-diamond and the content of diamond phase increase slightly. The variations of nano-diamond grain size and the content of diamond phase indicate that the transformation between the diamond phase and the amorphous carbon occurs under the annealing with different times. The visible Raman spectra show that the *G*-peak position and the I_D/I_G value exhibit similar variations with annealing time increasing, revealing that the ordering of the amorphous graphite phase is improved when sp^2 carbon cluster increases in number or size. The reactions on the electrode surface are quasi-reversible when the annealing times are 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 h. On the contrary, the reactions are irreversible when the sample is unannealed or annealed for 2.5 h. It is observed that the annealing treatment is beneficial to the improvement of the electrode mass transfer efficiency of BDND film. When the annealing time is 0.5 h, the electrode mass transfer efficiency as well as the ability of catalytic oxidation of BDND film is best. The results suggest that the smaller size of nano-diamond grain, the higher content of diamond phase and the uniform distribution of the nanocrystalline diamond grains are conducive to the improvement of the reaction reversibility on the electrode surface and the ability of catalytic oxidation of BDND films.

Keywords: boron-doped nanocrystalline diamond films, annealing time, microstructure, electrochemical properties

PACS: 81.05.uj, 81.40.Ef, 61.46.Df, 82.45.–h

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50972129, 50602039) and Qianjiang Talent Project of Zhejiang Province of China (Grant No. 2010R10026).

[†] E-mail: huxj@zjut.edu.cn