

高硼掺杂金刚石膜电极的电化学应用研究*

胡 陈 果

(重庆大学理学院 重庆 400044)

摘 要 概述了高硼掺杂金刚石膜电极的电化学研究的最新进展,介绍了高硼掺杂金刚石膜电极的制备、金刚石膜电极在水介质中的电化学行为、金刚石膜电极在废水处理、微量有机化合物成分探测和蜂窝状金刚石电极双电层电容器方面的应用。

关键词 金刚石膜电极,电化学行为,硼掺杂

APPLIED RESEARCH ON HIGHLY BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODES IN ELECTROCHEMISTRY

HU Chen-Guo

(College of Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract Recent progress in research on the electrochemical properties of highly boron-doped diamond electrodes is reviewed. The fabrication of boron-doped diamond films, the electrochemical behavior of diamond electrodes in aqueous media, and their applications in wastewater treatment, the detection of low concentration organic compounds and as nanoporous honeycomb electrodes in double-layer capacitors are described.

Key words diamond electrodes, electrochemical behavior, boron-doped

1 引言

近年来,高硼掺杂金刚石膜以其在电化学方面的性质和各种可能的应用而引起了科学家们的密切关注.研究结果表明,高硼掺杂金刚石膜具有良好的导电性,是一种极佳的电极材料.它不同于普通的金属电极,因为它表面的共价结构、很宽的带隙和掺杂等,使它作为电极材料的性质大大优于传统的玻璃碳、热解石墨及其他形式的电极.高硼掺杂金刚石膜电极有很宽的势窗^[1]、很小的背景电流、很高的化学和电化学稳定性^[2]、没有有机物和生物化合物的吸附^[3-5]、其电化学响应在很长的时间内保持稳定^[6]、耐腐蚀等.由于这些优越性,使得高硼掺杂金刚石膜电极有极广阔的应用前景.金刚石膜电极可用于对有毒有机化合物的电化学处理,高灵敏度有害化合物的探测及分析^[7,8].特别是微电极可用于生物细胞组织中核酸及微量成分的测量和监控^[9-11].金刚石与水介质间有效势垒高达 3V(激活碳是 1V),可用

来制备高电容比($\sim 15\text{Fg}^{-1}$)的电容器^[12].另外,由于微型金刚石电极的稳定性,仅有小的电容漏电流和欧姆电阻变化,因而可在微秒时间尺度内,经由电压测量来研究快速动态过程.

由于以上特点,近两年来世界许多国家竞相开展了对金刚石电极的研究,他们投入巨额资金和大量人力,以开发其应用,因而形成了一个世界性的研究热点.

2 高硼掺杂金刚石膜的制备

目前实现高硼掺杂金刚石膜的制备技术主要采用微波等离子体化学气相沉积法(MWCVD)和热灯丝化学气相沉积法(HFCVD)^[14],按不同的需求可在不同的衬底(如硅、碳化硅和各种工业电极材料——铌、钽、钛、钨、钼和石墨等^[7])上生长高硼掺杂金刚

* 国家自然科学基金(批准号:19904014,50005027)资助项目
2001-04-13 收到初稿 2001-06-19 修回

石膜,反应气体是甲烷和氢气混合气体,并用硼三甲基或氮化硼等作为硼源.在气相中,硼碳比 B/C 为 200—14000ppm(8×10^{17} 到 9×10^{21} B/cm³ 范围),以获得不同掺杂浓度.生长温度在 800—900℃ 范围.

对制备出的金刚石膜的表面结构、成分和导电性质,用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、X射线光电子谱(XPS)和拉曼(Raman)散射谱等方法进行观察和分析.

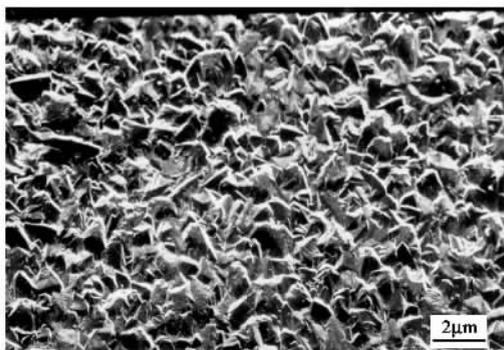
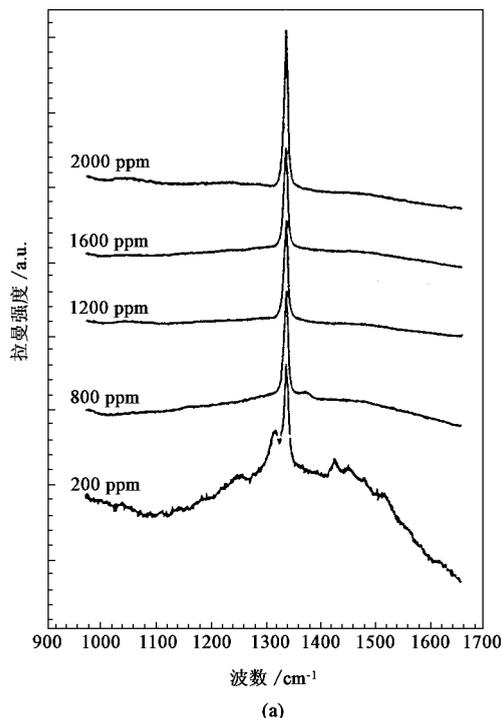


图 1 Ti 基上沉积的硼掺杂金刚石膜表面的 SEM 图

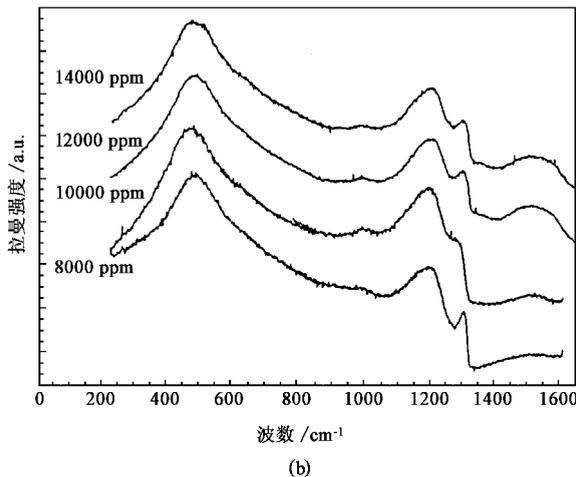
由图 1 可见,几微米的粗糙结构来自衬底金属表面的预处理.晶粒尺寸是微米级而且表面形貌随硼的浓度的增加而变化.

图 2 给出了不同浓度硼掺杂 Si 衬底金刚石膜的 Raman(光波长为 632 和 514nm)谱图^[15].该图说明了掺杂浓度在 200—1600ppm 范围时缺陷和杂质相的影响,并显示了在掺杂浓度为 2000—14000ppm 范围内 1332cm^{-1} 金刚石特征峰的 Fano 漂移. Raman 谱在 1332cm^{-1} 处有很强的峰值,表明金刚石膜是多晶膜^[16],尽管硼杂质带在很低的 B/C 比(200—1600ppm)时就开始形成,但 Fano 漂移^[17,18]从 2000ppm(大约 1.2×10^{20} B/cm³)开始出现,即在这杂质带上开始了金属的导电特性,其理论预言值为 2×10^{20} B/cm³^[19]. 1332cm^{-1} 金刚石特征峰处出现 Fano 变形现象时,谱线强度在 1330cm^{-1} 出现整体的增长,并在 500 和 1200cm^{-1} 处出现峰值现象,这些都是典型的重掺杂金刚石特征,它们均源于硼掺杂后金刚石中电子缺乏,这种电子缺乏与载流子的浓度有关.通过对谱线的校准,很容易从拉曼谱对 500cm^{-1} 峰的精确测量来推知载流子的浓度^[15]. 在 200—6000ppm 范围内,增加硼的掺杂可以改进膜的质量.当浓度达到 6000ppm 时,在 1560cm^{-1} 出现增加带,这是由于未知的附加相产生.从 B/C = 12000ppm 开始,在 1350 和 1580cm^{-1} 处增加了另外的信号,这些信号

是由于另外的附加石墨相引起的^[20],从 14000ppm 膜可以看得更为清楚.



(a)



(b)

图 2

- (a) 硼掺杂浓度在 $200\text{ppm} < \text{B/C} < 2000\text{ppm}$ 范围的金刚石电极 Raman 散射谱图(光波长为 632nm);
- (b) 硼掺杂浓度在 $6000\text{ppm} < \text{B/C} < 14000\text{ppm}$ 范围的金刚石电极 Raman 散射谱图(光波长为 514.5nm)

3 金刚石电极的电化学性质

对金刚石膜电极与水介质间界面效应及电化学性质的研究通常采用循环伏安法、线性扫描伏安法

和流动注入电解分析(FIA)法等。

循环伏安法是电化学测量中常用的一种方法,其实验装置包括电解池,除金刚石膜电极外,还需要一个辅助电极和一个参比电极,参比电极通常是饱和甘汞电极(SCE)或Ag/AgCl电极。用循环伏安法可首先测出金刚石电极在水介质中的电势窗口,通常这个电势窗口定义为电极电流小于 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电势范围。很多实验表明,金刚石电极在水介质中有很宽的电势窗口,当然这个窗口的大小也与金刚石膜的掺杂浓度和水介质的成分有很大关系^[5]。这个电势窗口主要是由于金刚石膜表面的空间电荷层、水介质一侧的紧密层和分散层中的电荷所形成的。金刚石电极具有的这种宽的工作电势窗口,对电化测量是非常重要的,利用这一性质,金刚石电极可以在一个相对大电势条件下探测有机化合物。用伏安法还可进一步探测电极反应的活度。对硼掺杂多晶金刚石膜的电化学活度与电子特性的关系的研究表明,电极的活度主要决定于掺杂浓度和更精确地决定于杂质带的产生和行为,杂质带通过电子能级跃迁能够提供给电解液或是电子或是空穴。对电解液的研究表明,从高硼掺杂到重硼掺杂(在气相B/C比 $>2000\text{ppm}$),电化学电流升高3个数量级。这意味着有电荷通过硼的金属性杂质带跨越空间电荷层。

然而,对于金刚石电极物理的、化学的和电子的特性与观测到的电化学行为联系的研究仍然是不完全的,到目前为止,多晶金刚石膜是人们研究得最多的。其电化学性质颇为复杂地受到以下因素的影响^[6]:(1)掺杂类型和掺杂浓度(即电子特性)(2)表面形貌特征,如晶粒边界、扩展的和点的缺陷(3)非金刚石相或非晶碳杂质浓度(4)基本的结晶取向;(5)表面终端性(H,F或O等)(6)晶粒边界碳的比例等。至于这些因素对电化学响应的影响程度主要取决于对特定的氧化还原电解液的电极反应机制。

另外,利用静态电流测量可确定硼掺杂金刚石电极与水介质间形成的双电层电容,利用线性扫描伏安测量或流动注入法电解分析法(FIA)可对电解液中的化合物成分测量,利用流动电池还可对电解液中的有害化合物进行有效的氧化处理。

4 有害化合物的处理

由于快速增长的人口和污染的日趋严重,保护环境和保护资源已成为世界性的研究重点。保护生态的决策包括开发新的或改进原有的工业过程,使

其对自然环境没有影响或只有很小的影响,同时也包括对不可避免的污水进行处理。

电化学过程对工业污水的处理扮演着十分重要的角色,氧化过程在降低有毒污染或至少在使之转化为生态相容方面越来越受到人们的关注。对工业废水再生利用方面,需要研究一种经济、高效、优质的电极阳极材料。而金刚石膜电极以其优异的物理化学性质成为最佳的侯选者。

然而,直到现在,金刚石膜电极在污水处理方面还没有很好地利用,原因是人们只能制备小面积的金刚石膜。但是最近,德国人^[7]已实现在大面积工业电极材料衬底上生长多晶金刚石膜,其面积达 0.3m^2 。这些硼掺杂金刚石电极是半导体电极,具有微晶粒结构和相对粗糙的表面。金刚石膜电极耐化学腐蚀、耐磨损、耐高温,甚至在很大的电化学负荷中没有任何腐蚀。例如,将金刚石电极置入 50°C 浓硝酸或硫酸中的NaF溶液中数小时后,其静态电流测量表明无任何变化^[2,21]。经过数周后,在 $2\text{—}10\text{Acm}^{-2}$ 电流密度和数千 Ahcm^{-2} 电流量下,其电化学活度与传统的碳电极相比可视为保持不变^[22]。

另外,金刚石电极在水质电解液中表现出很高的过电势。与其他碳电极(如玻璃碳)不同,它没有电极表面的氧化还原过程。这种电化学窗口足以高效地产生出羟基团。这些羟基能够完全氧化有机物为二氧化碳。依赖于水溶液中其他反应物的存在,具有很高氧化势的不同种类也能够被产生,所有这些反应物有助于对废水中的污物产生完全的、非直接的氧化。金刚石电极的这些性质正好满足了有效电化学污水处理的需要。

人们利用金刚石电极在流动电解池中实现了对工业上极难处理的有毒物苯酚的氧化处理^[8],使在溶液中的总的有机碳(TOC)含量从 $\sim 1\%$ TOC降至 $<0.1\%$ TOC,而且没有观察到分解速度的减小,这意味着参加反应的苯酚被完全转化为 CO_2 。

人们还利用酒精、有机酸和卤化芳香族分子做了氧化有机化合物的研究^[7]。这些有机模式的分子被氧化成 CO_2 ,即使是在非常低的浓度($\ll 3\text{ppm}$)也不存在较大的其他可探测的副产物。在有和没有氯化物等离子体的情况下,利用金刚石电极对浓的(1M)和稀的($3.1 \times 10^{-4}\text{M}$)氰化物溶液进行了氧化。在低浓度情况下, Cl^- 的存在对氧化过程有强烈的催化作用。这些实验证明了金刚石电极处理工业废水是有效的。

5 微量有机化合物成分的探测

在稀溶液中探测有机化合物成分是电学的一个重要的挑战. 虽然电化学探测方法是廉价的, 而且比起液相色谱法探测技术(如 UV 探测和荧光光谱法探测^[23])来, 电化学探测能提供更高的灵敏度, 但是对于电化学探测方面的报道并不多见. 其原因在于有机化合物的较高的氧化势, 在这个氧化势下, 传统的电极(如玻璃碳)由于溶剂水的氧化或是电极材料自身的氧化从而出现很高的背景电流. 同样, 由于强烈的吸附有机化合物的氧化产物使得电极表面出现反活化(即惰性化). 然而, 由于金刚石电极表面惰性和宽势窗的特征, 使其成为用简单的电流测定来确定有机化合物成分的优质电极材料^[9, 24].

金刚石电极在微量化合物成分探测方面表现出很高的灵敏性和可重复性. 组胺(HI)和 5-羟色胺(5-HT)是出现在食品中重要的生物胺类^[23, 25, 26], 并且在生命系统中起着化学传递作用. 探测组胺作为食品的卫生生产过程是非常重要的, 因为在许多发酵食物中, 由于不适当的生产过程, 增加胺的含量将会导致食物中毒. 5-羟色胺与其他胺类出现在肉类及肉制品中, 它的作用对肠胃紊乱^[27]和神经紊乱如忧郁^[26]是至关重要的. 因此, 对这些胺在食物中微量成分的探测尤为重要. 利用流动注入电解分析技术, 通过高硼掺杂金刚石膜电极在水介质中的电流测定, 成功地实现了对这些微量成分的探测^[9]. 对组胺得到探测极限为 $0.5\mu\text{M}$, 其信噪比为 13.8; 对 5-HT 获得更低的探测极限(10nM), 且信噪比可达 18. 金刚石电极对磺胺药类的探测具有很宽的线性动力学范围(3 个数量级范围), 探测极限量可达 50nM, 这个极限比玻璃碳电极的测量极限低两个数量级. 利用示差脉冲阳极溶出伏安(DPASV)技术, 对有毒金属铅的探测极限为 4nM ^[12]. 另外, 金刚石电极还可对 DNA 和它的化合物进行探测^[11], 并能在 ppb 范围探测重金属离子、叠氮化物等^[24].

6 蜂窝状金刚石膜电极双电层电容器^[12, 13]

由于多孔电极在电解分析、电催化、蓄电池和燃料电池方面的应用而倍受人们的关注. 另外, 多孔电极在电化学电容器方面扮演着重要的角色. 双电层电容器被广泛地用来作为记忆备份装置的能量供应^[28]. 人们已经证明, 在传统的双电层电容器中, 具

有很大表面的自支持活性碳纤维网(ACFCs)电极, 在有机电解液中有很好的性能. 因为双电层电容器通常工作在 0.8—2.8V 电势范围, 所以用有机电解液的优势在于它有宽的工作势范围. 虽然在电化学电容器中用有机电解液有很多优点, 如高电容和宽工作势, 但是由于有机电解液有很大的电阻, 其放电性能比在水溶液中来要低得多. 水溶液的导电能力比有机溶液至少大一个数量级, 然而工作势范围却小得多^[28]. 因此, 若有一种电极材料, 它在水溶液中有宽的势范围, 将成为双层电容器应用中最具潜力的候选者.

金刚石电极在水和非水介质中有很宽的势窗和很好的化学稳定性. 虽然未经处理的多晶金刚石电极具有较低的电容^[29], 但是人们最新研究发现, 经过氧化刻蚀处理后却可以大大地提高它的电容^[13]. 如在 Si 衬底微波等离子体化学气相沉积的高硼掺杂金刚石膜上, 采用穿过非常有序的纳米多孔氧化铝罩进行氧等离子体刻蚀, 制造出纳米多孔蜂窝状金刚石膜, 如图 3 所示. XPS 测量表明, 在这种膜上存在大量的氧. 这种膜在水溶液中有宽的工作势范围(大约 2.5V), 正好与没有刻蚀处理情况下的金刚石电极相同. 蜂窝状金刚石膜电极的电容量为 $1.97 \times 10^{-3} \text{Fcm}^{-2}$ (几何面), 其值是未经刻蚀处理的对应电容器的 200 倍.

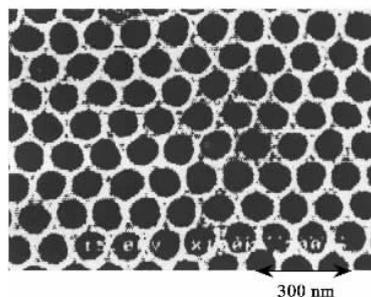


图 3 高硼掺杂纳米蜂窝状金刚石电极的 SEM 图^[12]

纳米多孔蜂窝状高硼掺杂金刚石膜电极在水溶液中具有很宽的工作势窗和高的电容量, 这些特点预示着它在电化学电容器应用方面的巨大潜力. 据计算, 它的电荷储存能力达到典型活性碳基电容器的 6 倍左右.

7 结论

高硼掺杂金刚石电极以其优异的电化学性质和物理性质正在成为一种替代传统电极的材料. 它不物理

仅在有毒污物氧化处理方面显示出极大的优越性,在对有机化合物微量成分的探测方面更是其他电极无法比拟的,而且氧化刻蚀的纳米多孔蜂窝状金刚石电极在电化学电容器方面表现出巨大的应用前景,可以肯定,随着对金刚石电极的进一步研究,将开发出更多的应用方面来。

参 考 文 献

[1] Vinokur N, Miller B, Avyigal Y *et al.* J. Electrochem. Soc. ,1996 , 143 :1238
 [2] Swain G M. J. Electrochem. Soc. ,1994 ,141 :3382
 [3] Rao T N, Yagi I, Miwa T *et al.* Anal. Chem. ,1999 ,71 :2506
 [4] Xu J, Chen Q, Swain G M. Anal. Chem. ,1998 ,70 :3146
 [5] Chen Q, Swain G M. Langmuir ,1998 ,14 :7017
 [6] Xu J, Granger M C, Wang J *et al.* Electrochemical Society Proceedings ,1999 ,99(32) :403
 [7] Fryda M, Dietz A, Herrmann D *et al.* Electrochemical Society proceeding ,1999 ,99(32) :403
 [8] Hagans P L, Natishan P M, Stoner B R *et al.* Electrochemical Society Proceeding ,1999 ,99(32) :487
 [9] Sarada B V, Rao T N, Tryk D A *et al.* Electrochemical Society Proceeding ,1999 ,99(32) :502
 [10] Rao T N, Sarada B V, Tryk D A *et al.* Electrochemical Society Proceeding ,1999 ,99(32) :507
 [11] Popa E, Tryk D A, Fujishima A. Electrochemical Society Proceeding ,1999 ,99(32) :512
 [12] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Electrochemical Society proceeding ,1999 ,99(32) :383

[13] Honda K, Rao T N, Tryk D A *et al.* J. Electrochem. Soc. ,2000 , 147(2) :659
 [14] Wang W L, Sanchez G, Polo M C *et al.* Appl. Phys. ,1997 ,A65 : 241
 [15] Zenia F, Ndao N A, Deneuille A *et al.* Electrochemical Society Proceeding ,1999 ,99(32) :389
 [16] Wang W L, Liao K J, Teng B. Diam. Relat. Mater. ,1998 ,7 :528
 [17] Wang W L, Polo M C, Steve J *et al.* J. Appl. Phys. ,1996 ,80 :1846
 [18] 廖克俊, 王万录, 张振刚等. 物理学报 ,1996 ,10 :1771[Liao K J, Wang W L, Zhang Z G *et al.* Acta Phys. Sinica ,1996 ,10 :17K in Chinese]
 [19] Williams A S W, Lightowlers E C, Collins A T. J. Phys. ,1970 ,C3 : 1727
 [20] Ushizawa K, Watanabe K, Ando T *et al.* Diam. Relat. Mater. , 1998 ,7 :1719
 [21] Fryda M, Dietz A, Matthé T *et al.* Nachr. Chem. Tech. Lab. , 1997 ,A5 :379
 [22] Swain G M. Adv. Mater. ,1994 ,6 :388
 [23] Frattini V, Lionetti C. J. Chromatogr ,1998 ,A809 :241
 [24] Swain G M, Anderson A B, Angus J C. MRS Bulletin ,1998 ,23 :56
 [25] Pihel K, Hsieh S, Jorgenson J W *et al.* Anal. Chem. ,1995 ,67 : 4514
 [26] Jackson B P, Dietz S M, Wightman R M. Anal. Chem. ,1995 ,67 : 1115
 [27] Lillard S J, Yeung E S, McCloskey M A. Anal. Chem. ,1996 ,68 : 2897
 [28] Tanahashi I, Yoshida A, Nishino A. Bull. Chem. Soc. Jpn. ,1990 , 63 :3611
 [29] Swain G M, Anderson A B, Angus J C. MRS Bull. ,1998 ,23 :56

· 前沿和动态 ·

“ 场论、引力与多辛结构研讨会 ” 简讯

中国高等科学技术中心“ 场论、引力与多辛结构 ” 研讨会于 2001 年 7 月 9—13 日在北京举行. 研讨会的组织者是中国科学院理论物理研究所郭汉英和吴可教授.

来自多所大学和研究单位的约 40 位科学工作者、教师、博士后和研究生参加了研讨会. 其中 16 位在研讨会上作了报告. 报告人有重点地回顾或介绍了力学、场论与引力理论中的辛或多辛结构及相应的离散问题, 辛几何算法和多辛几何算法的最新进展, 以及他们的有关研究工作. 许多报告和介绍在理论上具有相当深度, 水平很高; 有些报告的结果非常新颖, 有些报告的内容在这些非常活跃的领域内, 达到国际上的领先水平. 这些报告内容丰富、范围广阔, 反映了这一物理、力学、数学与计算数学及有关应用

的交叉领域极为活跃并富有生气的现状. 研讨会并对有关问题进行了相当深入的研讨, 有的工作在研讨会期间就取得了一定的进展.

研讨会的参加者对这些报告和介绍以及有关问题的研讨表现出很高的兴趣. 他们表示, 通过研讨会的报告、介绍和自由讨论, 了解和学习了不少新的进展和应用. 这无论对于进一步开展他们在有关学科和领域的研究工作, 还是深入进行应用, 都极为有利. 参加者们殷切地希望多举办这类研讨会, 不仅在基础研究上有深度、有水平, 同时也反映不同分支的基础研究、应用与科学计算之间的有机联系与交叉.

研讨会的参加者和报告人, 对中国高等科学技术中心的有效组织和周密安排表示由衷的感谢.

(中国科学院理论物理研究所 郭汉英)