

硼掺杂金刚石薄膜电极的制备及电化学行为研究

吕江维 贾文婷 魏亚青 王 鑫 赵有成 华萌茁 陆勤怡 崔闻宇

(哈尔滨商业大学药学院, 哈尔滨 150076)

摘 要 硼掺杂金刚石薄膜(BDD)电极具有良好的电化学性能,是一种理想的电极材料。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射、拉曼光谱对制得的 BDD 电极的结构进行了表征。电极表面薄膜生长致密,晶体生长取向以(111)晶面为主,生长速率为 $2.8\mu\text{m/h}$,晶格常数为 $3.5738\text{\AA}$ 。利用循环伏安法(CV)研究了 BDD 电极在铁氰化钾/亚铁氰化钾体系中氧化还原反应的可逆性和动力学特征。研究表明,在铁氰化钾/亚铁氰化钾的浓度为 20mmol/L 条件下,BDD 电极的氧化还原峰电势差达到 205.75mV ,在溶液中电极的氧化还原反应属于准可逆反应,氧化峰电流与反应物浓度成正比,电极过程动力学是受扩散控制为主。

关键词 硼掺杂金刚石,循环伏安,铁氰化钾/亚铁氰化钾,电化学,氧化还原反应

Preparation and electrochemical behavior of boron-doped diamond electrode

Lv Jiangwei Jia Wenting Wei Yaqing Wang Xin Zhao Youcheng Hua Mengzhuo
Lu Qinyi Cui Wenyu

(School of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076)

Abstract Boron-doped diamond (BDD) electrode is an ideal electrode material with good electrochemical characterization. The surface coating structure of BDD electrode was characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and raman spectroscopy. Fine continuous films were composed of well-defined crystals with (1 1 1) preferred facet. The average growth rate of BDD film was $2.8\mu\text{m/h}$, and its lattice constant was $3.5738\text{\AA}$. The reversibility and kinetics of redox reaction in $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution at BDD electrode were test by cyclic voltammetry (CV). It was found that the redox peak potential difference of BDD electrode was 205.75mV in the solution of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ with concentration of 20mmol/L . The redox reaction at BDD electrode was quasi-reversible reaction and the oxidation peak current was linearly proportional to the concentration of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. The electrode kinetics was mainly controlled by diffusion process.

Key words boron-doped diamond, cyclic voltammetry, ferricyanide/ferrocyanide, electrochemistry, redox reaction

金刚石薄膜是一种新型的功能材料,具有良好的力学、电学、热学、声学、光学和耐蚀性能,在许多高新技术领域都有很好的应用前景^[1]。金刚石与常用的电极材料石墨、玻碳和碳纳米管等的主要成分都是碳,但金刚石晶体中每个碳原子与周围其他碳原子均是以 sp^3 杂化形成的共价键相连,构成了正四面体的结构,因此纯净的金刚石是绝缘体^[2]。通常采用掺杂的方法增加其导电性,由于金刚石的原子半径和晶格常数较小,n 型掺杂的氮、磷原子半径

大,导致晶格畸变较大,掺杂浓度很低。而硼原子半径较小,p 型掺杂制备的硼掺杂金刚石薄膜导电性良好,是一种极好的电极材料。硼掺杂金刚石薄膜(BDD)^[3]电极除了具有金刚石的高硬度强度和良好的化学稳定性外,还具有很好的电化学性能,如背景电流非常小,接近于零,较宽的电化学势窗,在电化学分析时可以研究目标物在较高电位条件下的氧化还原反应,避免析氧或析氢反应对分析目标物的氧化或还原过程的不利影响,这些优异的性能使得

基金项目:国家自然科学基金项目(51308171);2016 年哈尔滨商业大学青年创新人才支持项目(2016QN075);哈尔滨商业大学大学生创新创业训练计划项目(201610240038)

作者简介:吕江维(1982-),女,博士,副教授,硕士研究生导师,研究方向为电催化电极。

BDD 电极在电化学分析中应用广泛^[4-6]。

电极表面的微观结构与其电化学性质密切相关,电化学分析方法是研究电极与溶液界面化学反应的常用表征方法,铁氰化钾-亚铁氰化钾体系中循环伏安法(CV)测试的氧化还原反应属于单电子转移反应,常用于判断电极表面的性质^[7-8]。本研究采用扫描电子显微镜、X 射线衍射、拉曼光谱对 BDD 电极的表面结构进行了表征,并利用 CV 法研究 BDD 电极在铁氰化钾/亚铁氰化钾体系中氧化还原反应的可逆性和动力学特征,帮助判断电极的电化学性质,测试电极的电化学行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢气(H_2)、甲烷(CH_4),哈尔滨黎明气体公司;硼酸三甲酯、氯化钾,均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;铁氰化钾(分析纯),天津市天大化学试剂一厂;亚铁氰化钾(分析纯),天津市化学试剂一厂;重掺杂单晶硅,上海君合电子材料有限公司;铂片,北京有研亿金公司;氯化银(Ag/AgCl)电极(218 型),上海仪电科学仪器股份有限公司。

场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,S-4800 型),日本 HITACHI 公司;扫描电子显微镜(SEM,Quanta 250 型),美国 FEI 公司;X 射线衍射仪(XRD,D-max 2200 PC 型),日本 Rigaku 公司;拉曼光谱仪(InVia Raman 型),英国 Renishaw 公司;电化学工作站(Model 263A 型),美国 EG&G 公司。

1.2 BDD 电极的制备

采用直流等离子体化学气相沉积法^[9-10]制备 BDD 电极,基体为重掺杂单晶硅,反应气体为 H_2 和 CH_4 ,掺杂剂为硼酸三甲酯,电极制备的具体参数及化学气相沉积实验装置见参考文献^[11]。

1.3 样品的测试

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,S-4800 型,日本 HITACHI 公司)、扫描电子显微镜(SEM,Quanta 250 型,美国 FEI 公司)对样品的表面及断面形貌进行观察,并对使用前后的样品形貌变化也进行了观测。采用 X 射线衍射仪(XRD,D-max 2200 PC 型,日本 Rigaku 公司)对样品的晶体结构进行测试,电压 40kV,电流 20mA,扫速 $4^\circ/\text{min}$,步长 0.02° 。采用拉曼光谱仪(InVia Raman 型,英国 Renishaw 公司)对样品的结构、成分和纯度等进行分析,波长 514.5nm。

1.4 电化学行为测试

采用电化学工作站(Model 263A 型,美国 EG&G 公司)对电极进行电化学测试,采用三电极体系:自制的 BDD 电极为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,Pt 片电极为辅助电极。CV 测试的溶液及具体条件如下:浓度分别 1、2、5、10 和 20mmol/L 的铁氰化钾/亚铁氰化钾溶液,电解质氯化钾(KCl)的浓度均为 1mol/L,CV 扫描电势范围 $-0.8 \sim 1.3\text{V}$,扫描速率 50mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 BDD 电极的结构分析

2.1.1 SEM 分析

BDD 电极中如果石墨相或非晶碳较多,使用后石墨相或非晶碳会被氧化腐蚀。BDD 电极使用前(a)、使用后(b)的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,使用前的 BDD 电极薄膜生长致密,没有孔洞,覆盖整个基体,金刚石晶粒生长饱满,排列紧密,晶界明显,有棱角,生长取向是(111)晶面,且晶面较平整没有生长螺纹,较大的晶粒尺寸可以达到 $10\mu\text{m}$ 左右。从图 1(b)可以看出,使用后的 BDD 电极薄膜的膜层依然连续完整,与基片结合良好,没有出现因为使用而导致晶体结构的变化,薄膜表面仅有一些污渍,没有出现裂痕或剥落的现象,说明电极的稳定性良好;这种排列紧密且较厚的薄膜催化层能够防止电极在使用过程中电解液或电解产生的氧渗透至基体材料中导致基体被腐蚀,使催化层脱落。

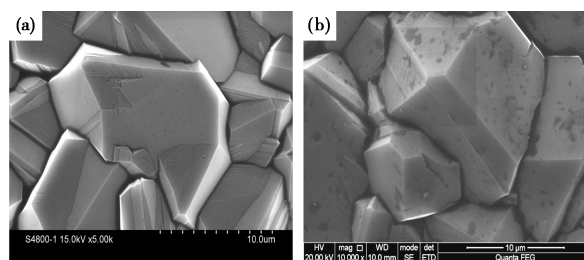


图1 BDD 电极使用前(a)、使用后(b)的 SEM 图

采用场发射扫描电子显微镜测试了 BDD 电极薄膜的断面厚度为 $32.2\mu\text{m}$,生长时间为 11.5h,计算得到薄膜平均生长速率为 $2.8\mu\text{m/h}$ 。

2.1.2 XRD 分析

BDD 电极的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,谱线中出现了金刚石的各晶面的衍射峰,证明 BDD 电极基体材料为重掺杂的单晶硅,同时检测到了 Si(111)晶面的衍射峰;金刚石(111)晶面的

强度最大,表明金刚石的生长以(111)晶面为主,这与 SEM 观察到的表面形貌的晶面取向一致;图中没有发现掺杂剂硼酸三甲酯或其他硼化合物的衍射峰,表明金刚石晶体生长过程中的硼元素掺杂浓度适宜。

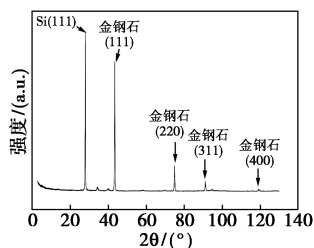


图 2 BDD 电极的 XRD 谱图

金刚石具有面心立方结构,通过 XRD 不同晶面衍射角 2θ 值,计算得出 BDD 电极的晶格常数分别为 $a = b = c = 3.5738\text{\AA}$,晶胞体积 $V = 45.6452\text{\AA}^3$,与未掺杂纯金刚石的标准晶格常数 $a = b = c = 3.5669\text{\AA}$ (298℃) 相比,制得的 BDD 电极晶体的晶格常数略微变大,说明掺杂造成了金刚石的晶格膨胀,但未影响金刚石晶体结构的完整性,结晶度良好。

2.1.3 拉曼分析

BDD 电极的拉曼谱图见图 3。从图可以看出,谱线(a)、谱线(c)是 BDD 电极中心和边缘的两点的 Raman 光谱,谱线(b)是 BDD 电极除中心和边缘之外的局部任意的一点;从图中谱线(a)、谱线(b)可以看出,这两点均在 1331.03cm^{-1} 出现了金刚石的特征峰,说明是纯度很高的金刚石,没有非晶碳等其他杂质,金刚石的标准散射峰为 1332.5cm^{-1} ,BDD 电极的金刚石峰向低频方向移动,说明 BDD 电极薄膜中存在张应力,硼原子的半径比碳原子半径大,硼原子的掺杂造成晶格膨胀,这种现象导致薄膜中张应力的形成,这两点的谱线趋势较为相似,说明这两个位置金刚石的品质相近,而边缘点的谱线[见谱线(c)]在 1332.57cm^{-1} 出现了金刚石的特征峰,强度较低,且在低频 495.26cm^{-1} 和 1225.89cm^{-1} 附近均出现了由于硼掺杂而引起的散射峰,这是 BDD 电极薄膜所特有的散射峰,这是由于硼原子的掺杂破坏了金刚石原有的晶体结构的对称性,当新结构分子形成的振动与照射光发生作用时,表现出新的拉曼散射。通常在高浓度掺杂的 BDD 电极薄膜的光谱中经常能够检测到这两个散射峰,说明边缘点硼掺杂的浓度要较高一些。除边缘位置外,薄膜其他部分生长金刚石的品质是基本相同的,硼含量分布比

较均匀。边缘位置薄膜品质不同是由沉积过程中基片边缘温度不均匀所导致的。尽管边缘处硼的浓度偏高,但并没有破坏金刚石的晶体结构,未发生金刚石的石墨化现象。因此,除边缘位置外,整个表面金刚石薄膜的硼掺杂浓度是基本相同,金刚石品质也相似。

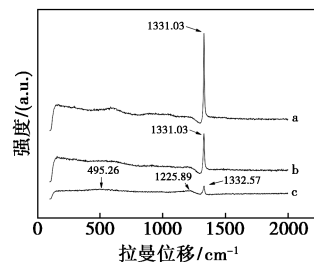


图 3 BDD 电极的拉曼谱图

(a:中心点;b:除中心和边缘外点;c:边缘点)

2.2 BDD 电极的电化学行为分析

利用经典的铁氰化钾/亚铁氰化钾的氧化还原反应^[12]来研究 BDD 电极上电化学反应的可逆性和电极的动力学特性。采用循环伏安法(CV)测试得到的氧化峰与还原峰的电势差及相应的电流比值($I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}}$)可以判断电极反应的可逆性。

不同浓度铁氰化钾/亚铁氰化钾溶液中 BDD 电极的 CV 曲线见图 4。从图可以看出,BDD 电极在不同浓度铁氰化钾/亚铁氰化钾的 CV 曲线中都出现了对称的氧化还原峰,并且随着铁氰化钾/亚铁氰化钾浓度的增加,BDD 电极的氧化、还原峰电流不断增加。

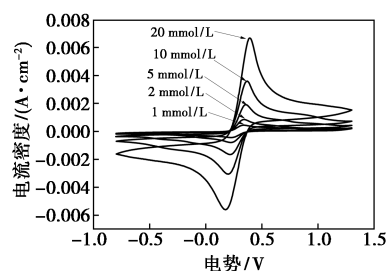


图 4 不同浓度铁氰化钾/亚铁氰化钾溶液中 BDD 电极的 CV 曲线

BDD 电极的 CV 数据见表 1。从表 1 分析可以发现,峰值电流的比值均接近 1,随着铁氰化钾/亚铁氰化钾浓度增加,该比值有偏离的趋势,且 BDD 电极的氧化峰和还原峰分别向正电位、负电位移动,位移量逐渐变大,导致电势差也增大,在铁氰化钾/亚铁氰化钾的浓度为 20mmol/L 条件下,BDD 电极氧化还原峰电势差达到 205.75mV,可逆反应的电势差为 59mV,而实验测试的电势差均大于 59mV,

这表明 BDD 电极上的反应是一个准可逆反应。

表 1 BDD 电极的 CV 数据

	铁氰化钾/亚铁氰化钾浓度/(mmol·L ⁻¹)				
	1	2	5	10	20
氧化还原峰电势差/mV	107.25	115.50	136.25	165.25	205.75
峰值电流比	1.01	1.07	1.16	1.18	1.20

本课题组^[13]前期的研究表明,BDD 电极的峰电流值(i_p)与电势扫描速度的平方根($v^{1/2}$)成正比,电极反应过程符合在半无限扩散控制的可逆电化学反应过程,因此在电极附近较小区域范围内,电活性物质在溶液中的扩散可以认为是线性扩散过程,符合 Fick 定律。在半无限扩散控制条件下(25℃),峰电流与反应物浓度关系的 Randles-Sevcik 方程见式(1)^[14]。

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_{app}^{1/2} C v^{1/2} \quad (1)$$

式中, i_p 为 CV 的峰值电流,A; n 为电化学反应中交换的电子数; A 为电极的真实表面积,cm²; C 为反应物的初始浓度,mol/cm³; D_{app} 为离子的扩散系数,cm²/s; v 是 CV 的扫描速率,V/s。

根据表 1 的数据,以氧化峰电流对铁氰化钾/亚铁氰化钾的浓度进行线性拟合,拟合得到的线性相关系数 $R^2 = 0.99837$,说明符合式(1)的线性关系,BDD 电极过程动力学是受扩散控制为主。

3 结论

对制得的 BDD 电极的结构进行分析发现电极表面薄膜生长致密,没有孔洞,晶粒尺寸达到 10μm,生长速率为 2.8μm/h。使用后电极表面也没有出现裂痕或剥落的现象,电极的稳定性良好。表面晶体为以(111)晶面生长的高品质金刚石,没有在表面析出硼或形成其他含硼化合物。金刚石的晶格常数为 3.5738Å,略有膨胀。在铁氰化钾/亚铁氰化钾体系中,BDD 电极上的氧化还原反应是一个准可逆反应。随着铁氰化钾/亚铁氰化钾的浓度的增加,氧化峰和还原峰分别向正电位及负电位方向移动,在铁氰化钾/亚铁氰化钾的浓度为 20mmol/L 条件下,BDD 电极氧化还原峰电势差达到 205.75mV。对电极的氧化峰电流与铁氰化钾/亚铁氰化钾的浓度进行线性拟合发现,氧化峰电流与铁氰化钾/亚铁氰化钾的浓度成线性关系,拟合得到

的线性相关系数 $R^2 = 0.99837$,电极过程动力学是受扩散控制为主。

参考文献

- [1] 戴达煌,周克崧.金刚石薄膜沉积制备工艺与应用[M].北京:冶金工业出版社,2001,12-98.
- [2] 陈光华,张阳.金刚石薄膜的制备与应用[M].北京:化学工业出版社,2004,8-68.
- [3] Luong J H T, Male K B, Glennon J D. Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications[J]. Analysts, 2009, 134(10): 1965-1979.
- [4] Panizza M, Cerisola G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(2): 191-199.
- [5] 只金芳,田如海.金刚石薄膜电化学[J].化学进展,2005,17(1): 55-63.
- [6] 高成耀,常明,李晓伟,等.硼掺杂金刚石电极及其电分析应用[J].化学进展,2011,23(5): 951-962.
- [7] Nicholson R S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics[J]. Analytical Chemistry, 1965, 37(11): 1351-1355.
- [8] Ferro S, Battisti A D. Electron transfer reactions at conductive diamond electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(10): 1641-1649.
- [9] Suzuki K, Sawabe A, Inuzuka T. Characterizations of the dc discharge plasma during chemical vapor-deposition for diamond growth[J]. Applied Physics Letters, 1988, 53(19): 1818-1819.
- [10] Sawabe A, Yasuda H, Inuzuka T, et al. Growth of diamond thin-films in a dc discharge plasma[J]. Applied Surface Science, 1988, 33(5): 539-545.
- [11] Feng Y J, Lv J W, Liu J F, et al. Influence of boron concentration on growth characteristic and electro-catalytic performance of boron-doped diamond electrodes prepared by direct current plasma chemical vapor deposition[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(8): 433-439.
- [12] Marken F, Paddon C A, Asogan D. Direct cytochrome c electrochemistry at boron-doped diamond electrodes[J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(1): 62-66.
- [13] 吕江维.硼掺杂金刚石薄膜电极的制备与性能评价[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
- [14] 马旭莉,杨言言,王忠德,等.电沉积铁氰化镍测定多孔膜电极的电话性面积[J].稀有金属材料与工程,2013,42(4): 776-780.

收稿日期:2017-03-10

修稿日期:2018-05-08