

# 热解温度对离子液体前驱体制备碳基薄膜的影响

钟虹禾 陈友明 郭源君

(湖南科技大学先进矿山装备教育部工程研究中心,湘潭 411201)

**摘 要** 利用离子液体前驱体热解工艺,选取  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为基体制备碳基薄膜,对比了不同热解温度条件下所制碳基薄膜的表面形貌、结构特征以及摩擦学性能,探究了离子液体热解法制备碳基薄膜的最佳热解温度。利用 X 射线衍射分析仪、X 射线光电子能谱和扫描电子显微镜对碳基薄膜的结构和表面形貌进行分析,并考察薄膜的摩擦学性能。结果表明:热解温度对薄膜成分和内应力具有较大影响,薄膜成分和内应力则影响薄膜表面形貌和摩擦学性能,最佳热解温度为  $1000^\circ\text{C}$ 。

**关键词** 碳基薄膜,热处理,离子液体,摩擦学性能

## Influence of pyrolysis temperature on carbon-based film prepared by ionic liquid precursor

Zhong Honghe Chen Youming Guo Yuanjun

(Engineering Research Center of Advanced Equipment, Ministry of Education,  
Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201)

**Abstract** Based on the pyrolysis of ionic liquid precursor, the carbon films were prepared on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate. The surface morphology, structure and tribological properties of carbon films prepared at different pyrolysis temperatures were compared, and the optimum pyrolysis temperature were investigated. The films were analyzed by X-ray diffraction analyzer (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that the pyrolysis temperature had great influence on the composition and internal stress of film, and the composition and internal stress affected the surface morphology and tribological properties of films. The optimum pyrolysis temperature was about  $1000^\circ\text{C}$ .

**Key words** carbon-based film, heat treatment, ionic liquid, tribological property

碳基薄膜具有较好的力学性能及减摩耐磨特性,在航空航天、机械、生物医学等领域<sup>[1-3]</sup>的固体润滑和表面防护方面具有广阔的应用前景。目前碳基薄膜主要的制备方法是气相沉积法<sup>[4-7]</sup>,该方法具有成膜质量高、结合力好等优点,技术较为成熟,应用较为普遍,但存在设备成本高、工艺复杂等缺点<sup>[8]</sup>,这些缺点一定程度上限制了碳基薄膜的应用与发展,因此,探索新的制备方法势在必行。近年来,研究人员开发出使用新型聚合物作为前驱体热解制备碳基材料的聚合物热解法<sup>[9]</sup>。与气相沉积法相比,聚合物热解法具有设备简单、成本低廉等优势。同时,该方法可以制备大面积碳基薄膜,满足形状复杂工件镀膜要求。由于制备过程必须经过高温处理,因此所制备的薄膜具有较好的热稳定性。但该制备

方法也存在薄膜不均匀,与基体结合力差等缺陷。

离子液体前驱体是一种新型碳基前驱体材料。1914 年首次制备成功的离子液体是完全由阴阳离子组成的熔盐体系,由于阴阳离子选择的广泛性,使得离子液体具有多样性和强大的可调节性。室温下离子液体呈液态,具有流动性,加热过程中不挥发,通过聚合交联反应适合制备薄膜材料。Lee 等<sup>[10]</sup>、Zhang 等<sup>[11]</sup>利用离子液体制备出碳氮纳米材料。陈友明等<sup>[12]</sup>使用离子液体在 Q235 钢和 304 不锈钢表面制成碳氮薄膜。这些成果为离子液体热解法制备碳基薄膜提供了依据。但由于该方法在薄膜制备领域属于新的尝试,其制备工艺需要进一步探索。目前,有关温度对离子液体热解法影响的研究未见报道,因此,本研究选用 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲

**基金项目:**国家自然科学基金(51205125,51275167);湖南省自然科学基金项目(2016JJ6037)

**作者简介:**钟虹禾(1990-),女,硕士研究生,从事薄膜材料制备及其摩擦磨损性能研究。

盐 $[\text{Emim}]\text{C}(\text{CN})_3$  离子液体作为前驱体材料,于不同热解温度条件下,在 $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷基体表面制备了碳基薄膜,旨在对离子液体热解制备碳基薄膜的热解温度进行探究,并考察了薄膜的表面形貌、成分结构及摩擦学性能,以完善温度条件对所制薄膜的影响机理,为离子液体热解法制备碳基薄膜提供支持。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

$[\text{Emim}]\text{C}(\text{CN})_3$  离子液体(分析纯),中科院兰州化学物理研究所; $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷片,CANLEE 楷力陶瓷科技有限公司;乙醇,上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 碳基薄膜的制备

使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷片作为基体材料,其尺寸为 $1\text{mm}\times 20\text{mm}\times 26\text{mm}$ ,使用前先使用乙醇对 $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷片进行 15min 超声清洗,再将 $[\text{Emim}]\text{C}(\text{CN})_3$  离子液体旋涂于 $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷片。在真空环境下,将附着有 $[\text{Emim}]\text{C}(\text{CN})_3$  离子液体的 $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷片按照设定温度进行烧制,最后自然冷却。

### 1.3 表征与分析

利用多功能 X 射线衍射仪(XRD,XRD-6000 型,日本岛津/Shimadzu 公司)和 X 射线光电子能谱仪(XPS,PHI-5000 Versaprobe II 型,日本 Ulvac-Phi 公司)对薄膜的成分结构进行分析检测。使用微型摩擦磨损实验仪(WTM-2E 型,中科院兰州化学物理研究所)测试薄膜在干摩擦条件下的摩擦学性能,摩擦采用旋转滑动的方式,转速为 600r/min,旋转半径为 4mm,法向载荷为 2N,对偶球为直径 5mm 的 $\text{Si}_3\text{N}_4$  球。利用扫描电子显微镜(SEM,JSM-5600LV 型,日本 JEOL 公司)观察样品的表面形貌及磨痕形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

用 $[\text{Emim}]\text{C}(\text{CN})_3$  离子液体热解制备的碳基薄膜呈灰黑色。在不同热解温度条件下,由 $[\text{Emim}]\text{C}(\text{CN})_3$  制备的碳基薄膜表面形貌 SEM 图见图 1。从图可以看出:热解温度为 $900^\circ\text{C}$ 时,所制碳基薄膜较为均匀,但在高放大倍率下可看到薄膜局部凹凸不平;热解温度为 $1000^\circ\text{C}$ 时,所制薄膜平整致密、厚实均匀,无裂纹和气泡出现;热解温度为 $1100^\circ\text{C}$ 时,所制薄膜存在开裂现象,可清晰看到裂纹。文献[13]报道,薄膜内应力较大时会出现开裂

现象。碳基薄膜在 $900^\circ\text{C}$ 和 $1000^\circ\text{C}$ 的热解温度下保持了较好的完整性,而在 $1100^\circ\text{C}$ 热解温度时则出现开裂现象。推测产生这一现象的主要原因是:随着温度上升,石墨化加剧,使得薄膜内应力增大<sup>[14]</sup>, $1100^\circ\text{C}$ 的热解温度超过了薄膜所能承受内应力的临界点,导致薄膜出现裂痕。

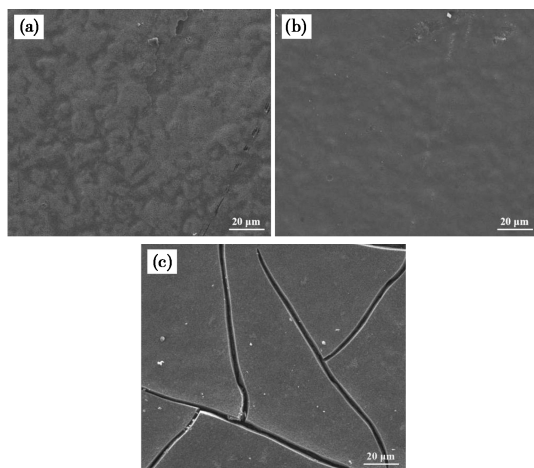


图 1 不同热解温度条件下所制碳基薄膜 SEM 图  
[(a) $900^\circ\text{C}$ ; (b) $1000^\circ\text{C}$ ; (c) $1100^\circ\text{C}$ ]

### 2.2 成分结构分析

#### 2.2.1 XRD 表征

图 2 为不同热解温度条件下所制碳基薄膜 XRD 谱图。从图可以看出:不同热解温度条件下制备的碳基薄膜均在 $26^\circ$ 、 $44^\circ$ 出现了衍射峰,分别对应石墨的(002)晶面和(100)晶面。表明离子液体 $[\text{Emim}]\text{C}(\text{CN})_3$ 在基体表面经过高温处理,在形成薄膜的过程中发生了石墨化。采用计算机高斯拟合技术对热解温度分别为 $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 时所制碳基薄膜的 XRD 谱图进行处理,得到 3 种薄膜 XRD 谱图的半峰宽分别为 $15.1^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $9.7^\circ$ 。根据文献[15]可知,半峰宽越窄,样品的石墨化程度较高。表明随着温度升高,薄膜的石墨化程度随之提高,热解温度为 $1100^\circ\text{C}$ 时所制碳基薄膜的石墨化程度最高,无序度最低,缺陷较少,因此推测其具有较好的摩擦学性能。

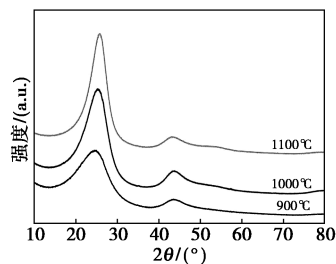


图 2 不同热解温度条件下所制碳基薄膜 XRD 谱图

### 2.2.2 XPS 分析

图 3 为不同热解温度条件下所制碳基薄膜 XPS 谱图。XPS 分析显示,薄膜中含有 C、N、O 三种元素,说明离子液体[Emim]C(CN)<sub>3</sub>热解后在陶瓷基体表面形成了含 N 元素的碳基薄膜。表 1 为不同热解温度条件下所制碳基薄膜中各元素的原子百分比。从表 1 可以看出,3 种碳基薄膜的 N 元素峰的强度递减、含量呈现递减,当热解温度为 900℃ 时,碳基薄膜中 N 元素含量最高。文献[16]报道,当使用离子液体作为碳前驱体材料时,热解温度越高,所得产物含 N 量越低,主要是因为 N 元素在高温条件下易形成挥发的氮化物。

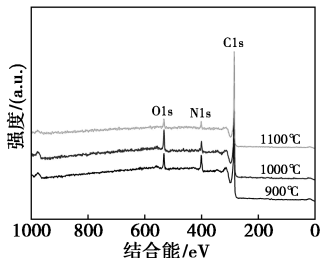


图 3 不同热解温度条件下所制碳基薄膜 XPS 谱图

表 1 不同热解温度条件下所制碳基薄膜中原子百分比

| 热解温度/℃ | C/at% | N/at% | O/at% |
|--------|-------|-------|-------|
| 900    | 82.9  | 8.7   | 8.4   |
| 1000   | 85.3  | 5.1   | 9.6   |
| 1100   | 94.0  | 2.9   | 3.1   |

### 2.3 摩擦学性能

对不同热解温度条件下所制碳基薄膜进行摩擦实验,实验条件如下:对偶球为直径 5mm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球,法向载荷 2N,转速 600r/min,摩擦时长为 30min/次。图 4 为在上述条件下碳基薄膜摩擦系数随时间变化的关系曲线。从图可以看出:热解温度为 1100℃ 时所制碳基薄膜的摩擦系数最小,约为 0.16;热解温度为 1000℃ 时,碳基薄膜摩擦系数约为 0.22;热解温度为 900℃ 时,碳基薄膜摩擦系数最大,约为 0.34。XRD 表征显示,热解温度为 1100℃ 时,所制碳基薄膜石墨化程度最高,无有序度较低,结构缺陷较少,具有更优的摩擦学性能,但由于碳基薄膜内应力过大导致薄膜表面开裂,不光滑的表面使薄膜摩擦系数变大,因此摩擦系数不是最优。从图 4 还可以看出:在不同热解温度下制备的碳基薄膜摩擦系数曲线较为平稳,无突变现象,说明施加 2N 法向载荷、经过 30min 摩擦后,薄膜未被磨穿,也说明使用离子液体热解法所制碳基薄膜具有较好的耐磨性。

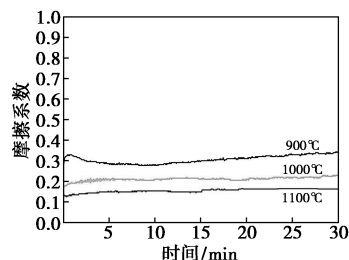


图 4 不同热解温度条件下所制碳基薄膜摩擦系数曲线图

图 5 为摩擦实验中不同热解温度所制碳基薄膜的磨痕宽度。从图可以看出:热解温度为 900℃ 所制碳基薄膜的磨痕宽度最小,约为 340μm;热解温度为 1000℃ 时,碳基薄膜磨痕宽度约为 360μm;热解温度为 1100℃ 时,碳基薄膜磨痕宽度最大,约为 560μm。热解温度为 900℃ 和 1000℃ 时,碳基薄膜的磨痕宽度相近,1100℃ 时薄膜磨痕则明显变宽。推测产生这种现象的原因是:热解温度为 900℃ 和 1000℃ 时,碳基薄膜的表面形貌较均匀,很少出现气泡和开裂现象,表面较为光滑,在干摩擦实验过程中,仅接触面与对偶球发生摩擦;热解温度为 1100℃ 时,碳基薄膜表面出现开裂现象,在干摩擦实验过程中,碎裂的表面由于裂痕原因与对偶球接触面逐渐变大,因此薄膜磨痕宽度最大。

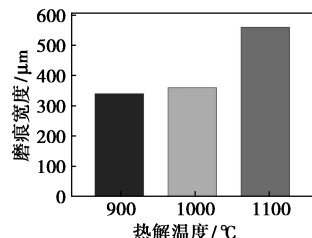


图 5 不同热解温度条件下所制碳基薄膜的磨痕宽度图

图 6 为干摩擦实验后不同碳基薄膜的磨痕表面和磨痕内部形貌 SEM 图。图 6(a)和图 6(b)为热解温度 900℃ 时所制碳基薄膜的磨痕形貌,可以看出经过摩擦后,该温度下磨痕内部凹凸不平,出现小面积、多部分剥落,局部可见基体颗粒。图 6(c)和图 6(d)为热解温度 1000℃ 时所制碳基薄膜的磨痕形貌,可以看出经过摩擦后,该温度下磨痕内部较为平整,有少量剥落出现,未见明显裂纹。图 6(e)和图 6(f)为热解温度 1100℃ 时所制碳基薄膜的磨痕形貌,可以看出经过摩擦后,该温度下磨痕内部出现片状剥落,缺陷明显。热解温度为 1000℃ 时,磨痕形貌清晰平整,碳层剥落较少,较为均匀、光滑,因此所制碳基薄膜摩擦系数最小;热解温度为 1100℃ 时,

磨痕内部形貌出现片状剥落,但从图 6(e)看出,薄膜磨痕处碳层虽因剥落出现断层,却仍有部分碳层附着于基体表面,且 XRD 检测结果显示,薄膜石墨化程度较高,因此所制碳基薄膜摩擦系数次之;热解温度为 900℃ 时,从图 6(b)可以看出,磨痕由于多部分呈现出剥落现象,使基体颗粒与对偶球接触较多,因此所制碳基薄膜摩擦系数最大。

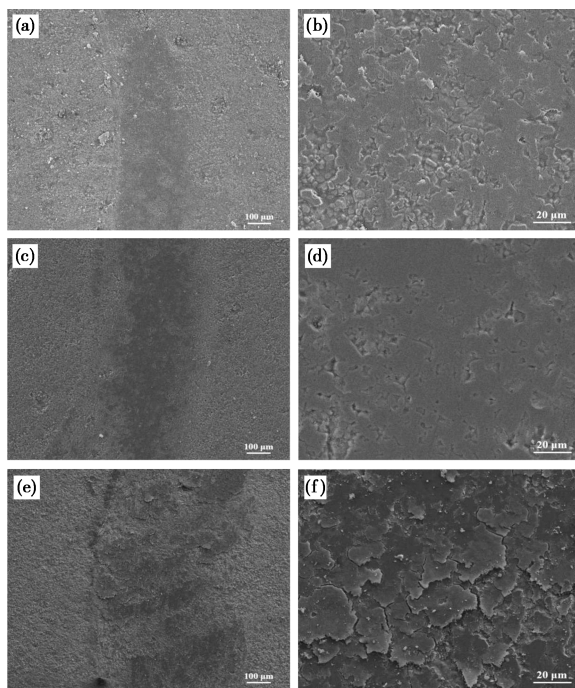


图 6 干摩擦实验后碳基薄膜的磨痕表面和磨痕内部形貌 SEM 图

[ (a)、(b) 分别为热解温度 900℃ 所制碳基薄膜磨痕表面和磨痕内部形貌; (c)、(d) 分别为热解温度 1000℃ 所制碳基薄膜磨痕表面和磨痕内部形貌; (e)、(f) 分别为热解温度 1100℃ 所制薄膜磨痕表面和磨痕内部形貌 ]

### 3 结论

(1) 使用 [Emim]C(CN)<sub>3</sub> 离子液体, 采用热解法于陶瓷基体表面制备了碳基薄膜。热解温度为 900℃ 和 1000℃ 时, 碳基薄膜的表面形貌较为均匀致密, 有少量细微裂纹, 在 1100℃ 时薄膜出现开裂现象。

(2) XRD 检测结果表明, 热解温度越高, 薄膜石墨化程度越高。

(3) 热解温度对离子液体热解法制备碳基薄膜具有重要影响, 热解温度为 1000℃ 时所制碳基薄膜具有较好的摩擦学性能, 因此最佳热解温度为 1000℃。

### 参考文献

[1] 关晓艳, 王永欣, 王立平, 等. 非晶碳基薄膜材料水环境摩擦学研究进展[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(2): 270-282.

[2] Baykal D, Siskey R S, Underwood R J, et al. The Biotribology of PEEK-on-HXLPE bearings is comparable to traditional bearings on a multidirectional pin-on-disk tester[J]. Clinical Orthopaedics and Related Research, 2016, 474(11): 2384-2393.

[3] Bracco P, Oral E. Vitamin E-stabilized UHMWPE for total joint implants: a review[J]. Clinical Orthopaedics and Related Research, 2011, 469(8): 2286-2293.

[4] Cappelli E, Trucchi D M, Kaciulis S, et al. Effect of deposition temperature on chemical composition and electronic properties of amorphous carbon nitride (a-CNx) thin films grown by plasma assisted pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(12): 4059-4063.

[5] 王成兵, 王舟, 张俊彦. 含氮类金刚石薄膜的力学和摩擦学性能的研究[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(1): 59-63.

[6] Schmidt S, Czigany Z, Greczynski G, et al. Influence of inert gases on the reactive high power pulsed magnetron sputtering process of carbon-nitride thin films[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films, 2013, 31(1): 011503.

[7] Louring S, Madsen A N D, Berthelsen A N, et al. Turbostratic-like carbon nitride coatings deposited by industrial-scale direct current magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2013, 536(6): 25-31.

[8] 张俊彦. 薄膜/涂层的摩擦学设计及其研究进展[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(4): 387-396.

[9] Oku T, Niihara K, Suganumak, et al. Formation of carbon nanocapsules with SiC nanoparticles prepared by polymer pyrolysis[J]. Journal of Materials Chemistry, 1998, 8(6): 1323-1325.

[10] Lee J S, Wang X, Luo H, et al. Fluidic carbon precursors for formation of functional carbon under ambient pressure based on ionic liquids[J]. Advanced Materials, 2010, 22(9): 1004-1007.

[11] Zhang S, Miran M S, Ikoma A, et al. Protic ionic liquids and salts as versatile carbon precursors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(5): 1690-1693.

[12] 陈友明, 吴浩然, 赵浩, 等. 离子液体热解制备 CNx 薄膜及其摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 110-115.

[13] Mayrs G, Samwer K. Model for intrinsic stress formation in amorphous thin films[J]. Physical Review Letters, 2001, 87(3): 036105.

[14] Yans, Zheng Z, Li Y, et al. Effect of internal stresses on temperature-dependent dielectric properties of Fe-doped BZT ceramics[J]. Ceramics International, 2017, 43: 12605-12608.

[15] Ferrari A C, Robertson J. Resonant raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon[J]. Physical Review B, 2001, 64(7): 075414.

[16] Paraknowitsch J P, Zhang J, Su D, et al. Ionic liquids as precursors for nitrogen-doped graphitic carbon[J]. Advanced Materials, 2010, 22(1): 87.

收稿日期: 2018-03-26

修稿日期: 2018-07-30