



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102605413 A

(43) 申请公布日 2012.07.25

(21) 申请号 201210076711.8

(22) 申请日 2012.03.21

(71) 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市凌工路2号

(72) 发明人 李扬 张贵锋 赵凡 侯晓多
邓德伟

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心
21200

代理人 侯明远

(51) Int. Cl.

C25D 15/02 (2006.01)

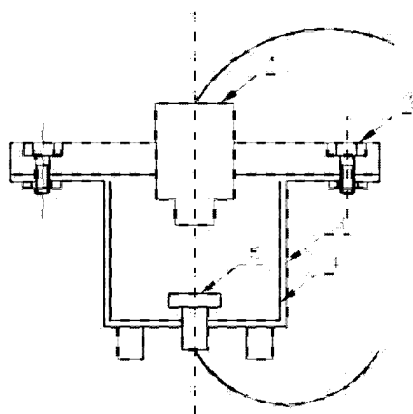
权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图 1 页

(54) 发明名称

水热-电化学法制备金刚石膜

(57) 摘要

一种水热-电化学法制备金刚石膜,属于表面镀膜的技术领域。其特征是选用乙酸为碳源,提供金刚石膜生长需要的甲基。将乙酸稀释在去离子水中,利用去离子水中的氢和氧抑制石墨相的生长。本发明中的实验装置是将用于水热合成的反应釜进行了改进,引入电极。反应过程中溶液处于高温高压的状态,满足金刚石膜生长需要的衬底高温条件,又利用双向脉冲高电压分解乙酸和去离子水,提供金刚石膜生长所需要的甲基,氢和氧的活性粒子。本发明的效果和益处是:相对于传统的气相法而言,液相法容易实现大面积和在复杂工件表面生长金刚石膜,且生长速率快。实验中试剂无毒且价格便宜,无需复杂的真空系统。



1. 一种水热 - 电化学法制备金刚石膜, 其特征在于: 采用带有电极的反应釜为实验装置, 乙酸的水溶液为电解液, 乙酸和去离子水在电场作用下分解产生甲基、氢氧活性粒子, 同时对溶液进行加热, 衬底温度保持在 300℃, 甲基被衬底捕获后, 碳氢键被打断, 形成碳碳键, 300℃的衬底温度和氢和氧活性粒子促进碳碳键以 sp^3 杂化形式存在, 得到金刚石膜。

2. 一种水热 - 电化学法制备金刚石膜的方法, 其特征在于: 制备前先对基片进行电泳形核的预处理, 电泳行核过程中电压为 30V, 纳米金刚石粉的浓度为 20g/L, 制备过程中双向脉冲偏压范围为 1000-2000V, 乙酸与去离子水的体积比的范围为 0.4 ~ 2%, 占空比范围是 40% ~ 60%, 频率为 4KHz。

水热 - 电化学法制备金刚石膜

技术领域

[0001] 本发明属于表面镀膜的技术领域,将电化学法和水热法的优势结合在一起,以实现在液相中制备出金刚石膜。

背景技术

[0002] 金刚石膜具有高硬度、低摩擦系数、极高的热导率以及优良的化学稳定性等一系列优异性能,因此在机械、电子、光学、生物医用领域有着广阔的应用前景。目前,制备金刚石膜的主要方法是热丝化学气相沉积和微波等离子体增强化学气相沉积。一般来说,气相法制备高质量的金刚石膜是在高的衬底温度(600℃~900℃)下进行的,高的衬底温度制约了金刚石膜的应用。因为氧活性粒子对石墨相的刻蚀作用是氢原子的50倍,且C-X(X=Cl,F)的键能比C-H的键能低,所以目前研究者采用含氧气体和(或)以 CHF_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 气体为碳源以实现金刚石膜的低温沉积。

[0003] 另一方面,微波等离子体气相沉积技术具有成本高,实验装置复杂,难以实现大面积均匀生长等缺点;而热丝气相沉积技术具有生长速度慢,热丝易断,难以在复杂形状衬底上均匀镀膜等问题,但液相电化学法不存在上述问题。

[0004] 目前有利利用液相电化学法制备类金刚石膜报道。金刚石膜和类金刚石膜的本质区别在于前者碳碳键为 sp^3 键,而后者是 sp^3 键和 sp^2 键的混合。电化学法制备类金刚石膜基本原理是在高电压下电解含碳有机物,含碳基团被阴极捕获并生长得到连续碳膜。目前而言,电化学法制备碳膜的文献中,得到的碳膜多为无定型碳或玻璃碳结构,用该法制备金刚石膜还存在一定的困难。因为电化学法制备碳膜,一般选择纯有机试剂为碳源,沉积条件为常温常压,低的衬底温度和缺少氢或氧对石墨的刻蚀导致制备的薄膜中含有大量以 sp^2 键。

发明内容

[0005] 本发明的目的是根据气相法制备金刚石膜的条件,有针对性的选择了溶剂,并设计了实验装置,实现用液相法制备金刚石膜。

[0006] 本发明的技术方案是:气相法沉积金刚石膜,一般需要具备以下条件:1. 碳源中含甲基;2. 碳源要稀释在大量的氢气和氧气中以抑制石墨相的生长;3. 高的衬底温度。而目前的电化学法制备类金刚石碳膜一般采用高电压电解纯甲醇,乙腈,乙醇等有机试剂,且一般采用冷却水来冷却实验装置,所以衬底温度一般保持在室温。本发明将水热法和电化学法结合起来,提供了适合金刚石膜生长的液相环境。本发明采用以下措施:1. 在有机试剂中加入大量的去离子水。加入大量去离子水是利用去离子水中的氢,氧两种元素有效抑制石墨相的生长;2. 选用乙酸为碳源。乙酸是弱电解质,相同电压下,乙酸溶液电流密度比甲醇,乙腈等有机溶剂的电流密度大得多,在高电压下可以很快将乙酸溶液加热。且乙酸中含有甲基,适合作为金刚石膜的碳源。3. 设计如图1的实验装置,装置外壁为可以耐高压强的不锈钢,内壁除了阴阳电极外,全部用聚四氟乙烯内套覆盖,以减少沉积过程中来自金属壁的污染。实验过程中,反应腔体中压强很高,使得乙酸溶液在高温下(300℃)下仍保持在液

相状态。4. 采用直流脉冲电源。当衬底为阴极时, CH_3COOH 中碳碳键在高压下被打断得到甲基, 甲基被衬底捕获后, 碳氢键被打断, 形成碳碳键, 在 300°C 的衬底温度下, 碳碳键以 sp^3 杂化形式稳定存在。同时 H_2O 分子在电场下发生极化、分解, 氢活性粒子可以起到稳定 sp^3 键, 刻蚀石墨相的作用。当衬底变为阳极时, 由于活性氧离子对石墨相的高刻蚀效率, 有效的抑制了石墨相的生长, 保证生长过程中碳碳键基本上以 sp^3 杂化形式存在。

[0007] 水热 - 电化学法制备金刚石膜的过程可概括为以下几步: 1. 基片进行打磨并用金刚石膏抛光; 2. 利用电泳法对基片进行金刚石的形核; 3. 把配置好的溶液和基片放入实验装置中, 乙酸和去离子水的体积比的范围为 $0.4 \sim 2\%$; 4. 基片为阴极, 加单向高电压 (2000V) 快速将溶液加热到 300°C ; 5. 电压降低至 1000V, 将单向脉冲偏压改为双向脉冲, 占空比范围是 $40\% - 60\%$ 。

[0008] 本发明的效果和益处是: 相对于传统的气相法而言, 液相法容易实现大面积和在复杂工件表面生长金刚石膜, 且生长速率快。实验中试剂无毒且价格便宜, 无需复杂的真空系统。

附图说明

[0009] 附图 1 是本发明液相法沉积金刚石膜实验装置的结构示意图。

[0010] 附图 2 是实验过程中电压随时间变化的示意图。

[0011] 图 1 中: 1 电极; 2 密封螺母; 3 不锈钢外壁; 4 聚四氟乙烯内壁; 5 样品台。

具体实施方式

[0012] 以下结合技术方案和附图详细叙述本发明的具体实施方式。

[0013] 实施例 1

[0014] 利用水热 - 电化学法在钛片上制备金刚石膜, 具体实施步骤如下:

[0015] 第一步: 用砂纸对基体进行打磨到 1500 粒度, 然后用金刚石膏抛光, 将抛光的样品依次在丙酮、乙醇和去离子水中超声波清洗 10 分钟。

[0016] 第二步: 将含有金刚石纳米粉的乙醇溶液进行超声波分散, 其中纳米金刚石粉的浓度为 20g/L , 并加入少量碘做形核剂, 制备金刚石的悬浊液, 然后在电泳仪上进行电泳沉积。钛基片作为阴极, 电压为 30V , 目的是在钛基片上形成均匀分布的纳米金刚石颗粒, 为液相法生长金刚石提供形核核心。

[0017] 第三步: 把钛片和配好的乙酸溶液放入到水热 - 电化学耐压反应器中, 加盖密封。其中乙酸与去离子水的体积比为 $1 : 100$ 。

[0018] 第四步: 加 2000V 单向脉冲高压, 迅速将乙酸溶液加热至 300°C , 此时基片为阴极;

[0019] 第五步: 电压降为 1000V , 并用双向脉冲偏压, 频率为 4KHz , 占空比为 50% , 电压随时间的变化如图 2 所示。

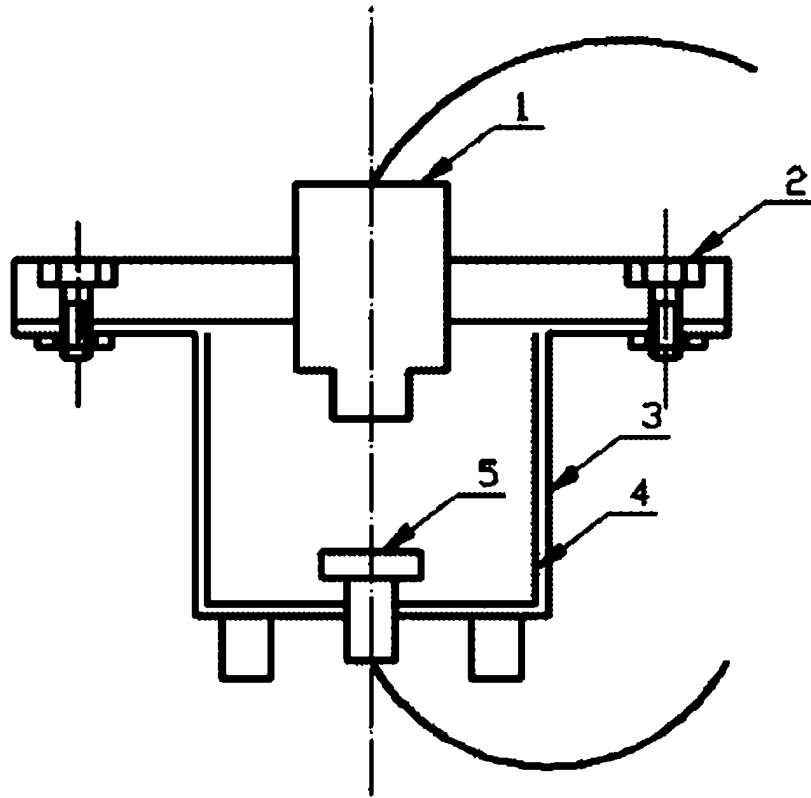


图 1

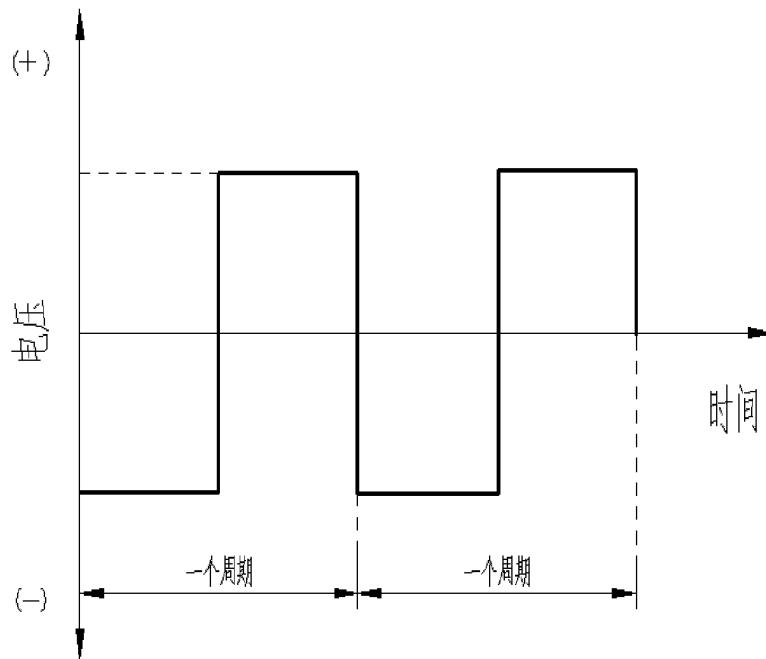


图 2