

金刚石表面的功能化修饰

只金芳 关波

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100101. E-mail: zhi-mail@mail.ipc.ac.cn)

摘要 化学气相沉积法(CVD)制备金刚石薄膜的出现, 使人们大规模利用金刚石优异性质的愿望得以实现. 但是, 金刚石薄膜表面 sp^3 碳构造的高稳定性导致其表面可再造性能差, 无法满足制备各种功能性表面的需要. 本文从化学修饰的角度, 概括和总结了金刚石薄膜表面的功能化修饰和分子微结构设计等问题. 讨论了金刚石表面的活性官能团导入, 金刚石表面修饰有机(生物)分子, 以及通过金属、金属氧化物修饰制备具有良好催化活性的金刚石表面的制备方法, 并对金刚石薄膜在不同领域内的应用前景作了展望.

关键词 金刚石薄膜表面 修饰官能团 生物分子 金属及金属氧化物

金刚石是一种集多种优良性能于一体的功能材料, 它具有极其优异的物理性质、良好的化学稳定性以及优良的机械、磨擦和耐高温等性能. 更重要的是金刚石是由碳元素组成, 可与生物体有良好的兼容性. 因此金刚石薄膜在许多领域有着极其广泛的应用前景^[1,2]. 20 世纪 80 年代, 化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法合成金刚石薄膜技术取得突破性进展, 使人们大规模利用金刚石的愿望得以实现^[3]. 同时, 通过CVD法制备的掺杂硼的P型金刚石薄膜, 使金刚石薄膜在具有金刚石本身的特殊物理化学特性的同时, 还具有导电性, 从而进一步扩展了金刚石薄膜的应用领域.

但是, 金刚石薄膜的高化学稳定性, 即可成为它的优势, 在实际利用方面又成为它的弱点. 从扩大金刚石薄膜应用的角度出发, 如何有效地改善其表面性能使其功能化, 提高应用的广泛性是发展的重点. 对金刚石表面进行修饰和微结构设计, 即引入有机(生物)分子或金属及金属氧化物等到金刚石薄膜的表面, 将会扩展金刚石薄膜的可应用领域, 因而引起了科学家们的广泛兴趣. 近期的研究进展表明, 化学修饰的金刚石薄膜作为新型功能材料在化学、微电子学、生物电子学、医学、材料科学及环境科学等诸多领域有着巨大的应用潜力. 因此, 金刚石表面的惰性去除, 即对金刚石薄膜实施功能化修饰的研究, 尽管才只是近几年的事情, 但是已经取得了显著的成果. 本文针对金刚石薄膜表面的化学修饰及分子微结构设计等问题, 总结了近年来这些方面的研究成果, 并展望了其发展及应用前景.

1 金刚石的表面状态及可修饰性

图 1 中显示的是微波等离子体化学气相沉积法(microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD)制备的生长在硅基板上的原生金刚石薄膜的电子显微镜结果. 可以看出它是一种多晶状态. 拉曼光谱的结果显示(图 2), 表面大部分是由 sp^3 杂化的碳原子组成的, 但仍会有少量的 sp^2 碳杂质. 由于在沉积的过程中以氢气作为载气, 导致原生金刚石薄膜表面的碳原子吸附氢原子, 成为碳-氢终端; 而经过空气中放置的金刚石表面会因氧化导致小部分碳-氢终端转变成碳-氧终端. 研究表明: 以氢为终端的表面较容易导入活性基团, 从而使金刚石表面的修饰比较容易^[4,5]. 目前一般采用在氢气氛围下高温加热到 800~1000 °C, 或使用氢气等离子体处理的方法使其表面还原成以氢为终端的均一洁净的反应表面^[6,7].

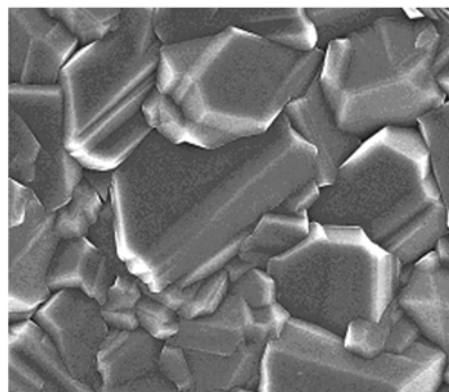


图 1 化学气相沉积法制备的多晶金刚石薄膜的电子显微镜图像
放大 50000 倍

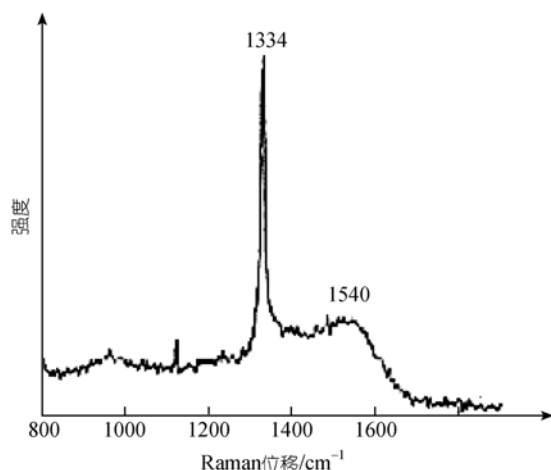


图2 化学气相沉积法制备的金刚石薄膜的 Raman 光谱
sp³-C: 1334 cm⁻¹, sp²-C: 1540 cm⁻¹

2 金刚石表面实施化学修饰的基本策略

对金刚石薄膜表面实施修饰改性的首要课题是要在表面上引入活性反应官能团。研究者已经用不同的方法成功地将一些具有特殊反应性能的官能团修饰到金刚石的表面, 比如卤素^[8,9]、氨基^[10~12]、含氧基(羰基、羧基)^[13~18]等。这些活性官能团修饰到金刚石薄膜的表面后, 可以活化金刚石薄膜表面以利于进一步引入各种需要的分子。目前采用的修饰方法主要包括: 自由基引发、光化学引发以及电化学、热化学反应等。

2.1 导入卤素

氯气可以在较低的温度(250~400 °C)下取代金刚石薄膜表面的氢。氢的除去使金刚石薄膜表面生成了反应活性点, 成为亚稳态的氯化中间体。该中间体很容易与其他分子, 尤其是亲核试剂(比如H₂O, NH₃, CHF₃)进行反应。Ando 等人^[8]用程序控温脱附(temperature-programmed desorption, TPD)和X光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)方法对氯在金刚石表面的修饰进行了研究, 并且用傅里叶扩散反射红外光谱(diffuse reflectance IR Fourier-transform spectroscopy, DRIFTS)对金刚石薄膜表面的氢去除和氯的化学修饰过程进行了表征。他们发现: (1) 修饰后金刚石薄膜的质量增加了0.89%; (2) 经过修饰的金刚石表面在较高的温度下会发生氯的热解吸; (3) XPS谱出现了Cl 2p峰; (4) 修饰后的FT-IR 光谱的ν_{C-H}吸收峰降低等。以上种种现象充分表明: 氯已经通过热化学反应修饰到金刚石的表面。

另外, 还可通过光化学的方法, 把以氢为末端的金刚石薄膜表面转换成以氟和氯为末端的表面。Smentkowski 等人^[9]利用X射线辐射金刚石薄膜表面与perfluoroalkyl iodide反应, 该化合物的自由基离子可以化学的方式键合到金刚石薄膜的表面, 再通过加热分解可制备得到在高温下非常稳定的C-F终端的金刚石薄膜。

2.2 导入氨基、巯基、氰基

Miller研究小组^[10~12]是较早开展金刚石表面修饰研究的。他们发现经过氯化后的金刚石表面, 通过加热或紫外光照射可直接和氨气进行反应, 在金刚石的表面引入氨基。反应过程如图3所示, 反应后的表面经过XPS的确证, C—N键确实存在。通过计算得出: N1s/C1s = 7.5%。他们还研究了经过氯化后, 在H₂S氛围下经过光照可制备得到含有C—S键的金刚石表面^[11]。

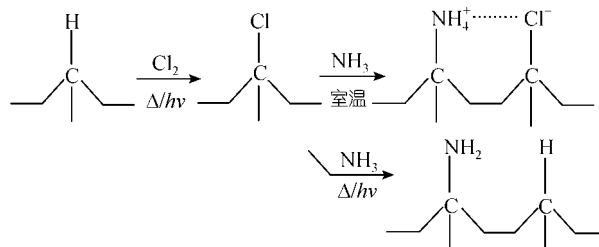
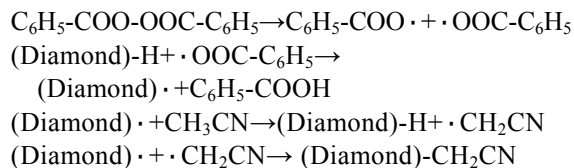


图3 金刚石表面的氨基化反应过程

另外, 如下式所示, 还可以通过过氧苯甲酸生成自由基, 夺掉金刚石薄膜表面的氢原子使其表面活化, 并进一步与乙腈、苯乙腈等反应可生成含有碳-氮键的表面^[12]。



2.3 导入氧基(羰基、羧基)

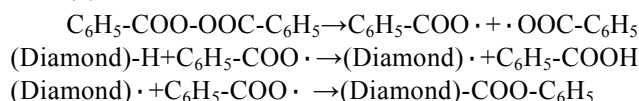
金刚石表面导入羰基相对比较容易, 可通过臭氧氧化及电化学氧化等方法完成。特别是在掺硼的金刚石薄膜作为电极方面的研究, 尽管金刚石薄膜电极有许多常规电极所不可比拟的优点^[19], 但是金刚石薄膜的惰性使其作为电极材料的最大不足是表面的催化活性较差。为了增加其表面活性, Fujishima研究小组^[13~18]通过电化学氧化法, 使金刚石表面形成C=O键, 并发现经过这样的修饰, 金刚石薄膜电

极对一些化合物的检测精度及选择性检测等多有大幅度提高。一般认为,经过电化学处理过的金刚石表面形成的C=O键,导致表面极性增强,因而对具有极性的离子和中性分子会产生相反的作用,致使共存反应物之间的反应速度产生差别。而金刚石薄膜电极表面的氧化处理方法很简单,一般采用在碱性或酸性溶液中保持电势在2.6 V (vs. SCE)/75 min 实施阳极极化,掺硼金刚石薄膜电极的表面就可变成氧化状态的表面。

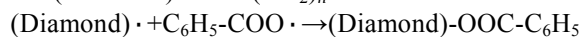
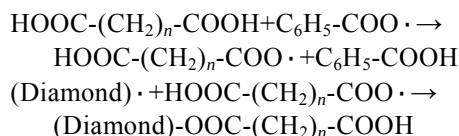
目前金刚石薄膜电极在电分析^[13-17]、电化学降解有机污染物^[18]方面的应用已经取得实质性进展,日本、德国等已经有各种利用金刚石薄膜作为电极的分析仪器及水处理装置面世。有关这方面的详细介绍请参看文献^[19]。

另外,Tsubota研究小组^[20,21]成功地以BPO (Benzoyl Peroxide)为引发剂与羧酸反应,把羧基直接修饰到金刚石薄膜表面。实验过程包括:金刚石表面的氢化处理;用BPO处理金刚石薄膜表面;用HOOC-(CH₂)_n-COOH和BPO进行表面修饰等,最后金刚石薄膜表面的羧基与NaOH进行中和反应。他们认为反应机理是BPO分解生成的自由基首先进攻金刚石表面的氢元素,使金刚石表面的碳活化并与BPO发生反应^[21]。

(1) BPO 与以氢为末端的金刚石表面反应:



(2) 二元酸与以氢为末端的金刚石表面反应:



分析以上几种在金刚石表面引入活性官能团的方法,可以得出:引入卤素的目的是活化惰性的金刚石表面,使其作为中间体进一步引入氨基、巯基、羧基等活性基团。但是存在的问题是卤原子的修饰效率不高,这主要是由于卤原子的空间位阻以及金刚石晶格的紧密排列阻碍了卤原子取代金刚石表面的氢终端所导致。另一方面,相比而言,在金刚石表面先引入卤素,再实施氨基化过程,由于金刚石表面首先被卤素活化,因此再引入其他基团就比较容易,从而表现在反应条件上也就比较温和,但两步修饰使得该方法较为复杂。电化学氧化法尽管简单,但是氧

化后的金刚石表面的活性不如氨基化的表面,很难再在其表面引入其他分子,因此除去一些特定的用途以外,一般不被重点研究。由此可以看出,在对金刚石表面引入活性基团的修饰率方面,光化学修饰法就有明显的优越性。光化学激发的方法,即通过自由基反应导入活性官能团是目前能够较高覆盖率的修饰金刚石薄膜的最好方法。通过这些官能团的导入,可以进一步地链接一些有机和生物分子,如DNA 分子等到金刚石薄膜的表面,制得满足不同需要的功能性金刚石薄膜界面。但是,对于由自由基引发的表面反应,由于可控条件较少,反应的随机性较大,表面形成的修饰分子的结构会变得更加复杂。这也是目前光化学引发自由基过程的共通问题。

3 有机(生物)分子的修饰

针对光电功能材料与器件的要求,采用定向合成与组装方法实现预期功能,为生物及分子电子学在基础研究和应用技术方面开辟了新的领域。研究人员根据各自不同的研究目的已成功地在金刚石的表面定向固定了不同结构及组成的有机分子,为促进金刚石在不同领域、不同目的的应用开发奠定了基础。

从制备的角度来看,在金刚石这样的惰性表面上引入有机分子大致可以通过以下3个途径:(1)通过与金刚石表面引入的活性官能团进行反应;(2)直接通过光化学的反应导入;(3)采用表面微加工技术,如微接触印刷术(Micro-contact printing)等。

3.1 导入烷烃

研究结果表明金刚石(001)的表面与Si(001)及Ge(001)表面有相似的化学结构,每两个原子通过一个强的 σ 键和一个扭曲的 π 键组成“二聚体”,即包含有C=C, Ge=Ge, Si=Si双键。因此,可以类推出金刚石(001), Si(001), Ge (001)表面可与烯烃类化合物有同样的化学反应。实际上烯烃可以与 Si(001), Ge(001)^[22,23]的表面发生[2+2]环化反应,在这些[2+2]环化反应中烯烃的 π 键和二聚体的 π 键断裂形成两个新的 σ 键形成四元环,而使烷烃连接到表面上。共轭二烯烃也可以与硅(001), 锗 (001)表面发生[4+2]环化反应生成“狄尔斯-阿德尔”反应产物和[2+2]反应产物。研究结果确实证明:金刚石(001)表面的反应也能够进行^[24-28],但相对要困难一些。

Iniesta等人^[17]用环戊烯与金刚石(001)表面进行反应(图4),它的双键直接连接到金刚石表面使碳原

子变成 sp^3 杂化. 生成物的 FT-IR 谱与硅(001)在相同条件下进行反应所得到的FT-IR谱相似, (硅(001)的[2+2]环化反应已被证实)^[23]. 由此证明金刚石与环戊烯的反应是[2+2]的环化反应. 但是金刚石的反应活性比硅要小. 这可能是因为: 金刚石的禁带宽致使表面 $C=C$ 键强度较大, 不易断裂; 以及金刚石表面二聚物的结构与Si和Ge不完全相同, 对于Si和Ge, $Ge=Ge$ 和 $Si=Si$ 可以旋转出表面, 而使底部原子的电子密度小于顶部原子, 与环戊烯形成低对称性的稳定中间体, 从而反应速率快, 而金刚石表面 $C=C$ 不能旋转, 因此对于环戊烯的进攻有很大的阻力.

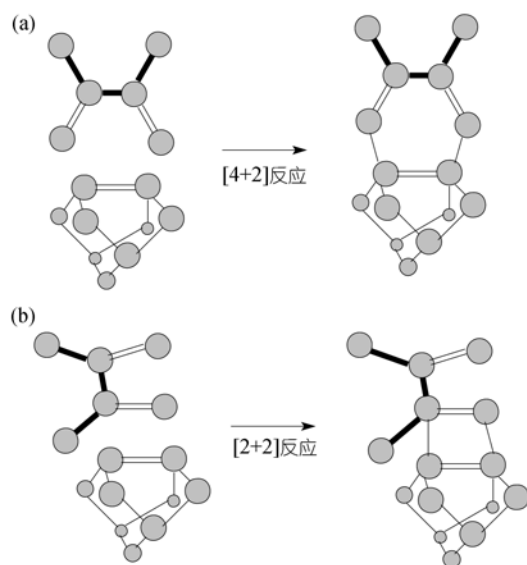


图4 2,3-二甲基-1,3-丁二烯与金刚石表面的[4+2](a)和[2+2](b)反应

我们研究室最近研究开发了一种方法^[29], 利用丙烯胺的 $C=C$ [2+2]加成反应, 如图5(a)所示, 在掺硼的导电性金刚石薄膜的表面通过光化学反应, 直接一步可制得含有氨基的金刚石表面. 从XPS (图5(b))光谱结果可以观察到一个明显的 $N1s$ 峰. 并获得较高的修饰率. 通过 $C-N/C-C$ 峰的比率, 可算出 $N1s/C1s = 5.8\%$, 接近Hamers的工作^[24].

另外, Knickerbocker等人^[30]把以氢为末端金刚石样品置于PFD(Perfluorodecene), 1-FN(1-Fluorononane)和TFU(Trifluoroethyl ester undecanoic acid)中并用紫外线照射, 反应后得到的金刚石表面的XPS谱表明: 在689 eV处出现了 $C-F$ 峰, 而不经紫外光照射的样品则没有出现氟峰. 由此可得出结

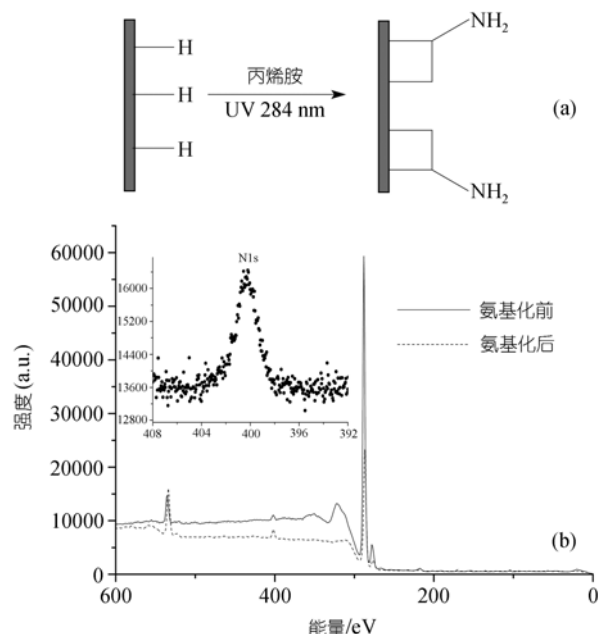


图5 丙烯胺与金刚石表面实施[2+2]光化学加成反应制备的含有氨基终端的金刚石表面

(a) 反应示意图, (b) 反应后金刚石表面的XPS光谱, 插图为 $N1s$ 的放大部分

论: 紫外线能激发该反应过程. 他们还发现: 非饱和分子的修饰比饱和分子修饰的效率要高. 同时, 对修饰的稳定性研究发现: 经过修饰的金刚石表面加热到400℃, 其XPS谱没有发生变化. 因此表明该方法修饰的有机化合物分子与金刚石薄膜表面的结合是相对稳定的.

最近, Nakamuar等^[28]通过光引发 $N=N$ 双键反应, 在金刚石表面成功的修饰上Perfluoroalkyl, 制得一个疏水的金刚石表面, 水的接触角由修饰前的 81° 达到修饰后的 118° (图6和图7).

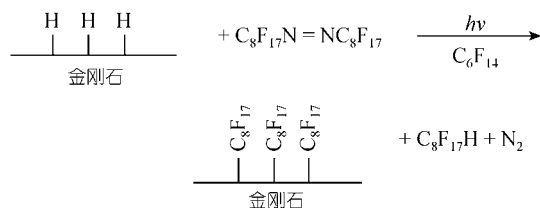


图6 金刚石表面的化学修饰反应

尽管目前利用双键加成反应方法对金刚石薄膜的修饰率还不是很高, 在其机理以及制备条件等方面都还存在极大的研究空间. 但该方法在某种意义上意味着可以在金刚石的表面通过光固定这种含有双键、同时具有各种反应官能团的有机或生物分子,

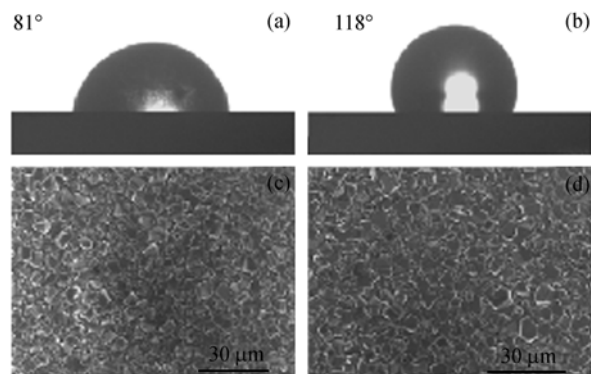


图 7 金刚石表面修饰后的接触角变化

(a) 修饰前; (b) 修饰后; (c) 修饰前的金刚石表面形貌; (d) 修饰后的金刚石表面形貌

因此大大地扩展了金刚石的表面可修饰性。从另一个角度来讲, 通过对有机分子与金刚石表面反应的研究, 还可以对金刚石表面晶态、电子状态及对反应活性的影响等进行理论上探讨, 从而对开发金刚石表面以及类似的惰性物质的表面反应过程具有指导意义。

3.2 生物分子的固定

在金刚石薄膜表面的定向化学修饰最具代表性的研究是在其表面实施生物分子的固定化^[31-34]。

众所周知, 近年来生物芯片的研究方兴未艾。它集生物技术、微电子技术、化学技术、激光技术甚至计算机软件技术开发于一体。尽管只经历了短短的十几年的时间, 却吸引了无数人的注意, 同时取得了迅速的进展。在传统的生物芯片中常用的基片为玻片、硅片、聚合物和金等, 这些传统材料在该领域的应用都有一些缺陷。如有机聚合物和玻片由于不导电因此无法检测电化学信号, 硅片虽然可以导电, 但是同时又遇到许多其他的问题, 如: 硅片能够在水中缓慢溶解, 导致其表面的生物分子的脱落等, 而金刚石薄膜材料可以克服以上的缺点。但是, 金刚石表面的化学惰性, 制作生物传感器及芯片的首要工作是必须将生物分子固定到其表面。

Wensha等人^[31]采用原位合成的方法, 通过光化学反应在金刚石薄膜表面直接引入DNA分子。如图8所示, 他们采用紫外光照射的方法直接将三氟乙酰基保护的氨基烯修饰到氢终端的金刚石薄膜的表面上, 然后去掉保护基团三氟乙酰基, 最后将一种硫代的DNA分子接到氨基上。实验结果表明, 经过光固定化的DNA分子利用核苷酸荧光标示可得到稳定的

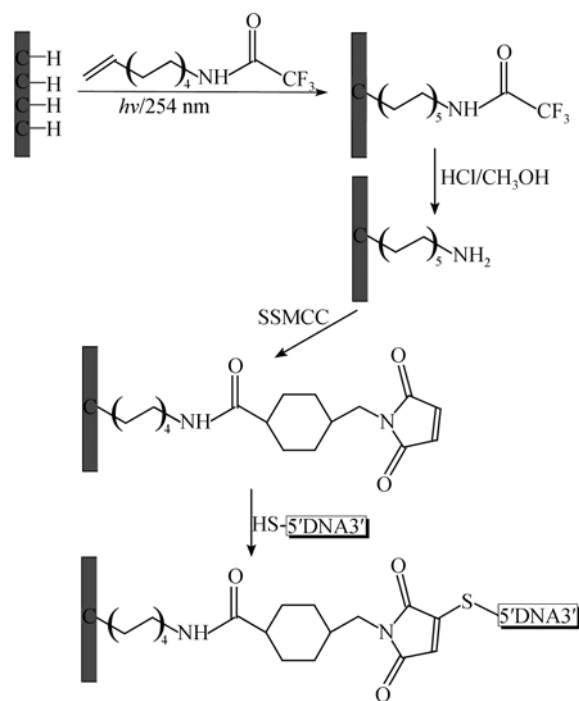


图 8 原位合成法制备 DNA 修饰的金刚石薄膜表面

重复性信号, 即: DNA 分子与金刚石薄膜表面之间具有极好的化学结合键。这项研究的重大意义在于, 它实现了通过光对金刚石薄膜表面的直接加工。

最近, Christian等^[33]还在金刚石表面上进行神经细胞的有序组装。他们使用微接触印刷方法首先把一种蛋白质按照一定的格式排列到金刚石的表面, 然后再将老鼠的脑皮层神经元细胞有序地培养到这些蛋白质分子上, 印记到金刚石薄膜的表面。从而完成了蛋白质在金刚石薄膜表面的组装。

目前, 有关在金刚石薄膜表面实施有机(生物)分子修饰的文献报道很多, 考虑到 CVD 法制备的金刚石薄膜表面微观结构的特点, 以上的各种方法在可重复性、规模化以及在其机理、制备方法或条件等方面都还存在极大的研究空间。要真正制备一种具有需要功能的高覆盖率的功能性金刚石表面以应用于各种制品的需要, 还需要走一段较长的道路。尽管如此, 由于生物芯片的研究与应用正处在迅速发展, 可以预计: 金刚石薄膜作为一种具有极好生物兼容性的新型基底材料将会在这个领域发挥越来越重要的作用。

4 金刚石表面的金属粒子及金属氧化物修饰

近年来, 金属纳米粒子, 尤其是贵金属纳米粒子

(如金、银、铂、钯等)的研究得到了广泛的关注. 这主要是因为这些金属纳米粒子无论从理论研究的角
度, 还是在制备纳米电子器件、催化反应、疾病诊断和治
疗、生物传感领域的应用都具有可能性和良好的实验
基础, 有着潜在的应用价值. 另外, 掺杂硼的复合多
晶金刚石薄膜, 作为新型碳素功能电极材料, 表现出
许多不可比拟的电化学特性. 如: 具有宽电化学势
窗、低背景电流及极好的电化学稳定性等^[35-37], 因此
得到了各国科学工作者们的广泛关注. 为克服金刚
石表面的电化学惰性, 对其进行修饰或是掺杂制备
具有电催化活性的金刚石电极, 无疑有着令人瞩目
的应用前景. 这方面的研究工作方兴未艾, 在金刚石
表面实施金属纳米粒子及金属氧化物的修饰研究有
一些报道. Montilla^[38], Wang^[39,40]等人分别制成了具
有良好催化活性的铂/金刚石复合电极, Gao等人^[41]对
金属粒子(比如Ag, Cu, Au, Pd)在金刚石表面的沉积
及表征进行了较系统的研究等.

4.1 铂粒子的修饰

铂(Pt)是 O_2 还原反应和甲醇氧化反应的极好的
催化剂, 因此把铂纳米粒子修饰到掺杂硼的金刚石
表面具有重要的意义, 目前的修饰方法有化学修饰
法^[37]、电化学修饰法^[38-40]和复合修饰法等^[39-43].

如图9所示, Montilla等人^[38]分别使用了热沉积
法和恒电位电沉积法将Pt纳米粒子修饰到金刚石电
极表面, 热沉积法(图9(a))是将Pt的前驱体溶液
(H_2PtCl_6 的浓度为0.2~3 mmol/L的异丙醇溶液)滴到
金刚石电极上, 在60℃时蒸发5 min, 然后在350℃
条件下加热1 h使前驱体热解从而使Pt粒子沉积到金
刚石表面.

电沉积法(图9(b))是将金刚石电极置于0.5 mol/L
 H_2SO_4 +2 mol/L H_2PtCl_6 溶液中使 Pt^{4+} 还原为Pt纳
米粒子而沉积到金刚石表面, 粒子的大小和分散度可
以通过调节沉积的电流密度和沉积时间来控制, 在
170℃和0.1 A/cm²下经过300 s沉积, 如果电流效率
按100%计算, 沉积量可达到75.8 mg/cm².

由这两种方法得到的修饰电极对甲醇的氧化都
表现了较好的催化活性, 但是这样直接修饰的电极
在多次电化学循环以后, 会有大量的修饰Pt脱落,
制约了电极的使用寿命.

Wang等人^[39]通过两次沉积将Pt纳米粒子修饰到
金刚石表面, 其过程如图10所示, 可分为: (1) 在基
体上连续地沉积金刚石薄膜; (2) Pt催化剂粒子在

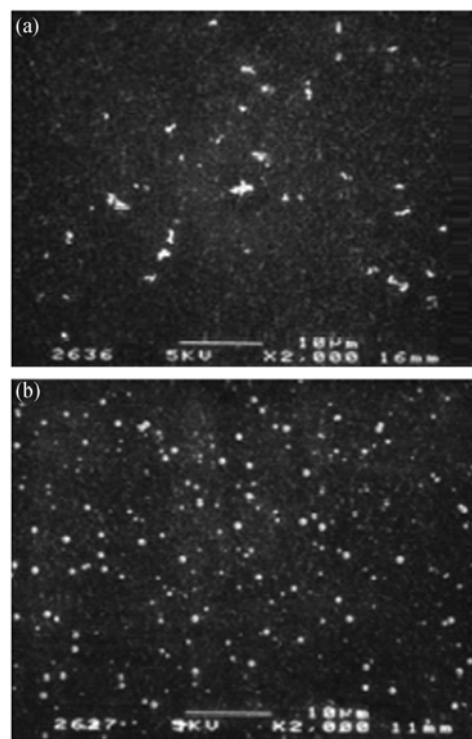


图9 制备的铂粒子修饰的金刚石表面的SEM结果
放大20000倍. (a) 热沉积法; (b) 恒电位法

金刚石表面电沉积; (3) 短时间再沉积金刚石, 把Pt
粒子固定在其表面. 这种方法制得的电极除了有极
好的抗腐蚀性外, 关键是把Pt粒子牢固地固定在了
金刚石表面上, 因而具有很好的稳定性, 实验证明在
170℃, 0.1 A/cm²的条件下, 在85%的 H_3PO_4 溶液中
极化2 h电极仍然很稳定. 这种方法的优点是制得的
电极稳定性好, 缺点是Pt粒子沉积条件的控制比较
困难, 金刚石二次沉积后, Pt粒子露出的面积不能保
证, 因此催化效率降低. 另外, 制备过程比较复杂,
制约了在实际中的应用.

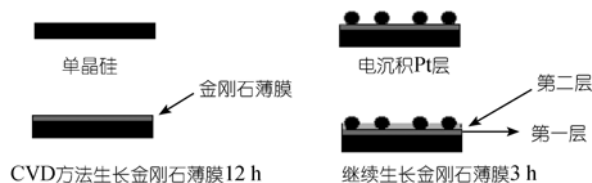


图10 铂/金刚石复合电极的制备过程

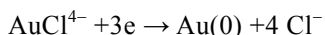
Pleskov等人^[42]还研究了在金刚石电极的制备过
程中直接掺杂Pt元素得到Pt修饰的电极, 由于Pt元素
是在电极生成过程中掺杂的, 因此稳定性很高, 同时
具有Pt的催化活性.

Honda 等人^[43]利用导电性纳米蜂窝状金刚石作为 Pt 纳米粒子催化剂的载体, Pt 粒子存在于纳米介孔内, 因而能够牢靠地修饰在电极表面上. 导电性纳米蜂窝状金刚石是通过不同孔径的阳极氧化铝膜进行氧等离子体刻蚀制得的, 这种纳米蜂窝的尺寸显示了很高的氢吸附和脱附特性以及对醇类较高的催化活性, 而且还可以通过控制纳米蜂窝的孔径尺寸来控制电极反应的选择性.

综上所述, 金刚石/Pt 复合电极不仅具有很好的催化活性, 而且具有极好的耐腐蚀性和稳定性, 因此将其应用于电化学能量转换装置(比如燃料电池)的研究已成为热点, 与其他电极材料相比已经取得了较好的效果, 但主要问题就是要进一步提高 Pt 的负载率, 以进一步提高催化效率, 这将为燃料电池的发展注入新的活力.

4.2 金刚石表面金粒子的修饰

由于一些金属具有特定的催化活性, 特别是一些纳米量级的金属, 对于他们的修饰研究也有一些报道. Zhang 等人^[44]把金刚石置于 2×10^5 mol/L 的 $\text{KAuCl}_4/0.5$ mol/L H_2SO_4 溶液中, 经过电极反应:



可将 Au 电沉积到金刚石表面, 制得 Au 修饰的金刚石薄膜电极. 由扫描电子显微镜得出沉积粒子的平均直径为 60 nm, 覆盖率可达 12%, 并且研究了这种电极在酸性溶液中对 O_2 还原反应的催化能力, 发现其催化效率是相同条件下 Au 电极的 20 倍. 使用同样的方法还可以把其他的金属粒子(Ag, Au, Pd, Cu)修饰到金刚石薄膜表面, 即把金刚石薄膜浸入到含有金属粒子络合物的酸性溶液中, 金属纳米粒子可以自发地沉积到它的表面, 并且具有很好的晶体结构. 由此制得的复合电极可用于燃料电池方面的研究. 另外, 通过金纳米粒子, 开发新型的纳米生物检测器件的研究预计会有很好的发展前景.

另外, Awada 等人^[45]将金刚石薄膜置于 1 mmol/L $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ 和 0.1 mol/L $\text{Na C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液(pH 4.5), 在 -1.0 V, 42 mA/cm² 条件下将 Hg 静电沉积到金刚石表面, 制得 Hg/金刚石复合电极, 并将此电极用于水污染物中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 等重金属离子的检测, 检测限可达 10^{-7} mol/L.

Battisti 等人^[46]将金属氧化物 RuO_2 和 ZrO_2 修饰到金刚石表面, 并对非均相催化反应(以氯气溢出的反应为代表)进行了研究, 发现即使是很低的氧化物覆

盖率, 氯气的溢出反应也可进行, 因此, 此复合电极在非均相催化领域具有很好的应用前景.

总之, 金刚石电极具有许多常规电极所不可比拟的特性. 但是, 作为电极的最大缺点是它的表面电催化活性低, 通过修饰的金刚石电极弥补了这一不足, 为金刚石电极的新应用开辟了道路. 目前较易实现的方法就是电位沉积法, 即把金刚石薄膜浸入到含有金属粒子络合物的酸性溶液中, 金属纳米粒子可自发地沉积到它的表面, 并且具有很好的晶体结构, 用这种方法还可以把很多金属粒子修饰到金刚石薄膜表面, 缺点是修饰的稳定性比较差, 常常不能满足实际应用的需要. 因此, 开发新的金刚石薄膜沉积或加工工艺, 提高各种金属和金属氧化物等的修饰率和接合强度, 是今后具有挑战性和实用性的课题.

5 结论与展望

金刚石薄膜是近年来材料科学领域兴起的一个前沿学科, 已成为当今科学界研究的一个热点, 其优良而广泛的应用性能是使其得以迅速发展的巨大推动力. 各种各样的金刚石薄膜探测器、传感器以及金刚石薄膜在真空微电子器件和声表面波器件(SAW)方面的应用、利用金刚石薄膜制备的金刚石薄膜发光管、金刚石薄膜场效应管、金刚石薄膜热敏电阻等, 在环境净化及检测领域金刚石薄膜电极也有很大的应用潜力, 例如: 金刚石薄膜电极用于废水处理具有不会产生二次污染的功能^[48], 同时, 由于金刚石薄膜电极的低背景电流的特性, 经过表面氧化修饰金刚石薄膜制得的传感器可用于环境污染物的微痕量检测^[47]等等.

但是, 在这众多的应用方面, CVD 金刚石薄膜也同时面临非常严峻的考验. 金刚石表面 sp^3 碳构造的高稳定性导致其表面可再造性能差, 无法满足制备各种功能性表面的需要. 因此, 要实现其应用并充分发挥它的优异性能, 必须解决金刚石表面的惰性问题. 综上所述, 对于金刚石表面化学修饰的最基本步骤是在其表面导入活性基团, 其中光化学激发的方法, 可以认为是目前能够高修饰的在金刚石薄膜表面引入活性反应基团的最好方法.

另外, 为了发挥金刚石薄膜极好的生物兼容这一特性, 在金刚石薄膜表面实施生物分子修饰是近年来的一个热门话题. Wensha 等人^[31]采用原位合成法, 通过光化学反应在金刚石表面直接引入 DNA 分

子,实现了直接在金刚石基底上的光加工,这对构建各种生物分子电子器件有着重要的意义,因此该成果一经报道,立刻引起了国际同行的关注。然而,目前该方法在应用方面还有许多问题亟待解决。例如:在制备生物分子排列上还不能达到需要的高密度,有序排列的可控性较差;同时,在可重复性及规模化等方面都还存在极大的研究空间。因此,要真正制备一种具有需要功能的、高覆盖率的功能性金刚石表面以应用于电子器件,还需要走一段较长的道路。另外,一些其他生物分子,如:蛋白质、抗体等在金刚石表面的固定的研究尚处于起步阶段,作为一种具有潜力的新兴领域已成为科技界关注的焦点,具有广阔的发展前景。

尽管如此,金刚石薄膜可以沉积在硅上,硅是芯片和其他微电子器件的原材料,这就为微电子器件和生物体系之间提供了一个化学稳定的生物传感器。金刚石薄膜非常稳定,当将生物分子连接到金刚石的表面,就可以检测其电化学响应信号。过去,科学家们试图开发出具有长期稳定性的生物传感器,但是一直没有成功。虽然硅已经用于计算机的芯片,但是已经证实氧化硅不是一个用于传感器的好材料。而生物修饰的金刚石薄膜具有显著的稳定性,能够承受DNA或基因材料的多次循环扫描^[31]。这种传感器在化学和电化学上都是非常稳定的,使用随意、方便,可用于战场上对生物武器的痕量检测,将它放置在公共场所,如机场、地铁、车站等人群密集的地方,它可以连续探测,发现危险的生物武器会发出警报。

对于金属粒子在金刚石表面的修饰,电沉积方法制得的电极稳定性不好,而其他方法程序复杂,因此限制了修饰电极在实际中的应用,所以还有待研究开发过程简单、反应条件温和、稳定性好、成本较低的修饰方法,以早实现金刚石修饰电极在工业中的应用。

另一方面,在金刚石薄膜表面实施金属纳米粒子的修饰将是今后研究的一个重要方向。随着近年来人们对纳米粒子特性认识的加深以及相关学科的发展,纳米技术的介入为金刚石薄膜最大限度地发挥作用提供了无穷的想象空间。诸如生物传感器、具有催化功能的金刚石薄膜电极等。

因此,随着对金刚石薄膜化学修饰路线和条件研究的进一步深入,逐步掌握其规律之后,预期将能够合理实现金刚石功能材料的工业化。这将为金

石薄膜材料提供广阔的发展前景,可望得到更多更优异的实用产品,以满足更高更广泛的需要。人们完全有理由相信,金刚石薄膜这一新型的功能材料将在21世纪材料科学的发展中发挥重要的作用。

致谢 本工作为国家重点基础研究发展规划(批准号:2001CB6106011)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Angus J C, Wang Y, Sunkara M. Metastable growth of diamond and diamond-like phases. *Annu Rev Mater Sci*, 1991, 21: 221~248
- 2 Yoder M N. Diamond and diamond-like films and coatings. New York: Plenum Press, 1991. 1~16
- 3 戴达煌, 周克崧, 等. 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 4~7
- 4 Strother T, Cai W, Zhao X, et al. Synthesis and characterization of DNA-modified silicon (111) surfaces. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 1205~1209[DOI]
- 5 Miller J B, Brown D W. Photochemical modification of diamond surfaces. *Langmuir*, 1996, 12: 5809~5817[DOI]
- 6 Williams O A, Whitefield M D, Jackman R B, et al. Formation of shallow acceptor states in the surface region of thin film diamond. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3460~3462[DOI]
- 7 Smentkowski V S, Jansch H, Henderson M A, et al. Deuterium atom interaction with diamond (100) studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Science*, 1995, 330: 207~226
- 8 Ando T, Gamo M N, Rawles R E, et al. Chemical modification of diamond surfaces using a chlorinated surface as an intermediate state. *Dia Relat Mater*, 1996, 5: 1136~1142[DOI]
- 9 Smentkowski V S, Yates J T. Fluorination of diamond surfaces by irradiation of perfluorinated alkyl iodides. *Science*, 1996, 271: 193~195
- 10 Miller J B, Brown D W. Amines and thiols on diamond surfaces. *Diamond Related Materials*, 1995, 4: 435~440[DOI]
- 11 Ohtami B, Kim Y, Yano T, et al. Surface functionalization of doped CVD diamond via covalent bond and XPS study on the formation of surface-bound quaternary pyridinium salt. *Chem Lett*, 1998: 953~954
- 12 Tsubota T, Ida S, Hirabayashi O, et al. Chemical modification of the diamond surface using diacyll peroxide as radical initiator and CN group-containing compounds for the introduction of the CN group. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4: 3881~3886[DOI]
- 13 Sarada B V, Rao T N, Tryk D A, et al. Electroanalytical application of conductive diamond electrodes. *New Dia Fron Carbon Tech*, 1999, 5: 365~376
- 14 Popa E, Notsu H, Miwa T, et al. Selective electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid at anodized diamond thin film electrodes. *Electrochem Solid-State Lett*, 1999, 2(1): 49~51[DOI]
- 15 Popa E, Kubota Y, Tryk D A, et al. Selective voltammetric and amperometric detection of uric acid with oxidized diamond film electrodes. *Anal Chem*, 2000, 72(7): 1724~1727[DOI]
- 16 Marselli B, Garcia G J, Michaud P A. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J Electrochem*

- Soc, 2003, 150(3): D79~D83[DOI]
- 17 Iniesta J, Michaud P A, Panizza M, et al. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 3573~3578[DOI]
- 18 Zhi J F, Wang H B, Nakashima T, et al. Electrochemical incineration of organic pollutants on boron-doped diamond electrode. Evidence for direct electrochemical oxidation pathway. *J Phys Chem*, 2003, 107: 13389~13395
- 19 只金芳, 田如海. 金刚石薄膜电化学. *化学进展*, 2005, 17(1): 55~63
- 20 Ida S, Tsubota T, Hirabayashi O, et al. Chemical reaction of hydrogenated diamond surface with peroxide radical initiators. *Dia Relat Mater*, 2003, 12: 601~605[DOI]
- 21 Ida S, Tsubota T, Tani S, et al. Chemical modification of the diamond surface using benzoyl peroxide and dicarboxylic acids. *Langmuir*, 2003, 19: 9693~9698[DOI]
- 22 Hamers R J, Hovis J S, Liu H, et al. Formation of ordered, anisotropic organic monolayers on the Si (001) surface. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 1489~1492[DOI]
- 23 Konecny R, Soren D J. Theoretical prediction of a facile diels-alder reaction on the Si(100)-2*1 surface. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 11098~11099[DOI]
- 24 Hovis J S, Coulter S K, Hamers R J. Cycloaddition chemistry at surface: reaction of alkenes with diamond (001)-2*1 surface. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 732~733[DOI]
- 25 Strother T, Knickerbocker T, Russell J N, et al. Photochemical functionalization of diamond films. *Langmuir*, 2002, 18: 968~971[DOI]
- 26 Krysinski P, Show Y, Scotter J, et al. Covalent adlayer growth on a diamond thin film surface. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 12726~12728[DOI]
- 27 Danesha R F, Douglas J D. Functionalization of diamond (100) by cycloaddition of butadiene: First principles theory. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 12334~12339[DOI]
- 28 Nakamura T, Suzuki M, Ishihara M, et al. Photochemical modification of diamond films: introduction of perfluorooctyl functional groups on their surface. *Langmuir*, 2004, 20: 5846~5849[DOI]
- 29 Tian R H, Rao T N, Zhi J F, et al. Construction of two-dimensional arrays gold nanoparticles monolayer onto boron-doped diamond electrode surfaces. *Chem Mater*, 2006, 18: 939~945[DOI]
- 30 Knickerbocker T, Strother T, Michael P, et al. DNA-modified diamond surfaces. *Langmuir*, 2003, 19: 1938~1942[DOI]
- 31 Wensha Y, Orlando A, James E B, et al. DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates. *Nature Materials*, 2002, 1: 253~257 [DOI]
- 32 Ushizawa K, Sato Y, Mitsumori T, et al. Covalent immobilization of DNA on diamond and its verification by diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Chem Phys Lett*, 2002, 351: 105~108[DOI]
- 33 Christian G S, Oliver A W, Richard B, et al. Ordered growth of neurons on diamond. *Biomaterials*, 2004, 25: 4073~4078[DOI]
- 34 Takashi K, Tanga M, Takai O, et al. DNA preservation using diamond chips. *Dia Relat Mater*, 2003, 12: 572~576[DOI]
- 35 D'Evelyn M P. *Hand Book of Industrial Diamond Films*. New York: Marcel Dekker, 1998. 89~146
- 36 Tenne R, Clement C L. Diamond electrodes. *Israel J Chem*, 1998, 38: 57~73
- 37 Martin H B, Argoitia A, Landau U, et al. Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: L133~L135
- 38 Montilla F, Morallon E, Duo I, et al. Platinum particles deposited on synthetic boron-doped diamond surfaces. Application to methanol oxidation. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 3891~3897[DOI]
- 39 Wang J, Swain G M. Fabrication and evaluation of platinum/diamond composite electrodes for electrocatalysis. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: E24~E32[DOI]
- 40 Enea O, Riedo B, Dietler G. AFM study of Pt clusters electrochemically deposited onto boron-doped diamond films. *Nano Lett*, 2002, 2 (3): 241~244[DOI]
- 41 Gao J S, Arunagiri T, Chen J J, et al. Preparation and characterization of metal nanoparticles on a diamond surface. *Chem Mater*, 2000, 12: 3495~3500[DOI]
- 42 Pleskov Y V, Evstefeeva Y E, Baranov A M. Threshold effect of admixtures of platinum on the electrochemical activity of amorphous diamond-like carbon thin films. *Dia Relat Mater*, 2002, 11: 1518~1522[DOI]
- 43 Honda K, Yoshimura M, Rao T N, et al. Electrochemical properties of Pt-modified nano-honeycomb diamond electrodes. *J Electroanal Chem*, 2001, 514: 35~50[DOI]
- 44 Zhang Y, Asahina S, Yoshihara S, et al. Oxygen reduction on Au nanoparticle deposited boron-doped diamond films. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 741~747[DOI]
- 45 Awadam, Strojek J W, Swain G M, et al. Electrodeposition of metal adlayers on boron-doped diamond thin-film electrodes. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 42~45
- 46 Battisti A D, Ferro S, Colle M D, et al. Electrocatalysis at conductive diamond modified by noble-metal oxides. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 1679~1682[DOI]
- 47 Gurbuz Y, Kang W P, Davodson J L. High temperature tolerant diamond-based microelectronic oxygen gas sensor. *Sensors and Actuators*, 1998, 13: 115~120

(2005-05-08 收稿, 2005-08-22 接受)