

CVD 法制备石墨烯中碳源材料的研究进展

徐春雷 朱凌岳

(东北石油大学化学化工学院,大庆 163318)

摘 要 大尺寸和晶体结构完整的单层和多层石墨烯的高效制备方法对其工业化生产和大范围应用具有重要意义。化学气相沉积法(CVD)是合成高质量石墨烯薄膜的最有前途的方法。综述了通过常规 CVD 法或改良 CVD 法,如等离子体增强 CVD 法(PE-CVD),制备单层或多层石墨烯所用的固体(S)、液体(L)和气体(G)碳源的先进研究活动和最新进展。

关键词 石墨烯,化学气相沉积法,碳源,固体废物

Research progress on carbon source used for preparing graphene with CVD method

Xu Chunlei Zhu Lingyue

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318)

Abstract The efficient preparation methods of single and multilayer graphene films with large size and complete crystal structure are of great significance for their industrial production and wide application. Chemical vapor deposition (CVD) is cited as the most promising method for the synthesis of high quality graphene films. Advanced research activities and latest development towards solid (S), liquid (L) and gaseous (G) carbon source used to synthesize monolayer or multilayer graphene by conventional CVD method and modified CVD method, such as plasma enhanced CVD method (PE-CVD), were reviewed.

Key words graphene, CVD, carbon source, solid waste

石墨烯是由二维(2D)结构纳米微晶组成的六角晶格或蜂窝状晶格的碳素薄片。石墨烯中的碳原子处于六角晶格的二维平面,通常被称为一个蜂巢晶格^[1]。它可以被包卷成富勒烯(0D)、卷成碳纳米管(1D)或堆叠成多层石墨(3D)^[2]。石墨烯的晶体结构赋予其各种优异的性能,如极其优秀的电荷迁移速率 $[25\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})]$ ^[3]、高表面积 $(2630\text{m}^2/\text{g})$ 、导热系数 $[5000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 、杨氏模量 (1.0TPa) 和高透光率 (97.7%) ^[4-5]。石墨烯可以取代现有许多材料,如取代 ITO 生产透明的柔性电极材料^[6-7]。石墨烯可以通过多种方法合成,包括机械剥离、化学合成、外延碳化硅(SiC)生长、化学气相沉积(CVD)和热解乙醇钠等^[8-9]。其中最具有前途的合成石墨烯的方法是 CVD 法,因为它可以大规模生产大尺寸的晶体结构完整的单层或多层石墨烯^[10]。CVD 法的重点在于利用温度和基底的催化作用使碳源分子发生分解进而合成石墨烯,且碳源分子来源于固体

(S)、液体(L)和气体(G)碳源^[11-13]。笔者以有关 3 种碳源的先进研究活动和最新进展为主线,叙述了通过 CVD 和改良 CVD 法,如等离子体增强 CVD 法(PE-CVD)、超高真空 CVD 法(UHV-CVD)、微波辅助 CVD 法(MPCVD)、射频等离子体增强 CVD 法(RFPE-CVD)和电感耦合等离子 CVD 法(ICP-CVD)等,制备高质量石墨烯薄膜的相关研究进展,并对其发展方向作出分析和展望。

1 固态碳源

1.1 环芳烃类碳源

CVD 法常规上只能使用气体作为碳源,但以樟脑作为固体碳源,通过 CVD 法制备石墨烯的成功,打破了这一技术瓶颈^[14]。在 S 碳源中,环芳烃(PAH)类因需要的工艺温度 $(400\sim 600^\circ\text{C})$ 较低而被广泛使用。较低的工艺温度起因于 PAH 和铜之间的相互作用可以有效地降低 PAH 在铜基底表面

基金项目:国家自然科学基金资助(项目号 21376049);东北石油大学研究生创新项目(YJSCX2016-017NEPU)

作者简介:徐春雷(1991-),男,硕士研究生,研究方向为石墨烯复合材料。

上脱氢和成核的活化能^[15-16]。Lee 等^[17]以 PAH 为固体碳源,通过 CVD 法在铜基底上合成了缺陷密度极低的石墨烯。提出在 PAH 碳源中添加少量的脂肪族碳源可以显著降低石墨烯缺陷密度,且缺陷可归因于 PHA 分子的无序排列和几何尺寸的限制。该方法很好的解决了 PAH 基石墨烯具有大量缺陷的问题。

除 PAH 碳源外,Gan 等^[18]以六氯苯(HCB)为 S 碳源,采用优化后的 CVD 法在铜箔上制备了单层石墨烯。石墨烯层可以在低温 $\sim 360^{\circ}\text{C}$ 下生长,归因于铜箔既作为生长基底,又能作为催化剂显著提高 HCB 的脱氯比率。虽然此方法的工艺温度更低,但获取 HCB 的难度要远大于 PAH,使得此方法无法广泛应用。

1.2 含碳固体废物碳源

S 碳源中最引人注意的一类是含碳固体废物。Xu 等^[19]证实了通过常压 CVD 法,在铜箔上使用聚苯乙烯作为碳源可在短时间(3min)内制备大面积单层石墨烯薄膜(97.5%覆盖)。Sharma 等^[20]则使用含有聚乙烯和聚苯乙烯基聚合物的固体废塑料作为碳源,同时控制聚合物碳源的注射速率和废塑料热解率,合成了六角形和圆形的单晶和双层石墨烯。Ruan 等^[21]的研究表明,食物、昆虫和废物都可以作为 S 碳源前体合成单层石墨烯。此外,大气中的 CO_2 废气可通过电解熔融碳酸盐的方法转化为低质的碳纳米管,在经过球磨即可获得石墨烯纳米粉体^[22-23]。Lee 等^[23]以石墨烯纳米粉体为碳源,通过 PE-CVD 法制备了面积 $>100\text{nm}^2$ 的高质量单层石墨烯薄膜。除了以上 S 碳源外,晕苯($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$)和多环芳烃都可以作为碳源合成 D 峰十分薄弱或基本消失的高品质石墨烯^[24-25]。将废物及其他含碳物质转化为碳源,指出了石墨烯合成、固体废物处理和 CO_2 利用的新研究方向。

2 气态碳源

甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、乙炔(C_2H_2)是最早被研究的烃类气体碳源^[26]。

2.1 甲烷碳源

Arco 等^[27]、Chen 等^[28]和 Li 等^[29]都证实了以 CH_4 为碳源可以合成晶体结构完整的单层石墨烯。在前三者的基础上,Kim 等^[30]在铜箔上以 CH_4 为碳源且无氢气流,使用 PE-CVD 法成功制备了单层石墨烯薄膜。提出 CH_4 分解产生的含氢气体组分可作为氢气源促进单层石墨烯的生成,且 PE-CVD

装置的功率可能影响 CH_4 分解气体中含氢气体组分的含量。但是,氢气会蚀刻石墨烯,所以保持 CH_4/H_2 的比例十分重要,但这种平衡只有在低压下才容易达到,而且 CH_4 分解产生足够的含氢组分需要较高的温度 $\sim 830^{\circ}\text{C}$ ^[31]。相反,Chan 等^[32]通过 PE-CVD 法在铜箔上和 Qi 等^[33]通过 RFPE-CVD 法在镍膜(沉积在 SiO 表面)上,使用 CH_4 碳源且添加氢气流,在低温 $\sim 600^{\circ}\text{C}$ 和 $\sim 650^{\circ}\text{C}$ 下合成高质量的单层石墨烯薄膜。

CVD 法分为冷壁 CVD 法和热壁 CVD 法,以上已经提到的皆为热壁 CVD 法。Das 等^[34]以 CH_4 为碳源,采用冷壁 CVD 法合成了不规则或锯齿状凸六边形和规则的正六边形的高质量单层石墨烯。提出改变生长周期和 CH_4/H_2 的比例可以调控石墨烯的成核密度和平均粒径。此法为 CVD 法合成石墨烯提出了一个新的研究方向。

2.2 乙烯和乙炔碳源

C_2H_4 是另一种被广泛使用的烃类气体碳源。Cazzanelli 等^[35]在铂基板上使用 UHV-CVD 法以 C_2H_4 为碳源合成了单层石墨烯。此工艺的合成温度 $\sim 875^{\circ}\text{C}$,明显高于石墨烯的相稳定温度 $\sim 650^{\circ}\text{C}$ 。超过相稳定温度石墨烯开始解体,因此高温不利于高质量石墨烯的制备,但是低于 500°C 表面积碳会阻止石墨烯的形成^[36]。Sagar 等^[37]以 C_2H_4 为碳源,在铜和镍基底上都合成了高质量的石墨烯。说明 C_2H_4 碳源对各种金属基底的适应性较强,为使用廉价金属基底制备石墨烯提供了可能。

除了 CH_4 和 C_2H_4 之外,Mueller 等^[38]以 C_2H_2 为碳源,通过 UHV-CVD 法实现了单层石墨烯薄膜在铜箔上的生长,并且质量优于低压或常压 CVD 法。但是在真空且高温($\sim 900^{\circ}\text{C}$)的环境中,铜的升华现象影响了石墨烯的质量。为此,Yun 等^[39]通过 ICP-CVD 法,在低温(600°C)下,使用 C_2H_2 碳源在镍铜合金基底上合成了完全有序的单层石墨烯薄膜,避免了铜的升华。对于 C_2H_2 碳源,镍铜合金基底所需要的工艺温度(600°C)要低于纯铜基底(900°C),表明使用镍铜合金作为低温生产单层石墨烯的基底和催化剂应是更加经济的。

3 液态碳源

3.1 苯、甲醇和乙醇等碳源

液态碳源比气态碳源使用起来更安全,如苯(C_6H_6)、甲醇(CH_3OH)和乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)^[40-44]。其中, C_6H_6 是一种在极低工艺温度($<300^{\circ}\text{C}$)下就

会热解的碳源^[40]。Kidambi等^[41]以 C_6H_6 为碳源,在多晶铜箔上合成了高质量的石墨烯。提出 CH_4 碳源的工艺温度为 $1000^\circ C$,这时铜箔的升华会影响石墨烯的质量,而 C_6H_6 碳源的工艺温度为 $100\sim 150^\circ C$,铜则不会升华,说明基底微观结构的演变会明显影响石墨烯的质量。而且,任何形式的碳源都不会影响单层石墨烯的形成,但是高化学势的碳源则会提高石墨烯尺寸和形状等的不均性和影响单层或双层石墨烯的成核过程。此外,Gadipelli等^[42]和Guermoune等^[43]使用 C_6H_6 、 CH_3OH 和异丙醇碳源在铜箔上成功生长出高质量的石墨烯,并且提出这些液体碳源分解会产生 H_2 、 CO 和 CH_4 ,可以避免使用大量的 H_2 和 CH_4 ,且可抑制无定形碳的生长。在一个相似的实验中,Lisi等^[44]发现, CH_3CH_2OH 碳源可以提高石墨烯的生长速率,且实验结果显示,在20s内单层石墨烯薄膜就可覆盖住整个铜基底的表面。

3.2 正己烷等碳源

除以上碳源之外,Srivastava等^[45]使用正己烷($n-C_6H_{14}$)碳源,制备单层和双层混合的大尺寸、均匀和连续的石墨烯薄膜的方法引起了研究人员重点关注。因为含有不同杂原子的石墨烯具有不同的性质,如N原子可以通过使用 CH_4/NH_3 碳源被引入到石墨烯中,进而制备光伏响应的N-石墨烯薄膜^[46]。然而,含氮和含硼等杂原子的气态碳源的价格较高,而含有杂原子的液态有机碳源(吡啶、三乙基硼)的价格就更低一些。因此,该研究意味着可以使用含有杂原子,且与 $n-C_6H_{14}$ 或 C_6H_6 结构相似的有机液体作为碳源,进而大规模地制备功能化石墨烯。

4 结语

综述的多种碳源和相应的CVD法都能够合成晶体结构极好的单层或双层石墨烯,并且改良CVD法所需要的工艺温度更低、效率更高。将食物、昆虫、废物和 CO_2 作为合成石墨烯的碳源,提供了一个处理废弃物和利用 CO_2 的新途径。低成本的各种含有杂原子的液态碳源可被用于大规模地合成功能化石墨烯。然而,更多的研究应该集中于提高现有CVD法的可操控性、可扩展性、成本效益和工业化应用的可行性,以及尺寸、面积和层数可控的石墨烯制备方法的研发。

参考文献

[1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nat Ma-

ter, 2007, 6(3): 183-191.

- [2] Allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb carbon: a review of graphene[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(1): 132-45.
- [3] Orlita M, Faugeras C, Plochocka P, et al. Approaching the dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene[J]. Physical Review Letters, 2008, 101(26): 973-980.
- [4] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [5] Lin Y, Li X, Xie D, et al. Graphene/semiconductor heterojunction solar cells with modulated antireflection and graphene work function[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 6(1): 108-115.
- [6] Moraes F C, Freitas R G, Pereira R, et al. Coupled electronic and morphologic changes in graphene oxide upon electrochemical reduction[J]. Carbon, 2015, 91: 11-19.
- [7] Randviir E P, Brownson D A C, Banks C E. A decade of graphene research: production, applications and outlook[J]. Materials Today, 2014, 17(9): 426-432.
- [8] Singh B R, Shoen M, Khan W, et al. Synthesis of graphene/zirconium oxide nanocomposite photocatalyst for the removal of rhodamine B dye from aqueous environment[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 651: 598-607.
- [9] Malhat E A, Zainud-Deen S H. Equivalent circuit with frequency-independent lumped elements for plasmonic graphene patch antenna using particle swarm optimization technique [J]. Wireless Personal Communications, 2015, 85(4): 1851-1867.
- [10] Liu J, Hei L F, Song J H, et al. High-rate homoepitaxial growth of CVD single crystal diamond by dc arc plasma jet at blow-down (open cycle) mode[J]. Diamond & Related Materials, 2014, 46(24): 42-51.
- [11] Wei G, Han N, Chao Y, et al. A ternary alloy substrate to synthesize monolayer graphene with liquid carbon precursor[J]. Acs Nano, 2017, 11(2): 1371-1379.
- [12] Li Z, Wu P, Wang C, et al. Low-temperature growth of graphene by chemical vapor deposition using solid and liquid carbon sources[J]. ACS Nano, 2011, 5(4): 3385-3390.
- [13] Levchenko I, Han Z J, Kumar S, et al. Large arrays and networks of carbon nanotubes; morphology control by process parameters [M]//Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites. InTech, 2013.
- [14] Somani P R, Somani S P, Umeno M. Planer nano-graphenes from camphor by CVD[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 430(1): 56-59.
- [15] Choi J H, Li Z, Cui P, et al. Drastic reduction in the growth temperature of graphene on copper via enhanced London dispersion force[R]. APS, 2013.
- [16] Zhang J, Li J, Wang Z, et al. Low-temperature growth of large-area heteroatom-doped graphene film[J]. Chemistry of

- Materials, 2014, 26(7): 2460-2466.
- [17] Lee E, Lee H C, Jo S B, et al. Heterogeneous solid carbon source-assisted growth of high-quality graphene via CVD at low temperatures[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 26(4): 562-568.
- [18] Gan Xiaochu, Zhou Haibo, Zhu Bangjing, et al. A simple method to synthesize graphene at 633K by dechlorination of hexachlorobenzene on Cu foils[J]. Carbon, 2012, 50: 306-310.
- [19] Xu J, Fu C, Sun H, et al. Large-area, high-quality monolayer graphene from polystyrene at atmospheric pressure[J]. Nanotechnology, 2017, 28(15): 155605.
- [20] Sharma S, Kalita G, Hirano R, et al. Synthesis of graphene crystals from solid waste plastic by chemical vapor deposition [J]. Carbon, 2014, 72(72): 66-73.
- [21] Ruan G, Sun Z, Peng Z, et al. Growth of graphene from food, insects, and waste[J]. ACS Nano, 2011, 5(9): 7601-7607.
- [22] Wu H, Li Z, Ji D, et al. One-pot synthesis of nanostructured carbon materials from carbon dioxide via electrolysis in molten carbonate salts[J]. Carbon, 2016, 106: 208-217.
- [23] Lee J K, Lee S, Kim Y I, et al. The seeded growth of graphene [J]. Scientific Reports, 2014, 4(2): 5682-5686.
- [24] Sun H, Xu J, Wang C, et al. Synthesis of large-area monolayer and bilayer graphene using solid coronene by chemical vapor deposition[J]. Carbon, 2016, 108: 356-362.
- [25] Wu M, Ma B, Pan T, et al. Silver-nanoparticle-colored cotton fabrics with tunable colors and durable antibacterial and self-healing superhydrophobic properties[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(4): 569-576.
- [26] Guermoune A, Chari T, Popescu F, et al. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors[J]. Carbon, 2011, 49(13): 4204-4210.
- [27] Arco L G D, Zhang Y, Kumar A, et al. Synthesis, transfer, and devices of single- and few-layer graphene by chemical vapor deposition[J]. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2009, 8(2): 135-138.
- [28] Chen Z, Ren W, Liu B, et al. Bulk growth of mono-to few-layer graphene on nickel particles by chemical vapor deposition from methane[J]. Carbon, 2010, 48(12): 3543-3550.
- [29] Li X, Magnuson C W, Venugopal A, et al. Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process[J]. Nano Letters, 2010, 10(11): 4328.
- [30] Kim Y S, Lee J H, Kim Y D, et al. Methane as an effective hydrogen source for single-layer graphene synthesis on Cu foil by plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. Nanoscale, 2012, 5(3): 1221-1226.
- [31] Kidambi P R, Ducati C, Dlubak B, et al. The parameter space of graphene CVD on polycrystalline Cu[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(42): 22492-22501.
- [32] Chan S H, Chen S H, Lin W T, et al. Low-temperature synthesis of graphene on Cu using plasma-assisted thermal chemical vapor deposition[J]. Nanoscale Research Letters, 2013, 8(1): 285-290.
- [33] Qi J L, Zhang L X, Cao J, et al. Synthesis of graphene on a Ni film by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. Science Bulletin, 2012, 57(23): 3040-3044.
- [34] Das S, Drucker J. Nucleation and growth of single layer graphene on electrodeposited Cu by cold wall CVD[J]. Nanotechnology, 2017, 28(10): 105601-105611.
- [35] Cazzanelli E, Caruso T, Castriota M, et al. Spectroscopic characterization of graphene films grown on Pt(111) surface by chemical vapor deposition of ethylene [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2013, 44(10): 1393-1397.
- [36] Cheng Q, Tang J, Ma J, et al. Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2011, 13(39): 17615-17624.
- [37] Sagar R R, Zhang X, Xiong C. Growth of graphene on copper and nickel foils via chemical vapour deposition using ethylene [J]. Materials Research Innovations, 2015, 18(S4): 706-710.
- [38] Mueller N S, Morfa A J, Abou-Ras D, et al. Growing graphene on polycrystalline copper foils by ultra-high vacuum chemical vapor deposition[J]. Carbon, 2014, 78(18): 347-355.
- [39] Yun S W, Seo D H, Yeon D H, et al. Low temperature growth of complete monolayer graphene films on Ni-doped copper and gold catalysts by a self-limiting surface reaction[J]. Carbon, 2013, 64(11): 315-323.
- [40] Li Z, Wu P, Wang C, et al. Low-temperature growth of graphene by chemical vapor deposition using solid and liquid carbon sources[J]. ACS Nano, 2011, 5(4): 3385-3390.
- [41] Kidambi P R, Ducati C, Dlubak B, et al. The parameter space of graphene CVD on polycrystalline Cu[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(42): 22492-22501.
- [42] Gadipelli S, Calizo I, Ford J, et al. A highly practical route for large-area, single layer graphene from liquid carbon sources such as benzene and methanol[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(40): 16057-16065.
- [43] Guermoune A, Chari T, Popescu F, et al. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors[J]. Carbon, 2011, 49(13): 4204-4210.
- [44] Lisi N, Buonocore F, Dikonimos T, et al. Rapid and highly efficient growth of graphene on copper by chemical vapor deposition of ethanol[J]. Thin Solid Films, 2014, 571: 139-144.
- [45] Srivastava A, Galande C, Ci L, et al. Novel liquid precursor-based facile synthesis of large-area continuous, single, and few-layer graphene films[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(11): 3457-3461.
- [46] Wang W, Li T, Wang Y. Photovoltaic response of N-doped graphene-based photodetector[A]. NEMS 2012: 7th IEEE international conference on nano/micro engineered and molecular systems[C]. IEEE, 2012: 23-26.

收稿日期: 2017-05-03

修稿日期: 2017-06-14