

原位石墨烯包覆金属复合颗粒的制备与表征

韩银龙¹ 孙文波¹ 田响宇¹ 鲁逸林² 韦国科¹ 常彦春¹

(1.中国航空制造技术研究院材料应用研究部,北京 100024;

2.堀场(中国)贸易有限公司科学仪器事业部,北京 100080)

摘要 分别采用普通化学气相沉积(CVD)和等离子体增强化学气相沉积(PECVD)在镍粉体颗粒上生长石墨烯的方法,制备出原位石墨烯包覆镍复合颗粒。采用扫描电子显微镜、能谱仪及拉曼光谱仪对两种方法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒表面石墨烯的形态、分布、结晶质量等特征进行较为系统的测试表征。结果表明,普通 CVD 法制备的石墨烯沿镍颗粒表面面内生长,较为均匀地包覆着镍颗粒,具有较多褶皱,且石墨烯结晶质量高,缺陷少; PECVD 法制备的镍颗粒表面的石墨烯片径较小,呈散乱分布,结晶质量不高,含有缺陷较多。

关键词 石墨烯,化学气相沉积,石墨烯包覆金属颗粒

Preparation and characterization of in-situ graphene coated metal particle

Han Yinlong¹ Sun Wenbo¹ Tian Xiangyu¹ Lu Yilin² Wei Guoke¹ Chang Yanchun¹

(1.Department of Materials Research,AVIC Manufacturing Technology Institute,Beijing 100024;

2.Horiba Scientific,Horiba(China) Trading Co.,Ltd.,Beijing 100080)

Abstract In-situ graphene coated nickel particles were prepared by growing graphene on nickel powder particles through thermal chemical vapor deposition and plasma-enhanced chemical vapor deposition. The morphology, distribution, crystallization quality characteristics of graphene on the nickel particle were examined systematically by using scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer and raman spectrometer. The results showed that the graphene prepared by thermal CVD grew along the surface of nickel particles, and coating the surface uniformly. The particles had many wrinkles, high crystallinity and fewer defects. The graphene prepared by PECVD was scattered on the surface of nickel particles with low crystallinity and many defects.

Key words graphene, chemical vapor deposition, graphene coated metal particle

石墨烯是单层碳原子由 sp^2 杂化连接而成的最薄的二维原子晶体材料,自 2004 年被发现以来就备受关注^[1],成为活跃在基础科研和工业应用领域的热点材料^[2-3]。因独特的原子与电子结构,石墨烯具有诸多优异性能,比如高导热率、超强的力学性能以及优异的导电性等,使得石墨烯作为增强相或组料构筑性能独特的石墨烯复合材料而大受欢迎^[4-8]。石墨烯比较常见的应用是作为功能填料增强现有材料,制备出性能更加优异的石墨烯复合材料^[9-11]。相当一部分石墨烯复合材料是由石墨烯粉体与基体粉体(单体)组成的复合粉体作为前驱体,经由一定的后续工艺制得^[12]。因此,石墨烯复合粉体对后续制备的石墨烯增强复合材料的性能具有关

键影响。

目前石墨烯复合粉体通常是由石墨烯粉体与其他材料粉体经非原位的机械混合方法制备^[12-14]。此种非原位方法制备的石墨烯复合粉体中石墨烯与基体粉体颗粒界面结合弱,石墨烯极易脱落并团聚,导致石墨烯增强相在基体中分散不均匀,影响后续复合材料性能。为了增加非原位复合的石墨烯复合粉体的界面结合力,往往需要借助表面修饰剂^[13],但这会在界面处引入杂质相。如果在基体粉体颗粒上直接原位生长石墨烯,则不需要添加额外的表面修饰剂;同时,因石墨烯是原位生长在基体粉体上,石墨烯与基体粉体颗粒具有较好的原位结合,结合力较强,不易脱落,能够保证石墨烯与基体粉体分散均

基金项目:北京市优秀人才培养资助青年骨干个人资助项目(2016000052580G25);航空科学基金资助项目(2016ZF25024);预研领域基金资助项目(6140922020116HK5500);国家自然科学基金青年基金资助项目(51701199)

作者简介:韩银龙(1988-),男,博士,主要研究方向为石墨烯复合材料应用研究。

匀,这有益于提高后续制备的石墨烯增强复合材料的性能。此外,因原位石墨烯复合粉体中石墨烯与颗粒基体形成了非常紧密的分子级或原子级结合,相当于形成了石墨烯与基体颗粒的异质结,这样整个复合颗粒的电子结构会发生改变,从而使石墨烯复合粉体颗粒具有更加优异、奇特的性能。因此,原位石墨烯复合粉体会表现出更加多样的功能特性。

然而,当前原位石墨烯复合粉体研究方面相关的公开报道较少。本研究采用热化学气相沉积(CVD)及等离子体化学气相沉积(PECVD)方法成功地在金属镍粉体颗粒上原位生长了石墨烯,制备出了原位石墨烯包覆镍复合颗粒。通过扫描电子显微镜(SEM)、能谱(EDS)、拉曼光谱(Raman)等表征手段,研究了金属镍粉体颗粒上石墨烯的形态、结晶质量等特征。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:气雾化镍粉(纯度为99.99%),北京中金研新材料科技有限公司;高纯氢气(纯度为99.999%),北京华宇辰气体有限公司;高纯甲烷(纯度为99.999%),北京华宇辰气体有限公司。

仪器:普通CVD炉子(BTF-1200C-II-SL-CVD),安徽贝意克设备技术有限公司;PECVD炉子(BTF-1200C-R-PECVD),安徽贝意克设备技术有限公司。

1.2 原位石墨烯包覆镍复合颗粒的制备

1.2.1 普通CVD法

首先称取一定质量的镍粉末,平铺在石英舟上,放入普通CVD的水平炉石英管中间位置;对石英管式炉抽真空,至真空度为1Pa左右时,通入100sccm的氢气,同时开始升温,经30min后升温至1000℃;在1000℃下,氢气流量保持在100sccm,保温30min;之后再通入10sccm的甲烷,进行石墨烯生长;10min后生长结束,停止通甲烷,氢气流量仍保持在100sccm,将石英舟快速移出加热区进行降温;待温度降至室温后即可取出石英舟,获得普通CVD法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒样品。

1.2.2 PECVD法

首先称取一定质量的镍粉末放入回转式PECVD石英炉中间位置,对炉体抽真空;至真空度为1Pa左右时,开始加热,同时开启炉体旋转(转速为20r/min),并通入60sccm氢气;升温至生长温度

(600~800℃)后,开启等离子体,功率约100W,将金属镍粉末在氢气等离子体下还原20min,将粉末表面的氧化层去除;之后通入一定量的氢气(50sccm)及甲烷(10sccm),等离子体功率维持在100W,开始石墨烯原位生长;60min后,生长结束,关掉等离子体电源,继续通入氢气,降温,至室温后将制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒取出。

1.3 原位石墨烯包覆镍复合颗粒测试表征

原位石墨烯包覆镍复合颗粒的形貌由扫描电子显微镜表征,复合颗粒表面元素含量由能谱仪测试表征,使用设备为德国ZEISS公司高分辨率的场发射扫描电子显微镜(型号SUPRA 55),配备英国OXFORD的能谱仪(型号X-Max^N);镍颗粒表面石墨烯的结晶质量、缺陷程度及石墨烯厚度由拉曼(Raman)光谱测试表征,拉曼光谱激光波长为532nm,设备厂家为Horiba Jobin Yvon(HJY),型号为LabRAM。

2 结果与讨论

2.1 普通CVD法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒特性表征

2.1.1 SEM和EDS分析

图1为未处理过的镍颗粒SEM图,从图1(a)中可以看出纯镍颗粒粒径在45μm以下,形状主要为准球形;图1(b)中可以看出纯镍颗粒为多晶颗粒,颗粒表面有许多起伏和台阶。

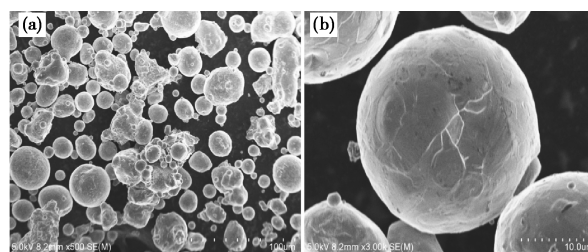


图1 低倍数(a)及高倍数(b)放大的未经处理的镍颗粒SEM图

图2(a)为经高温处理过未包覆石墨烯的纯镍颗粒SEM图,可见其表面光滑,出现许多螺旋状台阶。图2(b)为普通CVD法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒的SEM图,由图可见,石墨烯包覆过的镍颗粒表面呈现出类似龟裂状外观,这与在镍箔上生长石墨烯后的外观类似^[15-16]。据文献[15]报道,这些类似龟裂状的条纹是石墨烯的褶皱,是在降温过程中由于镍衬底与石墨烯的热胀系数不一致所导

致。此外,由 EDS 数据也能从侧面说明石墨烯的存在。如图 3 所示,未处理和高温处理之后没有石墨烯包覆的镍颗粒表面 C 的含量在 5%(wt,质量分数,下同)左右,原子数含量在 21%左右;而普通 CVD 法原位石墨烯包覆镍复合颗粒表面的 C 含量在 30%左右,原子数含量在 67%左右。通过 EDS 数据对比,发现原位石墨烯包覆镍复合颗粒表面的 C 含量有急剧升高。未处理的镍表面有 O 元素的存在,而高温 H_2 热处理之后的镍颗粒表面未检测出 O 元素,说明高温 H_2 热处理能很好地还原镍颗粒表面的氧化层。

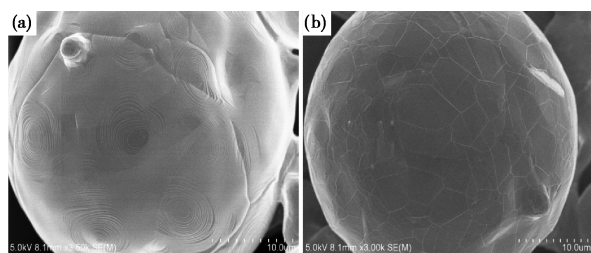


图 2 未包覆石墨烯的镍颗粒(a)及普通 CVD 法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒(b)SEM 图

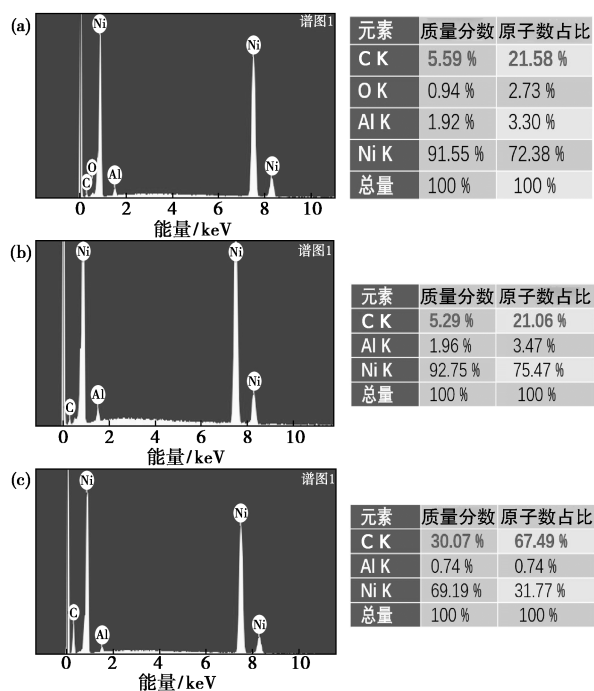


图 3 未经处理过的镍颗粒(a)、经高温处理未包覆石墨烯的镍颗粒(b)、普通 CVD 法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒(c)的 EDS 谱图及其表面元素占比

2.1.2 拉曼光谱分析

拉曼光谱被广泛应用于石墨烯的结晶质量、缺陷程度及厚度等特征表征^[17-19]。通过拉曼光谱可以确定,普通 CVD 法确实在镍颗粒上包覆上了石墨

烯。图 4 为普通 CVD 法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒的拉曼光谱图,由图可以清晰地看到石墨烯的 G 峰、2D 峰及 G^* 峰,说明普通 CVD 法的确在金属镍颗粒上包覆上了石墨烯;拉曼光谱中几乎不存在 D 峰,说明普通 CVD 法在镍颗粒上包覆的石墨烯的结晶质量较高,缺陷很少。从图 4(a)中可以看出,2D 峰很尖锐,强度高于 G 峰;且 2D 峰峰型左右对称,半高宽约为 31;说明此金属镍颗粒上包覆的为单或双层石墨烯^[20]。图 4(b)的 2D 峰强度弱于 G 峰,但峰型仍左右对称,且半高宽约为 66,说明是大于 2 层小于 10 层的多层石墨烯^[20]。图 4(c)中的 G 峰高于 2D 峰,并且 2D 峰不对称,在低波数方向拓宽,说明对应的石墨烯片层较厚,应该在 10 层以上^[20]。镍颗粒上的石墨烯厚度变化多样与已广泛报道的镍箔上石墨烯厚度难以控制的现象一致^[21-24]。

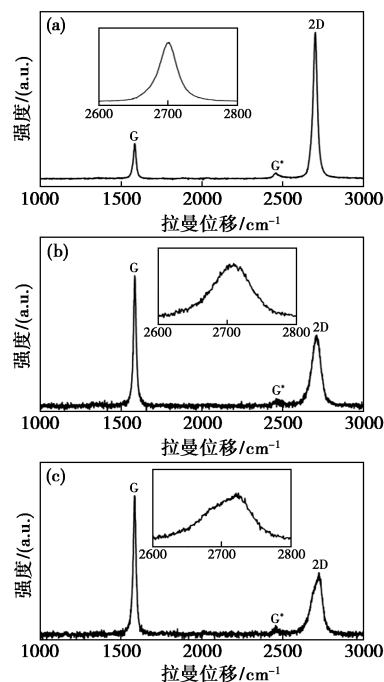


图 4 普通 CVD 法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒的拉曼光谱图

[(a)镍颗粒表面包覆的为单或双层石墨烯时的拉曼光谱图,插图为 2D 峰的放大图;(b)镍颗粒表面包覆的为多层石墨烯(3~10 原子层)时的拉曼光谱图,插图为 2D 峰的放大图;(c)镍颗粒表面包覆的为较厚的石墨烯(多于 10 原子层)时的拉曼光谱图,插图为 2D 峰的放大图]

为了进一步表征清楚普通 CVD 法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒上褶皱处石墨烯的特性,做了垂直跨越褶皱的微区拉曼光谱的线扫描,扫描采样路径见图 5(a)。结果表明,沿着图 5(a)所示的路

径,褶皱两侧石墨烯的拉曼光谱与褶皱之上的拉曼光谱具有显著不同。如图 5(b)所示,从拉曼光谱整体来看,没有明显的 D 峰,再次说明普通 CVD 在镍颗粒上生长的石墨烯质量很高,缺陷较少;2D 峰对称,且强度比 G 峰低,说明此区域为多层石墨烯。对线扫描的拉曼光谱以各自 G 峰强度为基准分别做归一化处理,发现褶皱上的拉曼光谱 2D 峰最强,左右两侧 2D 峰强度较低。具体如图 5(b)所示,为归一化处理后褶皱上(拉曼光谱线扫描轨迹中间位置)及左右两侧典型的拉曼光谱。此外,褶皱上拉曼光谱 2D 峰的半高宽也较左右两侧的偏低[图 5(c)],褶皱上拉曼光谱的 2D 峰强度与 G 峰的强度之比(I_{2D}/I_G)也比左右两侧高[图 5(d)]。根据大量公开的石墨烯拉曼光谱的研究报道可知,2D 峰越窄, I_{2D}/I_G 比值越大,石墨烯层数越少^[20]。因此,拉曼光谱线扫描结果表明,褶皱上的石墨烯比褶皱两侧表现出层数更薄的特性,即褶皱上的石墨烯褶皱比褶皱左右两侧石墨烯层间距更大。

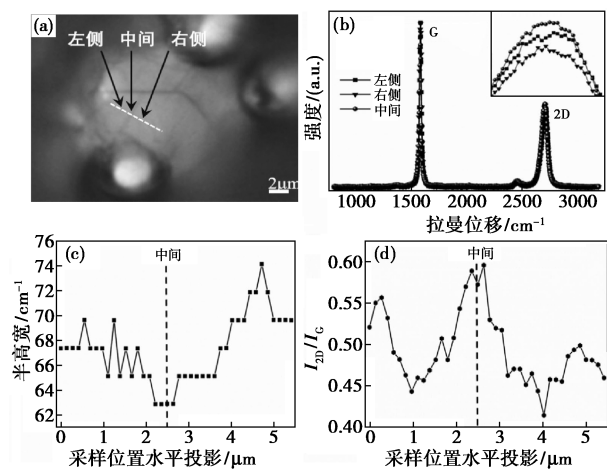


图 5 普通 CVD 法原位石墨烯包覆镍复合颗粒表面褶皱周围石墨烯的拉曼光谱图

[(a) 原位石墨烯包覆镍复合颗粒光学显微照片,图中虚线为微区拉曼线扫描采样轨迹; (b) 为沿图(a)虚线所示的采样轨迹,褶皱上(中间)及其左右两侧典型的拉曼光谱图,插图为 2D 峰的局部放大图; (c) 与 (d) 分别为沿图(a)虚线所示的采样轨迹,拉曼光谱的 2D 峰的半高宽度、2D 峰与 G 峰强度比值的变化图]

2.2 PECVD 法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒表征

2.2.1 SEM 分析

PECVD 法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒(生长温度 600℃)的 SEM 图见图 6,从图中可以看出,经 PECVD 工艺处理后的镍颗粒表面与未经处理的镍颗粒表面(图 1)差别巨大。PECVD 工艺处

理后的镍颗粒表面存在着一些裂纹割裂开的小岛,从低倍数 SEM 照片[图 6(a)和图 6(b)]中看不出有明显的石墨烯迹象。但是,从倍数更高的 SEM 照片[图 6(c)]中,可以明显看到镍颗粒表面存在许多石墨烯薄片,且片经较小,散乱分布在镍颗粒表面的岛状区域内及缝隙中。

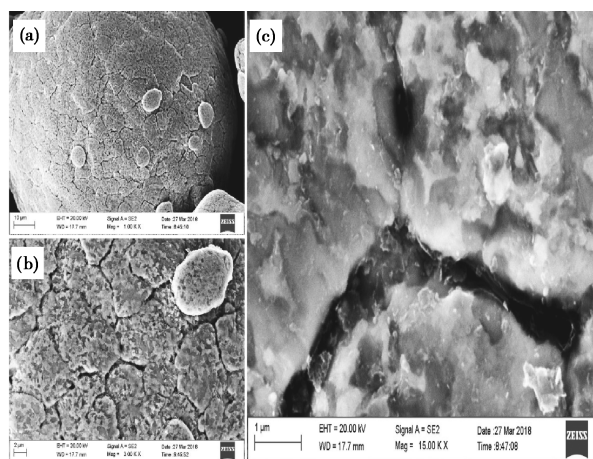


图 6 PECVD 法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒 SEM 图

[(a)、(b) 低倍数 SEM 图; (c) 高倍数 SEM 图]

2.2.2 拉曼光谱分析

通过拉曼光谱表征,可以确定经 PECVD 工艺处理的镍颗粒表面的确存在石墨烯。PECVD 法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒典型的拉曼光谱见图 7,由图可以看出拉曼光谱存在 2D 峰、G 峰和 D 峰,且 2D 峰左右对称分布。说明 PECVD 法确实在镍颗粒表面原位生长出了石墨烯。但 D 峰很强,说明石墨烯中存在较多缺陷,这与已被广泛报道的 PECVD 制备的石墨烯缺陷较多的结果一致^[25-26]。但可以通过适当提高生长温度来减少石墨烯的缺陷,实验发现生长温度为 800℃ 时,D 峰强度显著降低。

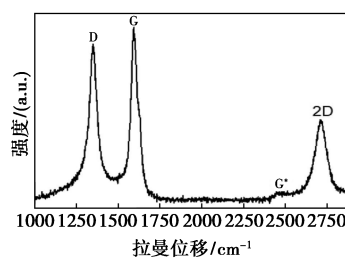


图 7 PECVD 法制备的原位石墨烯包覆镍复合颗粒的拉曼光谱图

2.3 小结

通过分别对普通 CVD 及 PECVD 法制备的原

位石墨烯包覆镍复合颗粒的 SEM、EDS 及拉曼光谱表征数据分析可知,采用普通 CVD 法及 PECVD 法均可在镍颗粒上原位包覆上石墨烯。但普通 CVD 方法制备的原位石墨烯复合颗粒要求的生长温度较高,容易造成粉末板结,不利于后续石墨烯复合颗粒的应用;而 PECVD 方法可在较低的温度生长石墨烯,因而可以减缓粉末板结,为后续石墨烯复合颗粒的应用奠定基础。

3 结论

(1)采用普通 CVD 法及 PECVD 法在镍颗粒上原位生长出了石墨烯,制备了原位石墨烯包覆镍复合颗粒。

(2)普通 CVD 法制备的石墨烯沿镍颗粒表面内生长,较为均匀地包覆着镍颗粒,具有较多褶皱,且石墨烯结晶质量高,缺陷少。

(3)PECVD 法制备的镍颗粒表面的石墨烯片经较小,呈散乱分布,结晶质量不高,缺陷较多。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [3] Gao H, Duan H. 2D and 3D graphene materials: preparation and bioelectrochemical applications[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 65: 404-419.
- [4] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B. Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282-286.
- [5] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. *Nature*, 2007, 448(7152): 457-460.
- [6] Park S, Lee K S, Bozoklu G. Graphene oxide papers modified by divalent ions—enhancing mechanical properties via chemical cross-linking[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(3): 572-578.
- [7] Li D, Kaner R B. Graphene-based materials[J]. *Science*, 2008, 320(5880): 1170-1171.
- [8] Huang X, Qi X, Boey F. Graphene-based composites[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(2): 666-686.
- [9] Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Graphene/polymer nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6515-6530.
- [10] Huang X, Yin Z, Wu S. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications[J]. *Small*, 2011, 7(14): 1876-1902.
- [11] Walker L S, Marotto V R, Rafiee M A. Toughening in graphene ceramic composites[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 3182-3190.
- [12] Bartolucci S F, Paras J, Rafiee M A. Graphene-aluminum nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(27): 7933-7937.
- [13] Wang J, Li Z, Fan G. Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(8): 594-597.
- [14] Rashad M, Pan F, Tang A, et al. Effect of graphene nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2014, 24(2): 101-108.
- [15] Chae S J, Güneş F, Kim K K, et al. Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(22): 2328-2333.
- [16] Huang L, Chang Q H, Guo G L, et al. Synthesis of high-quality graphene films on nickel foils by rapid thermal chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2012, 50(2): 551-556.
- [17] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401.
- [18] Gupta A, Chen G, Joshi P, et al. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(12): 2667-2673.
- [19] 吴娟霞, 徐华, 张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. *化学学报*, 2014(3): 301-318.
- [20] Zhang Y, Gomez L, Ishikawa F N, et al. Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline ni by chemical vapor deposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(20): 3101-3107.
- [21] Juang Z Y, Wu C Y, Lu A Y, et al. Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process[J]. *Carbon*, 2010, 48(11): 3169-3174.
- [22] 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.
- [23] Cai W, Piner R D, Zhu Y, et al. Synthesis of isotopically-labeled graphite films by cold-wall chemical vapor deposition and electronic properties of graphene obtained from such films[J]. *Nano Research*, 2009, 2: 851-856.
- [24] Lee J M, Jeong H Y, Park W I. Large-scale synthesis of graphene films by joule-heating-induced chemical vapor deposition[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2010, 39(10): 2190-2195.
- [25] Kumar A, Voevodin A A, Zemlyanov D, et al. Rapid synthesis of few-layer graphene over Cu foil[J]. *Carbon*, 2012, 50(4): 1546-1553.
- [26] Kalita G, Wakita K, Umeno M. Low temperature growth of graphene film by microwave assisted surface wave plasma CVD for transparent electrode application[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(7): 2815-2820.