文章编号:1000-5862(2020)06-0551-10

非气态原料制备垂直石墨烯

李艺培,刘莫愁,何莉玲,刘　健,刘盛旺,王志朋*
(江西师范大学先进材料研究院,江西 南昌　330022)

摘要:垂直石墨烯是由石墨烯片垂直于基底生长而形成的一种新型 3 维碳材料结构,由于其独特的生长取向,可以有效减轻石墨烯层与层之间的堆叠,使石墨烯充分发挥其优异的特性. 等离子体增强化学气相沉积技术作为合成垂直石墨烯的主要手段常需引入化工合成气为碳源,原料灵活性低. 该文综述了非气态碳源用于垂直石墨烯的制备,介绍了所合成的垂直石墨烯在多种领域中的应用,并讨论了其生长机理.

关键词:垂直石墨烯;化学气相沉积;等离子体;非气态碳源
中图分类号:O 611.4　　文献标志码:A　　DOI:10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2020.06.01

0　引言

石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角形蜂巢状的 2 维碳纳米材料,厚度仅为单层碳原子的石墨烯被认为是石墨型碳材料的母体(见图 1),如富勒烯、碳纳米管可认为是由石墨烯卷绕而成,石墨则为多层石墨烯堆叠所致[1]. 2004 年 K. S. Novoselov 等[2] 成功剥离出少层石墨烯(Few-Layer Graphene,FLG),打破了理论物理学家根据热力学涨落原理推断 2 维晶体不可能在有限温度下存在的论断,掀起了对 2 维碳材料的研究热潮. 一系列的研究[2-5] 表明,石墨烯具有许多优异的性能,如比表面积大(单层理论值为 2 630 $m^2 \cdot g^{-1}$)、机械强度高(杨氏模量约为 1 TPa,抗张强度约为 100 GPa)、载流子迁移速率快(室温下可达 15 000 $cm^2 \cdot V \cdot s^{-1}$)等,这意味着其在多种领域中具有广阔的应用前景.

随着制备技术的发展,石墨烯的高品质与量产化使其更符合商业消费需求. 目前常用的方法有机械剥离法、外延生长法、氧化还原法、化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition,CVD)等. 以碳化硅(SiC)外延生长法为例,它是以 SiC 单晶为原料,通过施加高温(>1 400 ℃)使 Si 原子升华而 C 原子留在晶体表面上发生重构来制备高品质的石墨烯. 而 CVD 法则是通过含碳的气体化合物裂解,在基板表面成核,进而形成石墨烯薄膜. 与外延生长法相比,CVD 法制备石墨烯具有更低的合成温度和堆叠层数[6]. 但是,平行基底生长的石墨烯受到范德华力和 π-π 键的相互作用,本质上容易堆叠,使其有效比表面积严重缩小,在用于追求高比表面积的领域(如碳基双电层型电极材料、活性位点催化等)中,其性能大打折扣. 因此,为增大石墨烯的比表面积,常用的策略有(见图 2):(i)将石墨烯打造成多孔型石墨烯,如借助强酸强碱的造孔作用;(ii)在石墨烯自组装时引入其他分隔物;(iii)将石墨烯生长在 3 维模板上,如石墨烯泡沫;(iv)改变石墨烯的生长取向,如垂直石墨烯(Vertical Graphene,VG)[7-10].

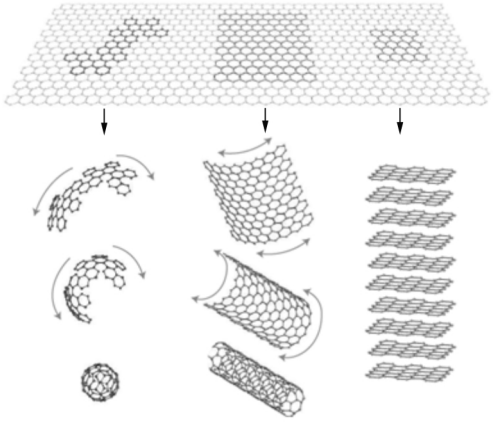


图 1　石墨烯作为母体构成富勒烯、碳纳米管及石墨的示意图

1　垂直石墨烯

1.1　性能

垂直石墨烯,又称为垂直碳纳米片(carbon

收稿日期:2020-07-10
基金项目:国家自然科学基金(51872130)资助项目.
通信作者:王志朋(1981-),男,江西南昌人,研究员,博士,主要从事纳米碳材料研究. E-mail:wangzhipeng@jxnu.edu.cn

nanowalls,CNWs),其 3 维结构由石墨烯片垂直基底生长构成,可看作是层间距被扩大的平面石墨烯,且具有同样出色的化学稳定性和机械强度[11]. 根据形貌的不同,可将 VG 分为花瓣型、迷宫型和多枝型(见图 3)[12-15]. 由于其特殊的生长取向,石墨烯片堆叠层数减少(见图 4)[16]. 研究表明:若石墨烯片层越薄,则电子的传递速率越快,单层的石墨烯片可表现出优良的金属导电性质. 此外,引入杂原子改变其电子态密度,也可提高其导电性.

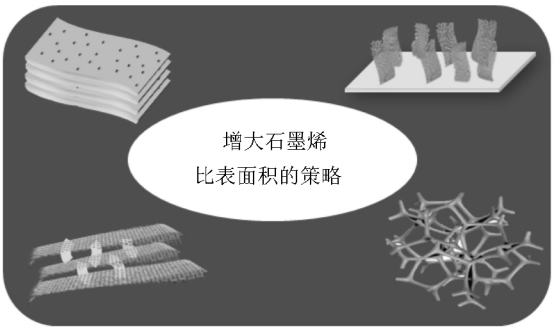
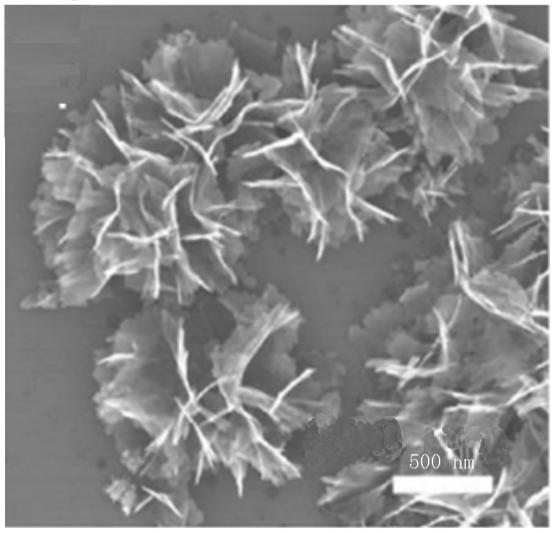
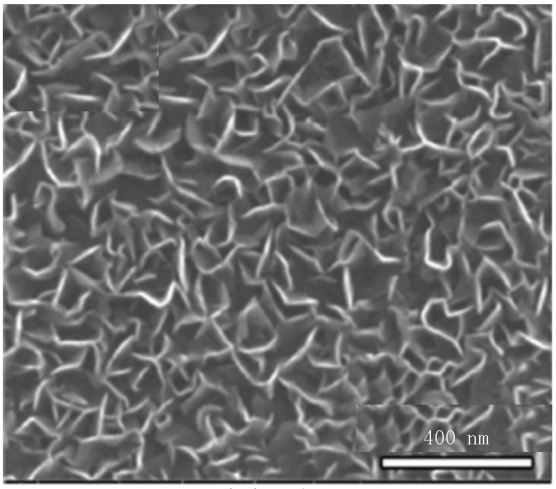


图 2 增大石墨烯比表面积的 4 种策略示意图

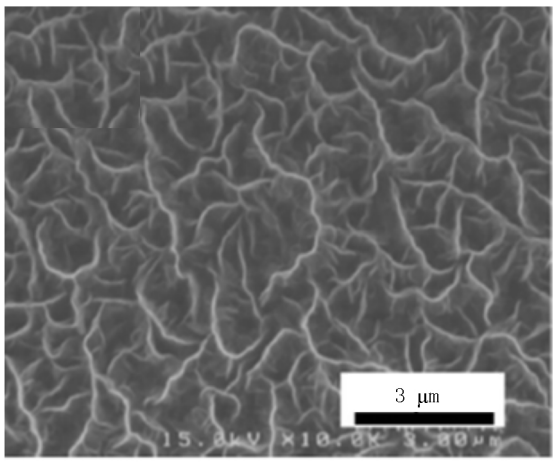
W. Takeuchi 等[11]采用电容耦合等离子体增强化学气相沉积法合成 VG,并研究了氮掺杂前后其导电性能的变化. 结果表明:氮原子取代碳原子掺进 VG 作为电子供体,可有效增大电子载流子的密度(见图 5(a)),使载流子迁移速率提高 1 倍,VG 由 p 型半导体转变为 n 型半导体,从而减小其本征电阻. 同时,石墨烯片层薄,还突出了 VG 超高的纵横比和尖锐的边缘优势[17]. Wang Zhipeng 等[18]使用甲烷气体作碳源合成 VG,充分利用其边缘密集而又锋利的优势,取得了优异的场致发射效应,当电流密度为 1 mA · cm^{-2} 时,阈值场强低至 1.65 V · μm^{-1}[18]. 且 VG 多级孔结构既增大了比表面积又突出了其储液、储质和储能 3 位一体的优势,加之缺陷(如边缘(锯齿型、扶手椅型)缺陷和层内缺陷(碳七环-碳五环))(见图 5(c))可提供丰富的反应活性位点,使得 VG 在催化领域中具有广阔的应用前景[6,19]. K. Lehmann 等[20]研究表明:通过改变合成时间可对 VG 的多孔形貌和缺陷特征进行调整,进而影响其电催化氧还原(ORR)的性能. 该课题组测得 ORR 初始电位最高可达 830 mV,这与其他 2 电子传输机理的纯相碳基催化剂(如碳纳米管)相比更显优异. 此外,VG 优良的导电性能和极薄边缘的高电流敏感度还使其在电化学应用中脱颖而出. Wang Zhipeng 等[21]以 CH_4/Ar 混合气体替代 CH_4/H_2 混合气体,在较低温度条件下制得了 VG,并在 3 电极体系下用典型的表面敏感型氧化还原可逆电对



(a) 花瓣型



(b) 迷宫型

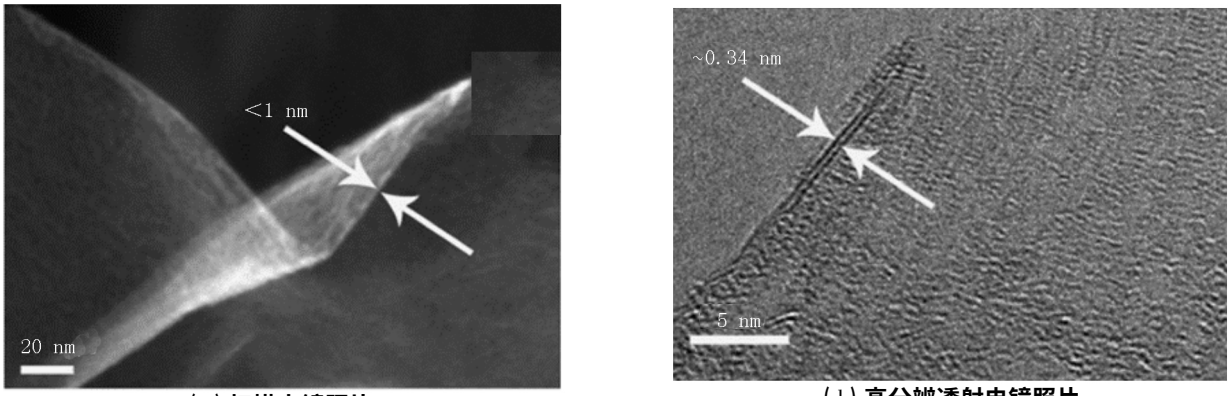


(c) 多枝型

图 3 VG 扫描电镜照片

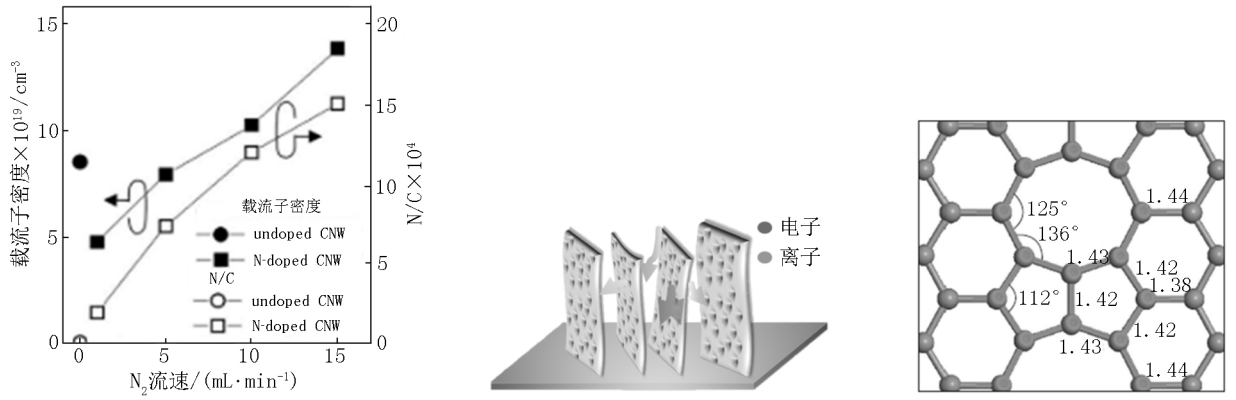
$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 并对其测试[21]. 结果显示在 200 mV · s^{-1} 高扫描速率下,峰电位差仅为 64 mV(接近理论值 59 mV),这说明 VG 具有极高的电化学活性. Mao Shun 等[22]利用 VG 构建场效应晶体管生物传感器对特定蛋白质进行检测,检测限突破了 13 pM. 且

VG 作为电极材料，可直接生长在集流体上减小接触电阻，在超级电容器、锂离子电池和燃料电池等储能器件方面被深入地研究（见图 5（b）），其转移性强，可移至低熔点的强伸缩性基板上用于柔性设备电极制造[21,23-25]．还可通过优化实验设计，获得单层或少层垂直石墨烯，或对其进行掺杂和官能团修饰，以满足不同应用需求．



（a）扫描电镜照片　　（b）高分辨透射电镜照片

图 4　厚度小于 1 nm，堆叠层数为 2 的石墨烯片边缘



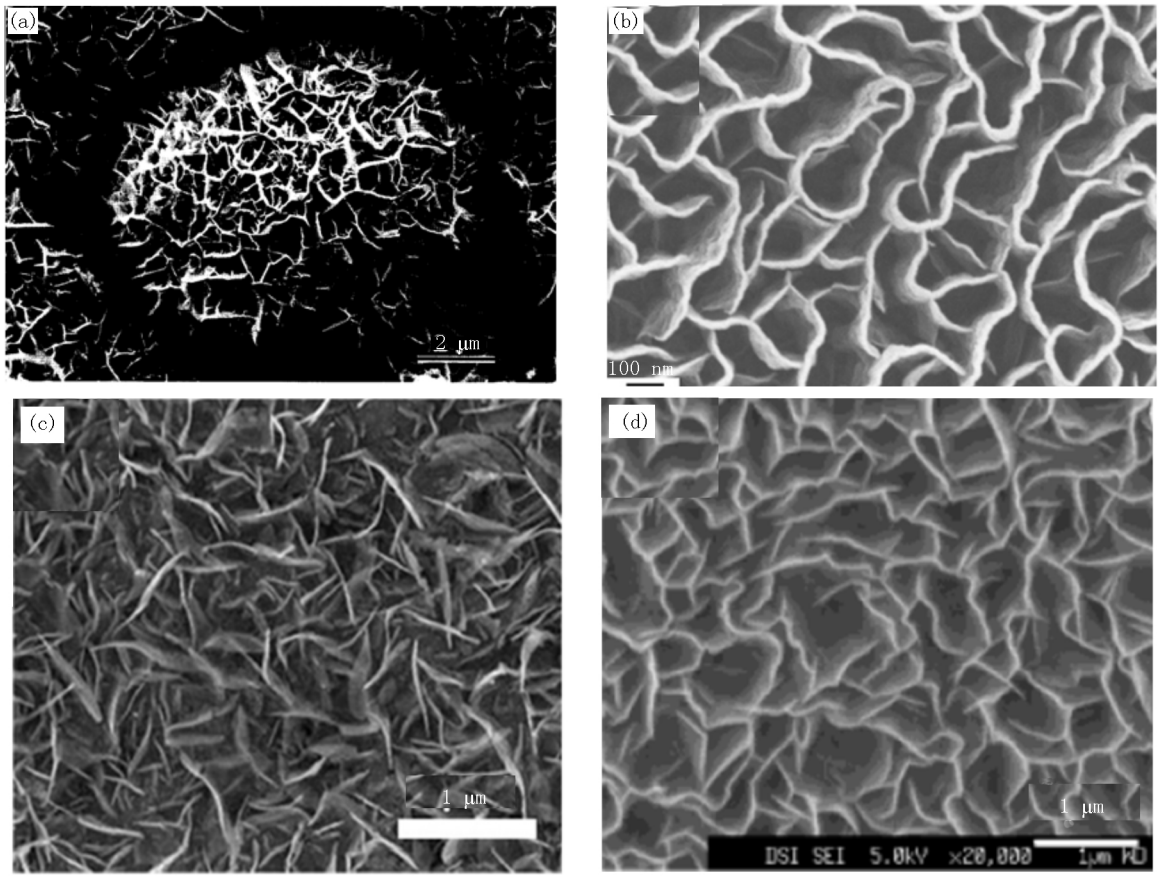
（a）VG 载流子的密度随氮含量的变化　（b）电子及离子在 VG 中的传输示意图　（c）碳七环-碳五环缺陷示意图

图 5　VG 的性能分析

1.2　制备

VG 的合成方法主要有等离子增强化学气相沉积法（Plasma-Enhanced CVD，PECVD）、化学气相沉积法、射频溅射法及电弧放电法等[13,18,26-30]．1997 年，Y. Ando 等[31] 在纯净的 H_2 气氛中向 2 个石墨电极间施加直流电弧放电，处理 2 ~ 3 min，可观察到石墨阳极尖端处发生气化，部分沉积至石墨阴极．通过扫描电子显微镜（scanning electron microscopy，SEM）和透射电子显微镜（transmission electron microscopy，TEM）表征发现，在生成多壁碳纳米管（MWCNTs）的同时还发现了花瓣状石墨片（见图 6（a））的存在．这些花瓣状的石墨片少则 2 ~ 3 层，多则几十层，与 MWCNTs 的生成区域有着明显的区别，且通过改变 H_2 的体积浓度和电流大小可使花瓣状石墨片的密度及厚度发生改变．W. C. Shih 等[28] 使用射频溅射设备实现了厚度为 10 ~ 20 nm VG（见图 6（b））的低温合成（400 ℃），推断电场、射频偏置效应及含碳物质的动能是石墨烯发生垂直生长的诱因，他们还系统研究了基底温度、气体组分以及射频功率对 VG 场发射性能的影响．W. C. Shih 等[28] 发现，与只通入 Ar 相比，随着反应系统内 CH_4 含量的增加，VG 尺寸逐渐减小．而适量 H_2 的通入可缓解这种情况．Guo Xin 等[32] 报道了使用热化学气相沉积法（thermal CVD，TCVD），借助 Ni 催化剂分解 CH_4，在不锈钢箔衬底上制备出 VG（见图 6（c）），合成温度为 800 ~ 900 ℃．当合成温度低于 800 ℃时，不利于碳材料的石墨化，而当合成温度高于 900 ℃时，形成的是多孔碳凝聚物．此外，反应系统内的压力也对 VG 的生长有较大影响．Wang Huaping 等[18] 首次实现了在无催化剂情况下，使用 TCVD 法以 CH_4 或乙醇为碳源在多种基板（quartz、Si、SiO_2/Si、ZrO_2/Si）上制备出高度约为 200 nm、厚度为 1 ~ 4 nm 的 VG，并在 10 μA · cm^{-2} 时测得其场致发射开启场强为 1.07 V · μm^{-1}．类似于上述温度范围限制，他们观察到当碳源的流速过低时，只能形成 2 维平行基底生长的石墨烯．此外，文献［33］报

道云杉树皮经过简单的水热碳化加 KOH 活化步骤(见图 7)也可制备出多孔型 VG,并展现出较高的电容性能. PECVD 法是目前合成垂直石墨烯使用最广泛的一种方法,该方法具有合成时间短、所需温度低及产物品质高等优点. 2002 年,Wu Yihong 等[26]向微波等离子增强化学气相沉积(Microwave PECVD,MW-PECVD)设备中通入 CH_4/H_2 催化合成碳纳米管时偶然制备出了 VG(见图 6(d)). 他们发现,VG 只在绝缘基板上形成,推测其形成与电场密切相关.



(a) Y. Ando 等使用电弧放电法合成的花瓣状石墨片电镜照片;(b) W. C. Shih 等使用射频溅射法,当调整基板温度为400 ℃,Ar: CH_4: H_2 比例为 10: 5: 6 及射频功率为 150 W 时所制备迷宫式 VG 的电镜照片;(c) Guo Xin 等采用 TCVD 法在 850 ℃、6 kPa 条件下反应 50 min 所生成 VG 的电镜照片;(d) Wu Yihong 等采用 MW-PECVD 法在覆有 $Ni_{80}Fe_{20}$ 催化剂薄膜的绝缘基板上生长 5 min 时的 VG 扫描电镜图.

图 6 VG 合成方法

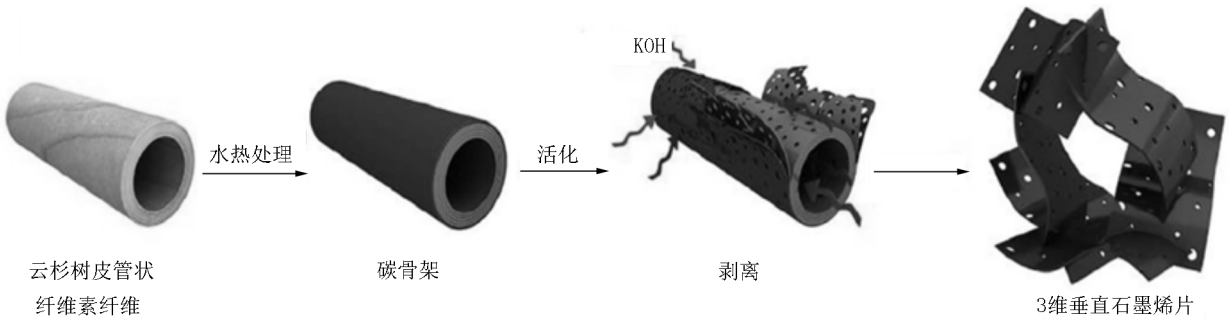


图 7 云松树皮水热碳化制备垂直石墨烯示意图

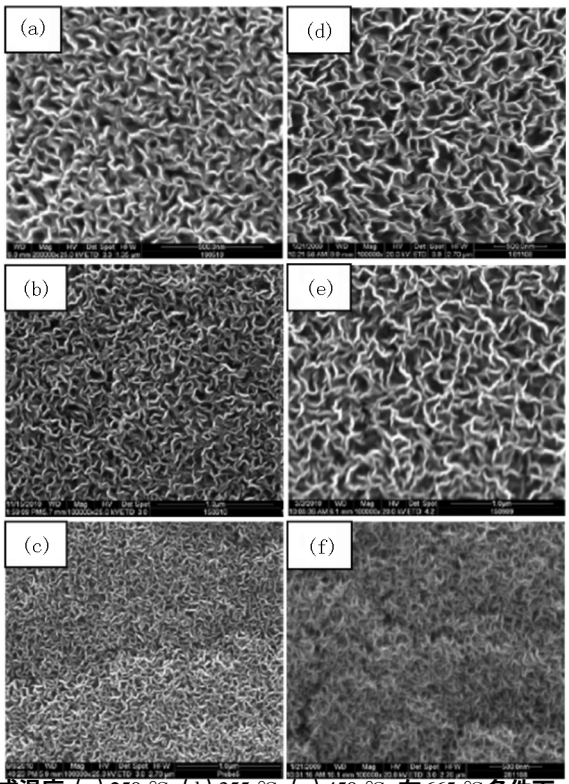
虽然 VG 在等离子体中的生长机理尚无定论,但是经过 20 多年的技术发展,目前 PECVD 法制备 VG 已基本不受基板的限制,在导体、半导体或绝缘体上均可适用,且合成过程无须引入催化剂,VG 生长温度也一再降低. 在等离子增强化学气相沉积设备中,通常选用气态含碳物质作为碳源(如 CH_4、C_2H_2、C_2F_6、C_4F_6),经过等离子体(Ar/H_2)的轰击,产生含碳自由基,同时对基底起到加热及消除无定形碳的作用,而含碳自由基在基底活性位点上聚集,重构成垂直石墨烯,这是一种“自下而上”(bottom-

up) 的生长方式,且石墨烯的横向与纵向生长是竞争模式[34]. 在 VG 的合成过程中,碳前驱物和刻蚀气体的种类、比例、流速及反应时间等对所合成的 VG 的形貌、密度、缺陷有很大的影响. 虽然,气态碳源凭借其纯度高、易于分析等优点,目前在 VG 的合成中应用最为广泛,但是其昂贵的价格、有毒的本质及富危险性的存储不容忽视. 因此,非气态碳源,尤其是天然可再生、含量丰富的物质引起了研究者们的兴趣.

2　非气态碳源用于垂直石墨烯

2.1　合成及应用

A. Giese 等[35] 以金属有机化合物乙酰丙酮铝 ($Al(acac)_3$) 为单一碳源,采用电感耦合等离子体增强化学气相沉积法(ICP-PECVD) 通过改变基板温度和 Ar 载流气的流速,制备出尺寸不同的 VG(见图 8) [36].



合成温度:(a) 250 ℃,(b) 355 ℃,(c) 450 ℃;在 665 ℃条件下,Ar 流速为(d) 27 mL·min^{-1},(e) 45 mL·min^{-1},(f) 55 mL·min^{-1}.

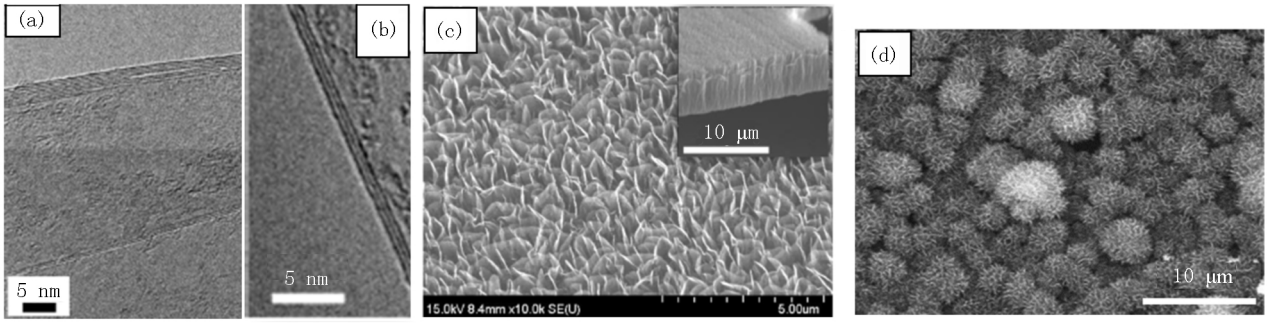
图 8　不同合成温度和不同 Ar 载气流速下合成的 VG 扫描电镜照片

增加基板温度和加快 Ar 流速均可导致 VG 尺寸减小、排列更紧密. 通过 2 次离子质谱(SIMS) 和 X-射线电子能谱(XPS) 分析得出: Al 会以 Al_4C_3 和 Al_2O_3 形式微量地掺入 VG 中,且 Al 元素含量与 VG 的尺寸呈负相关关系. 同时,该课题组还使用三甲基-五甲基-环戊烯钛作碳源,同样发现有少量钛元素掺入 VG 中. 这表明当使用金属有机化合物作碳源时,具有组分明确、易掺杂等优点.

Wang Zhipeng 等[15] 在使用 MW-PECVD 技术合成 VG 薄膜时,发现靠近微波进口处的石英管表面有黑色物质附着,经验证同为 VG 薄膜,采用 Ar/H_2 等离子体轰击附有碳废料的石英管,对石英管进行清洗,发现 VG 薄膜可在载物台上放置的金属基板上实现 VG 薄膜的再生长. 而且将金属基底替换后,仍可沉积 VG,这说明储存在其他形态中的碳原子在等离子体的轰击下也可作为合成 VG 的有效成分且该反应不需要催化剂. 观察其扫描和透射电镜图(见图 9(a) 和图 9(b)) 可发现: 相比于同温度下通入气态碳源合成的垂直石墨烯,该石墨烯片层堆叠减少、密度下降,且平均尺寸增大,将其用于光伏电池中可提高能量转换效率. VG 所发生的形貌结构的变化可能的原因有: (i) 缺少碳源补给导致用于增厚的碳自由基供应不足而相邻的 2 个成核位点逐渐扩张后相遇使得尺寸变大; (ii) 在碳源不足的情况下,等离子体的刻蚀效果被放大. 鉴于 CH_4 气体在反应后所残余的碳废料能在等离子体设备中生成 VG,2014 年该课题组选用聚酰亚胺膜作为固态碳源,使用 Ar/H_2(20 mL·min^{-1}∶20 mL·min^{-1}) 作为携带气和等离子体源,在 900 W 的等离子体功率下轰击 20 min 后也成功制备出 VG(见图 9(c)) ,期间无须对基板预加热,由等离子体与基板的相互作用便可使基板升温至 625 ℃满足 VG 生长[37]. 除基底上的 VG 外,他们还对受等离子体轰击的聚酰亚胺(PI) 膜表面进行了表征,证明也有 VG 生成,但与 Cu 基板上的迷宫状 VG 不同的是,PI 膜表面的 VG 呈海胆状(见图 9(d)) ,石墨烯片聚集成直径约为 4 cm的碳球. 虽然形貌结构不同,但 Raman 光谱表明 2 处的 VG 具有相似的片层厚度和缺陷程度,这说明形貌的变化与基板存在一定的关系,但并不影响其微观结构性质. 该研究结果表明在使用 PECVD 法制备 VG 时,也可选用柔性基板,这可能给 VG 带来更广泛的发展空间,如可应用于柔性电器设备等领域中.

D. H. Seo 等[38] 使用市售的蜂蜜、牛奶、黄油和蔗糖分别作为碳源,采用 ICP-PECVD 法制备垂直石墨烯,实验参数及所合成 VG 的 I_D/I_G 比值列于表 1 中. 通过调节 H_2 的流速等,4 种状态各异的碳源在 1 000 W的射频功率下处理约 9 min 后均可制得边

缘透明而石墨化程度高的迷宫状 VG(见图 10(a) ~ 图 10(d)). 且该合成过程仅依靠等离子体放热便可使基板温度升至 450 ℃促进 VG 生长. PECVD 法易于定量调节参数的优势使得制备形貌结构可调可控的垂直石墨烯不受碳前驱体种类和状态的限制,愈加拓宽了碳源的选取范围.

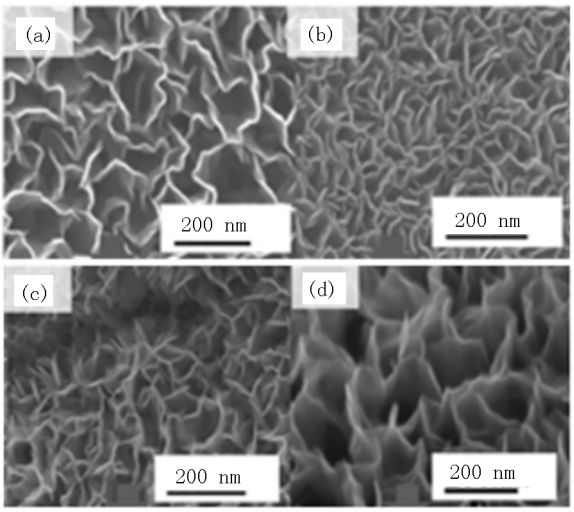


(a) CH_4/Ar,(b) 碳废料作碳源合成的 VG 高分辨透射电镜图;(c) 以聚酰亚胺膜作碳源时沉积在铜基板表面的扫描电镜照片;(d) 聚酰亚胺膜表面 VG 的扫描电镜照片.

图 9 采用 MW-PECVD 法合成的 VG 薄膜

表 1 4 种碳源的合成 VG 的参数及由 Raman 光谱所计算的 I_D/I_G 值

前驱体	前驱体投料量/g	Ar 流速/(mL·min^{-1})	H_2 流速/(mL·min^{-1})	I_D/I_G
蜂蜜	0.02	10	9	0.45
蔗糖	0.03	10	7	0.70
黄油	0.01	10	7	0.60
牛奶	0.02	10	9	0.51



(a) 蜂蜜,(b) 蔗糖,(c) 黄油,(d) 牛奶.

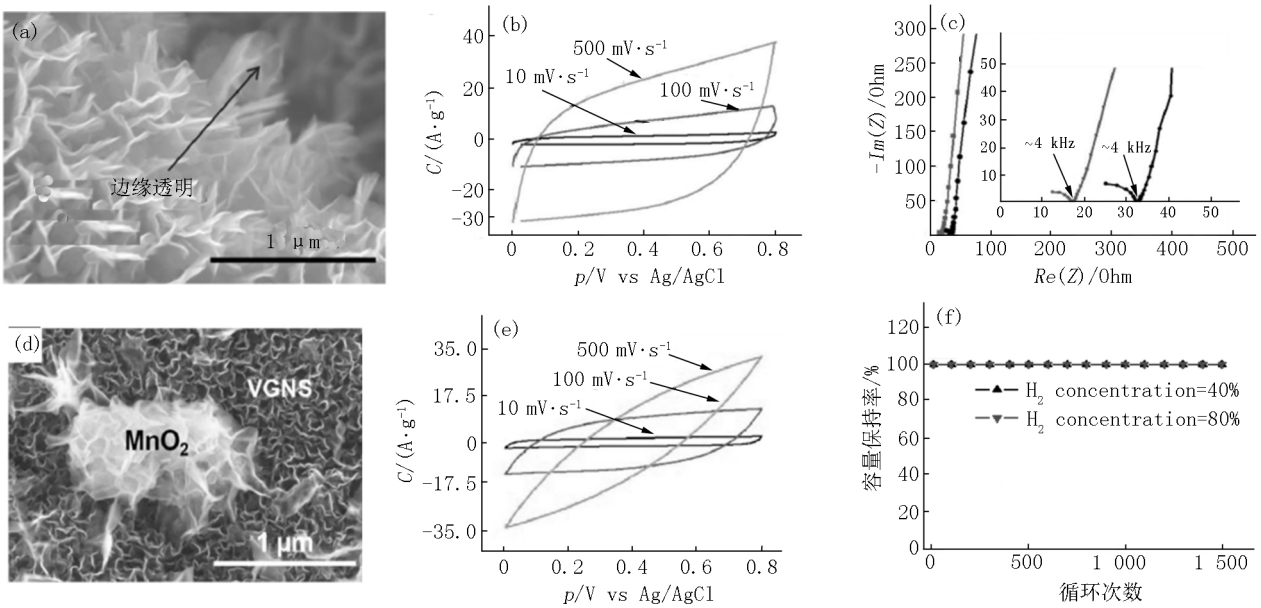
图 10 以不同原料制得 VG 的扫描电镜照片

随后,D. H. Seo 等[39] 还将 VG 与其他物质复合用于传感器. 通过简单的电沉积步骤可将直径为 10 ~ 20 nm 的 Pd 纳米颗粒与蜂蜜衍生的 VG 复合,进一步降低了器件的电阻,实现了在室温下低体积浓度 H_2(0.05%)的检测,且该气体传感器具有恢复快速的优点. 而在使用 Au/VG 复合物构建生物传感器时,发现清洗后仍有山羊抗小鼠抗体附着在 Au/VG 上,这表明该生物传感器具有优异的稳定性. 除用作化学和生物传感器外,D. H. Seo 等[40] 还选用以黄油为前驱体,以泡沫镍为基板合成的 VG 制作超级电容器电极,使用 3 电极体系,在中性电解液(0.1 mol·L^{-1} Na_2SO_4)中测试 VG 的电化学性能. 由当扫描速率为 10 mV·s^{-1}时循环伏安(cyclic voltammetry,CV)曲线的面积计算得出,VG 比电容为 230 F·g^{-1}. VG 所展现的超高比电容一方面归因于其典型的 3 维开口型网络结构(见图 11(a)),不仅使表面得以充分暴露,还有利于电解液离子的浸润,促进形成双电层;另一方面,其丰富致密而又薄至透明的边缘,有效地提高了石墨烯片的电子传输速率,降低了 VG 的内阻;此外,PECVD 法原位制备 VG 省去了黏结剂的使用以及 VG 与多孔导电性泡沫镍基板的结合紧密均有助于电荷传输电阻的降低;最后,H_2 体积浓度调节所致的石墨化程度偏差强调了 VG 纳米结构对电容的贡献. 鉴于高端电容器件要求低造价、更高的比电容值以及优异的循环性能,他们还将 VG 与非贵金属氧化物复合,使用电沉积法将高赝电容的 MnO_2 负载在 VG 上,组成混合型超级电容器电极. SEM 图像显示:循环伏安法电沉积 50 圈所得纳米花状的 MnO_2 颗粒较大,覆在 VG 上端(见图 11(d)). 同时观察到 VG/MnO_2 复合物的 CV 曲线发生较明显矩形偏离(见图 11(e)),比电容值有所提升,经在 6 A·g^{-1}电流密度下充放电 1 500 次,其比电容几乎不变(见图 11(f)).

要使复合物电极性能进一步提高,还需充分发挥 2 者的协同作用,解决表面吸附型和嵌入型储能机制的最大化整合难题.

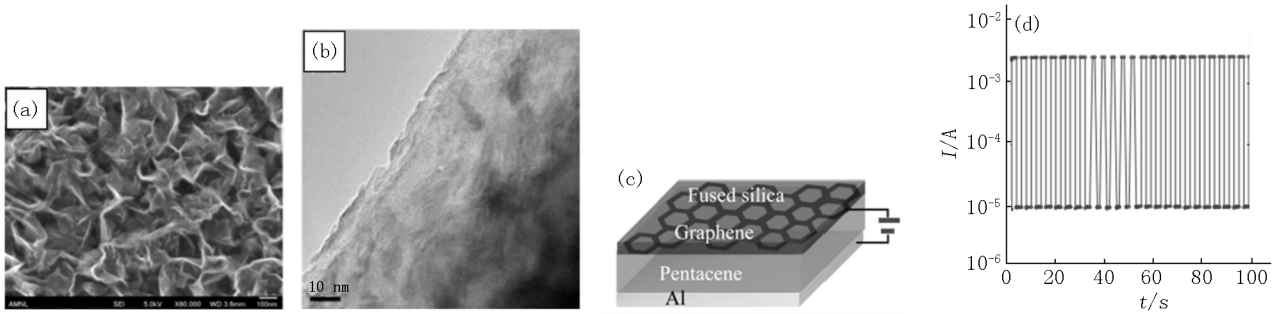
近年来,由于不可再生能源爆发储量危机及有毒有害气体排放危害全球生态,绿色化学越来越受到重视,实现绿色化学一方面要从微观角度提高原子的利用率,另一方面应减少深加工化工原料的使

用. 生物质原料(如银杏叶、稻壳和树皮等)以其来源广、储量多、绿色环保等优点而备受学者们的关注. 此外,蕴藏在生物质中的碳在特殊碳材料的合成中极具潜力. M. V. Jacob 等[41-42]从茶树中提炼出精油并将其作为碳源,往低电子密度的电容耦合等离子增强化学气相沉积设备中持续通入 30 mL·min^{-1}的 H_2,并调节射频等离子体功率为 500 W,经 1 s 便可制备 VG,当延长 VG 的生长时间为 2 min 时可合成层数少(3~4层)、结晶度高的垂直石墨烯(见图 12(a)和图 12(b))[41-42]. 接触角实验结果表明: 该 VG 具有极强的疏水性(135°),且其疏水性能保持率高. 他们将其用于忆阻设备(见图 12(c)),经过 400 次的开关测试,高/低电阻状态下的电流无明显改变(见图 12(d)). 该课题组还系统地研究了在利用食品副产物(浓缩甜橙油)合成 VG 时,射频功率、H_2 流速、反应时间等对 VG 形貌的影响,根据实验结果结合理论计算进行建模,实现了 VG 形貌的可控调节.



(a)由黄油合成的 VG 扫描电镜照片;(b) VG 在 10、100、500 mV·s^{-1}扫描速率时的 CV 曲线;(c) VG 的奈奎斯特曲线(左侧线和右侧线分别代表在 H_2 体积浓度为 40% 和 80% 时所合成的 VG 的阻抗);(d) VG 负载 MnO_2 的扫描电镜照片;(e) VG/MnO_2 复合物在 10、100、500 mV·s^{-1}扫描速率时的 CV 曲线;(f) VG/MnO_2 在 6 A·g^{-1}电流密度下的容量保持率曲线.

图 11　VG 的电化学性能



(a)合成时间为 2 min 时 VG 扫描电镜照片;(b)合成时间为 2 min 时的 VG 透射电镜图;(c)忆阻设备结构示意图;(d)由 VG/pentacence/Al 构建的忆阻设备电流随开关次数的变化曲线.

图 12　用生物质原料合成的 VG

由上述分析可知,相较于气态碳源,非气态碳源合成垂直石墨烯的制备工艺通常具有合成时间短、所需温度低等优点. 此外,天然碳源往往成分复杂,掺杂可随 VG 的生长同时发生,且通过优化实验参数,同样可实现对 VG 结构和形貌的可调可控,其性能不受影响,适用于多种领域中(见图 13).

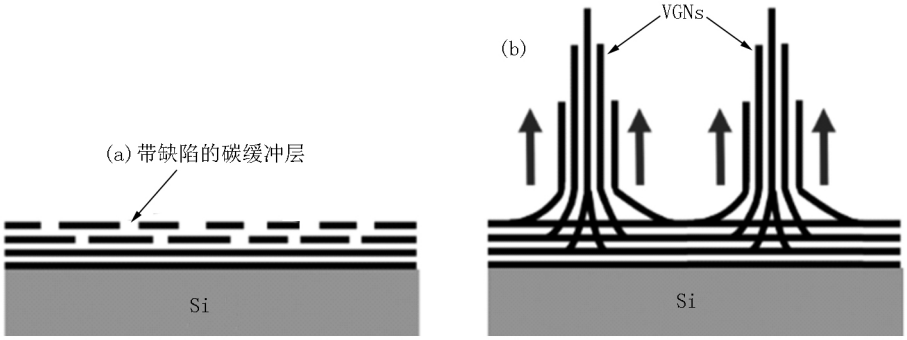
2.2　生长机理

目前,关于等离子体技术合成垂直石墨烯的机理尚未明晰. 大量实验表明,在 VG 合成的早期阶段,气态碳源(如 CH_4)在等离子体的轰击下将分解成碳单体或 2 聚物,随后碳单体或 2 聚物与基底接触附着并发生迁移扩散,在基底表面形成一层碳缓

冲层(20 ~ 30 nm),此阶段未发现有石墨烯直接垂直生长在基底上. 随着反应时间的延长,可观察到 VG 凸起于碳缓冲层,即无定型碳缓冲层充当与 VG 相连的"直接基底",而铜箔、碳纸、Si/SiO_2 等"间接基底"的导热性以及碳自由基在其上的迁移能力虽各有不同,但大量实验证明基底的选取并不会影响 VG 的成功生长. 针对石墨烯生长取向为何会发生改变问题,学者们做出了多种推测 "拥挤效应"假设认为石墨烯在水平方向上不断生长扩张,最终导致 2 片分离的碳纳米片相遇,由于缺乏生长空间,碳纳米片被迫向上生长[43] . 而"缺陷诱导"推论则主张石墨烯的垂直生长起源于缺陷[44] (见图 14) . 石墨片在自身生长过程中或在受等离子体轰击时,容易产生缺陷. 在缺陷处,碳自由基受到向上的悬空键和电场的相互作用,致其向上生长形成卷曲的石墨烯片,随后周围的碳自由基不断迁移到边缘,使其尺寸扩大. Zhao Jiong 等[34] 在 TEM 图像中观察到 VG 与碳缓冲层晶格失配所衍生的"碳洋葱"结构. Zhang Lixia 等[14] 通过实验证明在含缺陷多的无定型碳缓冲层上,生成的 VG 密度更大,且 TEM 和 Raman 光谱表明纵向生长的碳纳米片晶化程度高. Zhu Mingyao 等[16] 提出基板周围形成的局域电场也是诱导石墨烯垂直生长的因素之一. Wang Huaping 等[18] 提出,等离子体的轰击能在短时间内生成大量碳自由基,在基底表面上呈现碳自由基"过载"现象,导致碳自由基在基底表面上的吸附速率大于扩散速率,来不及扩散的碳自由基(命名为Ⅱ)即沉积在已有石墨相"纳米岛"(nanoislands,命名为Ⅰ)活性位点上并发生一定的迁移,使得 nanoislands 表面不平坦,更加增大了碳自由基的迁移阻力,再考虑后来的碳自由基(命名为Ⅲ)迁移到Ⅱ处的路径比迁移到Ⅰ边缘的路径更短,因此石墨烯的垂直生长会比水平生长更快. 因此,他们认为控制碳自由基"过载"是合成 VG 的关键所在.



图 13 垂直石墨烯在多种领域中应用的示意图



(a) 碳缓冲层上形成的缺陷;(b) 在缺陷处生长的 VG.

图 14 VG 缺陷生长示意图

3 结论与展望

垂直石墨烯独特的生长取向可使其有效比表面积增大,为反应物提供更多的活性位点,有利于分子或离子吸附在其上进行催化反应,且其暴露的超薄边缘使其具有更佳的微电流敏感度,提高传感精确度. 此外,伴随石墨烯层数减少而来的高导电性优点,使得这种化学性能稳定的碳基材料在电化学方面可与金属基材料相媲美. 目前,VG 的主要制备方法是将高纯的碳氢化合物气体通入等离子体增强设备中,该法相对成熟且制得的 VG 形貌易于调控,其缺点是碳源不可再生、存储不方便. 生物质碳源不仅易于获取且绿色环保. 研究表明已有多种方法利用不同的生物质成功合成 VG. 更多的生物质原料或可将用于 VG 的制备,且相关机理也有待进一步研究.

4 参考文献

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

Mater,2007,6: 183-191.

[2] Novoselov K S,Geim A K,Morozov S V,et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science,2004,306(5696): 666-669.

[3] Simon P,Gogotsi Y. Capacitive energy storage in nanostructured carbon electrolyte systems [J]. Acc Chem Res,2013,46(5): 1094-1103.

[4] Zhu Yanwu,Murali S,Stoller M D,et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene [J]. Science,2011,332(6037): 1537-1541.

[5] Palermo V,Kinloch I A,Ligi S,et al. Nanoscale mechanics of graphene and graphene oxide in composites: a scientific and technological perspective [J]. Adv Mater,2016,28(29): 6232-6238.

[6] Lahiri J,Lin You,Bozkurt P,et al. An extended defect in graphene as a metallic wire [J]. Nat Nanotechnol,2010,5(5): 326-329.

[7] Zhang Long,Zhang Fan,Yang Xi,et al. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors [J]. Sci Rep,2013,3: 1408.

[8] Li Shuwen,Yu Zhounan,Yang Yuanyuan,et al. Nitrogen-doped truncated carbon nanotubes inserted into nitrogen-doped graphene nanosheets with a sandwich structure: a highly efficient metal-free catalyst for the HER [J]. J Mater Chem A,2017,5(14): 6405-6410.

[9] Yavari F,Chen Zongping,Thomas A V,et al. High sensitivity gas detection using a macroscopic three-dimensional graphene foam network [J]. Sci Rep,2011,23: 1-5.

[10] Wu Yihong,Qiao Peiwen,Chong Towchong,et al. Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. Adv Mater,2002,14(1): 64-67.

[11] Takeuchi W,Ura M,Hiramatsu M,et al. Electrical conduction control of carbon nanowalls [J]. Appl Phys Lett,2008,92(21): 213103.

[12] Wang Zhipeng,Shoji M,Ogata H. Growth and electrochemical properties of carbon nanosheets via microwave plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. Fuller Nanotub Car N,2012,20(4/5/6/7): 473-481.

[13] Yu Kehan,Bo Zheng,Lu Ganhua,et al. Growth of carbon nanowalls at atmospheric pressure for one-step gas sensor fabrication [J]. Nanoscale Res Lett,2011,6(1): 202.

[14] Zhang Lixia,Sun Zhanhong,Qi Junlei,et al. Understanding the growth mechanism of vertically aligned graphene and control of its wettability [J]. Carbon,2016,103: 339-345.

[15] Wang Zhipeng,Shoji M,Baba K,et al. Microwave plasma-assisted regeneration of carbon nanosheets with bi- and trilayer of graphene and their application to photovoltaic cells [J]. Carbon,2014,67: 326-335.

[16] Zhu Mingyao,Wang Jianjun,Holloway B C,et al. A mechanism for carbon nanosheet formation [J]. Carbon,2007,45(11): 2229-2234.

[17] Miller J R,Outlaw R A,Holloway B C. Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance [J]. Science,2010,329(5999): 1637-1639.

[18] Wang Huaping,Gao Enlai,Liu Peng,et al. Facile growth of vertically-aligned graphene nanosheets via thermal CVD: the experimental and theoretical investigations [J]. Carbon,2017,121: 1-9.

[19] Haskins J,Kinaci A,Sevik C,et al. Control of thermal and electronic transport in defect-engineered graphene nanoribbons [J]. Acs Nano,2011,5(5): 3779-3787.

[20] Lehmann K,Yurchenko O,Melke J,et al. High electrocatalytic activity of metal-free and non-doped hierarchical carbon nanowalls towards oxygen reduction reaction [J]. Electrochim Acta,2018,269: 657-667.

[21] Wang Zhipeng,Shoji M,Ogata H. Electrochemical determination of NADH based on MPECVD carbon nanosheets [J]. Talanta,2012,99: 487-491.

[22] Mao Shun,Yu Kehan,Chang Jingbo,et al. Direct growth of vertically-oriented graphene for field-effect transistor biosensor [J]. Sci Rep,2013,3: 1696.

[23] Li Jinhua,Zhu Minjie,An Zhonglie,et al. Constructing in-chip micro-supercapacitors of 3D graphene nanowall/ruthenium oxides electrode through silicon-based microfabrication technique [J]. J Power Sources,2018,401: 204-212.

[24] Li Wenyue,Zhang Zhenyu,Tang Yongbing,et al. Graphene-nanowall-decorated carbon felt with excellent electrochemical activity toward VO_2^+/VO^{2+} couple for all vanadium redox flow battery [J]. Adv Sci,2016,3(4): 1500276.

[25] Sahoo G,Ghosh S,Polaki S R,et al. Scalable transfer of vertical graphene nanosheets for flexible supercapacitor applications [J]. Nanotechnology,2017,28(41): 415702.

[26] Lisi N,Giorgi R,Re M,et al. Carbon nanowall growth on carbon paper by hot filament chemical vapour deposition and its microstructure [J]. Carbon,2011,49(6): 2134-2140.

[27] Shih W C,Jeng J M,Huang C T,et al. Fabrication of carbon nanoflakes by RF sputtering for field emission applications [J]. Vacuum,2010,84(12): 1452-1456.

[28] Zhang Jinahui,Khatri I,Kishi N,et al. Low substrate temperature synthesis of carbon nanowalls by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Thin Solid Films,2011,519(13): 4162-4165.

[29] Zhu Mingyao,Outlaw R A,Bagge-Hansen M,et al. Enhanced field emission of vertically oriented carbon

nanosheets synthesized by C_2H_2/H_2 plasma enhanced CVD [J]. Carbon,2011,49(7):2526-2531.

[30] Ando Y,Zhao Xinluo,Ohkohchi M. Production of petal-like graphite sheets by hydrogen arc discharge [J]. Carbon,1997,35(1):153-158.

[31] Guo Xin,Qin Shengchun,Bai Shuai,et al. Vertical graphene nanosheets synthesized by thermal chemical vapor deposition and the field emission properties [J]. J Phys D:Appl Phys,2016,49(38):1-6.

[32] Sun Zhongxin,Zheng Mingtao,Hu Hang,et al. From biomass wastes to vertically aligned graphene nanosheet arrays:a catalyst-free synthetic strategy towards high-quality graphene for electrochemical energy storage [J]. Chem Eng Journal,2018,336:550-561.

[33] Zhao Jiong,Shaygan M,Eckert J,et al. A growth mechanism for free-standing vertical graphene [J]. Nano Lett,2014,14(6):3064-3071.

[34] Giese A,Schipporeit S,Buck V,et al. Synthesis of carbon nanowalls from a single-source metal-organic precursor [J]. Beilstein J Nanotechnol,2018,9:1895-1905.

[35] Jain H G,Karacuban H,Krix D,et al. Carbon nanowalls deposited by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition using aluminum acetylacetonate as precursor [J]. Carbon,2011,49(15):4987-4995.

[36] Wang Zhipeng,Ogata H,Morimoto S,et al. Synthesis of carbon nanosheets from Kapton polyimide by microwave plasma treatment [J]. Carbon,2014,72:421-424.

[37] Seo D H,Rider A E,Han Z J,et al. Plasma break-down and re-build:same functional vertical graphenes from diverse natural precursors [J]. Adv Mater,2013,25(39):5638-5642.

[38] Seo D H,Rider A E,Kumar S,et al. Vertical graphene gas- and bio-sensors via catalyst-free,reactive plasma reforming of natural honey [J]. Carbon,2013,60:221-228.

[39] Seo D H,Han Z J,Kumar S,et al. Structure controlled vertical graphene-based,binder-free electrodes from plasma-reformed butter enhance supercapacitor performance [J]. Adv Energy Mater,2013,3(10):1316-1323.

[40] Jacob M V,Rawat R S,Ouyang B,et al. Catalyst-free plasma enhanced growth of graphene from sustainable sources [J]. Nano Lett,2015,15(9):5702-5708.

[41] Alancherry S,Jacob M V,Prasad K,et al. Tuning and fine morphology control of natural resource-derived vertical graphene [J]. Carbon,2020,159:668-685.

[42] Cheng C Y,Teii K. Control of the growth regimes of nanodiamond and nanographite in microwave plasmas [J]. Ieee T Plasma Sci,2012,40(7):1783-1788.

[43] Deng Jianhua,Zheng Ruiting,Zhao Yong,et al. Vapor solid growth of few-layer graphene using radio frequency sputtering deposition and its application on field emission [J]. ACS Nano,2012,6(5):3727-3733.

The Preparation of Vertical Graphene from Non-Gaseous Materials

LI Yipei,LIU Mochou,HE Liling,LIU Jian,LIU Shengwang,WANG Zhipeng*

(Institute of Advanced Materials,Jiangxi Normal University,Nanchang Jiangxi 330022,China)

Abstract: Vertical graphene is a novel three-dimensional carbon material structure formed by the growth of graphene sheets perpendicular to the substrates. Due to its unique growth orientation,it can effectively reduce the stacking of graphene layers and exert the excellent characteristics of graphene. Plasma-enhanced chemical vapor deposition technology as the main method for the synthesis of vertical graphene often requires the introduction of chemical synthesis gas as carbon sources which are subject to the low flexibility of the raw materials. The use of non-gaseous carbon sources for vertical graphene preparation and their application are reviewed in this paper. Finally,the growth mechanism is discussed.

Key words: vertical graphene; chemical vapor deposition; plasma; non-gaseous materials

(责任编辑:刘显亮)