

垂直直立石墨烯纳米墙的制备及光热感应

赵梦晗, 陈 肖, 李久荣, 朱 伟, 杨志军, 丁 瑞, 王 刚, 陈 达*

(宁波大学 物理科学与技术学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 基于等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术, 通过调节实验参数, 在绝缘衬底玻璃上成功制备出了三维垂直直立的石墨烯纳米墙(GNWs)材料. 生长过程中发现石墨烯的质量和尺寸大小与相应的生长时间有关, 利用拉曼(Raman)光谱、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)等仪器对石墨烯纳米墙作了表征. 并且, 利用石墨烯纳米墙超高的比表面积和优异的散热特性, 发现垂直直立的石墨烯纳米片-玻璃杂化混合材料在光热感应上有着良好的响应, 将有望促进垂直直立石墨烯纳米片-玻璃杂化的混合材料在透明的太阳热装置和绿色保暖建筑材料上的应用.

关键词: 等离子体增强化学气相沉积(PECVD); 石墨烯纳米墙; 比表面积; 光热

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2019) 06-0082-05

石墨烯(Graphene)是由 sp^2 杂化的碳原子以蜂窝状晶格结构排列的一种 0.335 nm 单层厚度的新型二维碳材料^[1]. 这种新型二维(2D)结构石墨烯材料的发现与其拥有特异的物理化学性质引发了科研界和产业界的研究热潮. 然而, 在对碳纳米管的研究实验中, 偶然间发现了一种类似花瓣状的垂直生长在衬底上的三维(3D)碳纳米材料^[2], 这种材料被称之为垂直直立的石墨烯纳米墙, 简称石墨烯纳米墙(GNWs)^[3]. 相比于二维的石墨烯薄膜, 三维结构 GNWs 拥有极其稳定的化学性质、超强的机械强度和更大的比表面积, 以及拥有与石墨烯薄膜相同特征的高导电率和电子亲和力. 目前 GNWs 的合成多数利用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法, 因为 PECVD 具有利用等离子体中产生的反应性物质在低温和低压下实现沉积的优点, 其中等离子体不仅可以作为气体前驱体分解甲烷的良好刺激物, 而且垂直于表面分布的高电场有助于石墨烯纳米墙独特结构的形成. 但是, 普遍制备温度仍需要大于 600 °C, 这样的高温引发了很多问题, 以至于限制了其应用. 例如, 实验过程时间长以及薄膜物理尺寸小; 其次, 高温对衬底具

有选择性, 部分衬底无法承受如此高的温度. 为了更好地理解 GNWs 的生长过程, Hiramatsu 等^[4]研究了一系列新型等离子体处理方式. 此外, 也有很多课题组研究探讨了各种工艺参数, 比如载气、衬底性质、压强和等离子体功率等对 GNWs 生长的影响^[5-8].

基于快速发展的太阳能收集技术, 人们可以将太阳光能转化为热能, 并且由于其高转换效率和低损耗而受到了广泛的关注^[9-12]. 截至目前, 利用太阳能热转换实现了诸多应用, 如产生太阳能蒸汽, 用于光热治疗和发电等. 尽管如此, 它仍然还具有有待开发的巨大潜力^[13-15]. 石墨烯拥有轻质、宽带光吸收、低摩尔比热、高德拜温度和高导热性等优异性能, 被认为是一种很有前景的光热材料^[16-17]. 石墨烯三维墙状结构不仅可以防止石墨烯片的堆叠, 而且还能够轻易地靠近和扩散各种离子和分子^[18-21], 并且还拥有更大的比表面积, 使其能够提供足够的热交换接触, 从而获得高的太阳能热转换效率^[22-24]. 本文利用 PECVD 法在绝缘普通衬底玻璃上成功实现了三维 GNWs 的制备. 通过调节实验参数, 在 530 °C 低温下获得了分布均

收稿日期: 2018-11-21.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(61604084, 11704204).

第一作者: 赵梦晗(1995—), 女, 辽宁锦州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 石墨烯材料制备. E-mail: zhaomenghan37862@outlook.com

*通信作者: 陈达(1988—), 男, 浙江宁波人, 博士/讲师, 主要研究方向: 碳材料制备及应用. E-mail: chenda@nbu.edu.cn

匀的高质量三维石墨烯纳米片-玻璃混合材料。此外, 利用其独特的薄层电阻与透明度, 实现了三维 GNWs 材料作为透明太阳热装置和绿色保暖建筑材料的衬底材料的应用。

1 实验过程

本实验所用等离子体增强化学气相沉积炉包括双温区移动滑轨炉(炉管内径 60 mm)、真空泵和等离子体射频源 3 部分。将厚 1.2 mm 的普通载玻片玻璃先后经丙酮、无水乙醇、去离子水各超声清洗 10 min, 氮气(N_2)吹干后送入等离子体增强化学气相沉积炉的炉管中。将炉管抽真空至约 6.5 Pa, 通入氩气(Ar 纯度 99.999 9%)标况 $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 氢气(H_2 纯度 99.999 9%)标况 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 待管内压强稳定后加热升温至预设温度($530\text{ }^\circ\text{C}$); 接着在预设生长时间(10~30 min)内通入标况 $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 甲烷(CH_4)并开启射频(400 W)进行石墨烯纳米墙的生长; 生长完成后, 关闭 CH_4 和射频源, 通入标况 $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Ar 自然冷却至室温。具体的实验流程如图 1 所示, 石墨烯纳米墙的形貌利用场发射扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)进行观察。

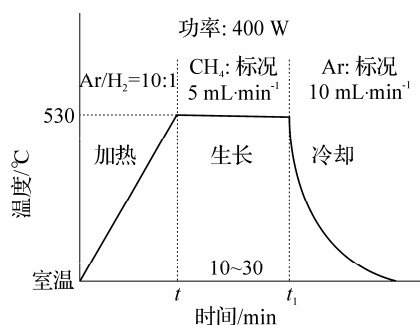


图1 实验流程

2 结果与讨论

PECVD 法制备石墨烯纳米墙材料受各种生长条件的影响, 本文主要研究了石墨烯纳米墙质量受生长时间变化的影响, 通过改变生长时间(10~

30 min)在射频源功率 400 W 及生长温度 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 下调控石墨烯纳米墙的密度及尺寸大小。图 2 显示了实验装置及石墨烯在玻璃衬底上生长的 3D GNWs 结构。

拉曼(Raman)光谱在石墨烯材料的物性表征中最为常用, 是一种研究石墨烯材料内部结构和结晶性的有效表征手段, 通过 Raman 光谱的表征, 能够判断所制备的石墨烯纳米墙材料的层数和结晶性^[25-27]。图 3(a)展示了在不同生长时间下(10, 15, 20, 25, 30 min)生长的 GNWs 的拉曼光谱, 每条光谱都具有共同的 3 个特征峰: 分别为对应波数 1347 cm^{-1} 的 D 峰、 1578 cm^{-1} 的 G 峰以及 2697 cm^{-1} 的 2D 峰。其中 G 峰源于一阶 E_{2g} 声子的平面振动, 是碳 sp^2 结构的特征峰, G 峰主要反映的是碳质材料内部的有序化程度。随着石墨烯材料层数的增加, 碳原子的 sp^2 振动将会增强从而导致 G 峰的显著增强。2D 峰源于两个双声子共振, 2D 峰值的增强体现出石墨烯材料的层数及层与层之间的堆叠程度。此外, 所有样品在 1616 cm^{-1} 处具有 G 峰的肩峰, 其被定义为 D' 峰, 这是因为 GNWs 中 sp^2 杂化的晶粒尺寸相对较小, 产生了大量的晶界交叠; 这也表明 GNWs 呈现出相对较低的石墨化顺序, 具有大量的晶格缺陷。根据图 3(a)可以发现, 随着生长时间的增加, D 峰的峰强在逐渐减弱, 2D 峰则呈现出相反的趋势, 这个现象表明 GNWs 的质量随着生长时间的增长而得到提高。另外, 根据 Raman 谱图中 2D 峰和 G 峰之间的峰强比可以判断出石墨烯的层数; 也可以通过 D 峰和 G 峰之间的峰强比判断石墨烯的缺陷和质量。图 3(b)为 D 峰与 G 峰的强度比值 I_D/I_G 和 2D 峰与 G 峰的强度比值 I_{2D}/I_G 随生长时间变化情况。 I_D/I_G 从 2.28 降低到 0.97, 同时 I_{2D}/I_G 从 0.21 升高到 1.06。根据公式 $I_D/I_G = C(\lambda)/L_a$, 其中 L_a 为晶粒尺寸, λ 为激发波长, $C(\lambda) = 2.4 \times 10^{-10} \times \lambda^4$, 发现晶粒尺寸随着生长时间的延长逐渐增大^[28]。

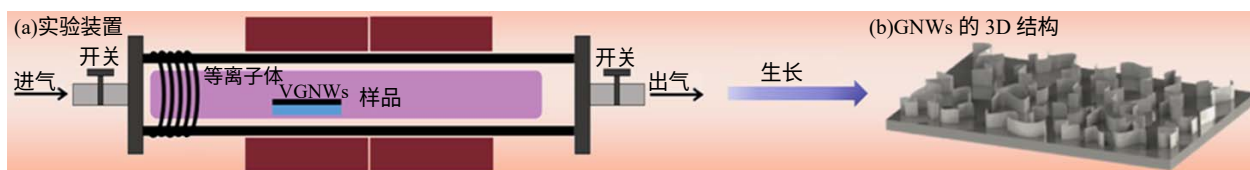


图2 实验装置示意与 GNWs 生长在玻璃衬底上的 3D 结构

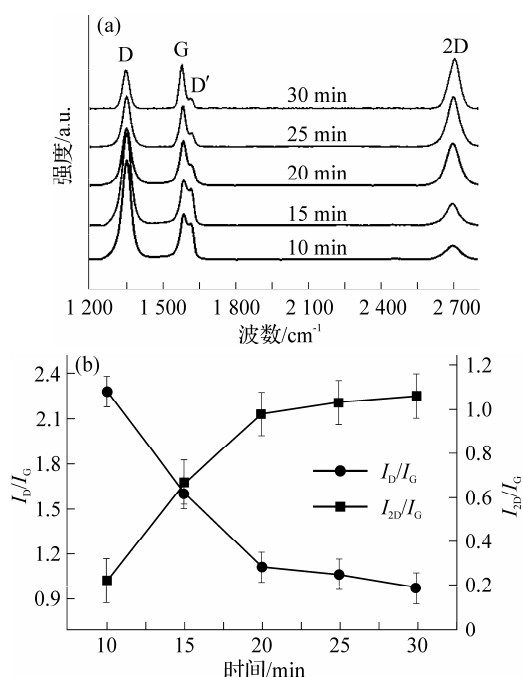


图3 不同时间下 GNWs 的(a) Raman 光谱和
(b) I_D/I_G , I_{2D}/I_G 随生长时间的变化趋势

通过扫描电子显微镜(SEM)可以更直观地观察出其形貌的变化. 如图 4 所示, 当生长时间为 10 min 时, 表面呈现出了零星的小碎片, 此时不仅在密度分布上有点稀疏, 而且尺寸也很小; 随着生长时间增加至 25 min, GNWs 的密度不断增加; 当生长时间再增长至 30 min 时, 片状尺寸呈现了进一步的增大. 这些现象也间接地揭示了 GNWs 的

质量在随时间的增加而不断提高.

由于等离子体能够在相对低温的条件下实现甲烷分子活化为碳原子, 碳原子在衬底表面将沉积形成石墨烯缓冲层; 石墨烯缓冲层中存在的缺陷优先作为三维 GNWs 生长的成核点, 持续不断地活性碳原子在形核点处沉积生长为垂直于衬底表面的石墨烯纳米墙^[24-25]. 基于实验的调整, 得到了高密度、大尺寸、均匀分布的 GNWs 三维结构的最优工艺条件, 即 530 °C, 400 W, 生长时间 30 min. 图 5 为最优条件下制备的石墨烯纳米墙材料表征结果. 图 5(a)为 Raman 表征, 图谱中存在与缺陷相关的 D 峰和 D' 峰, 表明 GNWs 片层之间有较多的缺陷以及各石墨烯片层之间存在堆叠现象, D 峰与 G 峰的比值 $I_D/I_G=0.86$. 图 5(b)为 SEM 测试结果, 插图为 SEM 的截面图, 可以看出 GNWs 的纵向高度为 287 nm. 图 5(c)为原子力显微镜(AFM)测试图, 图中可以清晰看到石墨烯呈现三维墙状的形貌结构, 粗糙度为 78.9 nm.

三维 GNWs 独特的结构和大的比表面积特性, 提供了高效的热传输途径. 利用 GNWs 纳米片-玻璃混合材料收集太阳能并将其转化为热量, 从而提高玻璃的表面温度. 考虑到材料的良好透明性和低成本, 以及其对大规模生产的适应性, 这种新型混合材料具有制造新型光热器件的巨大潜力. 为了验证其热能转换过程, 使用红外热像仪记录

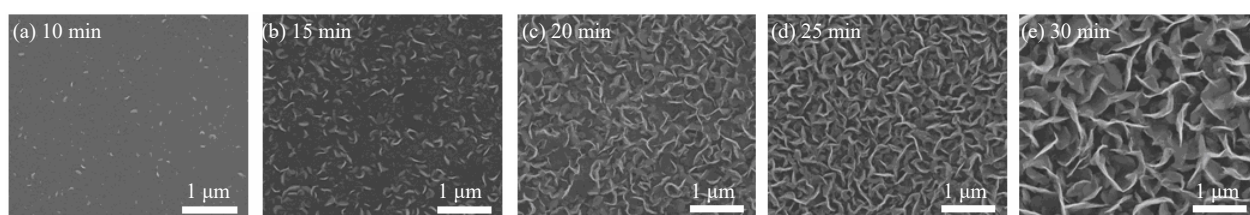


图4 GNWs 在不同时间下的 SEM 图

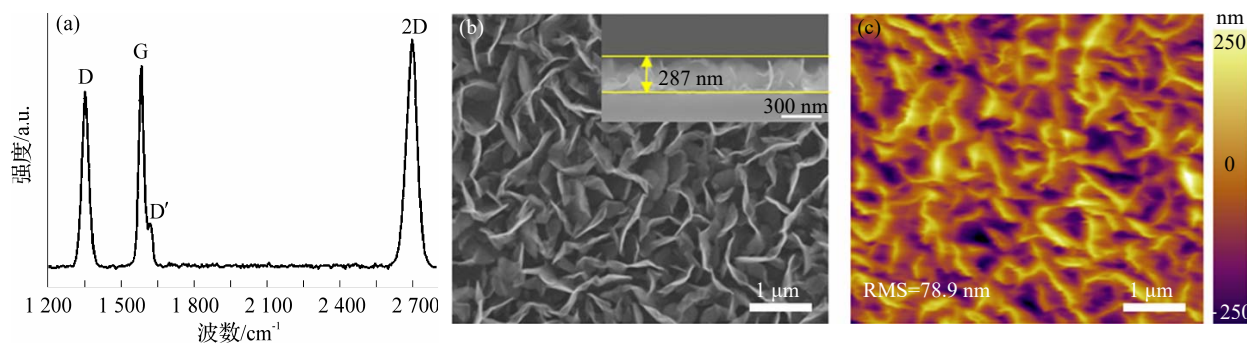


图5 高密度大尺寸 GNWs 材料的(a) Raman 表征, (b) SEM 表征和(c) AFM 表征

加热过程中的瞬态温度响应. 在加热过程中, 将样品放在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的加热台上, 以 10 s 时间间隔拍摄的温度分布如图 6 所示. 垂直直立的石墨烯纳米片-玻璃杂化物之间的温度增益差异很明显, 温度分别为 (20 ± 0.75) , (26 ± 0.15) , (36 ± 1.25) , (49 ± 0.85) , (57 ± 0.25) , (74 ± 1.15) , (88 ± 1.35) 和 $(100\pm 0.25)\text{ }^{\circ}\text{C}$. 同等时间内的颜色变化揭示了垂直直立的石墨烯纳米片-玻璃混合材料高的热响应速率. 图 6 表明具有特异 3D 结构的垂直直立的石墨烯纳米片-玻璃混合材料具有优越的热传输性能, 突出了 GNWs 具有提高热传递效率的潜力.

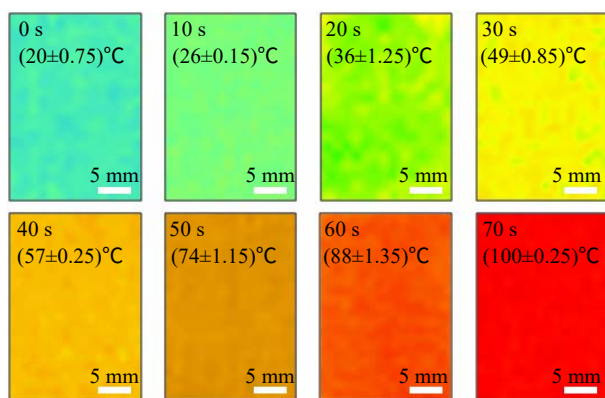


图 6 VG 纳米片-玻璃混合材料样品的红外热像仪照片

3 总结

利用 PECVD 系统合成路线, 无需引入催化剂可直接在普通玻璃衬底上实现 GNWs 的生长. 通过实验参数的调整, 成功获得了高密度、大尺寸、均匀分布的 3D 纳米结构, 垂直直立的石墨烯纳米片-玻璃混合材料呈现出了高的传热性. 垂直直立的石墨烯纳米片的特异 3D 结构和大的比表面积使其成为高性能光热应用的合适基底材料.

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, et al. Room-temperature quantum Hall effect in graphene[J]. *Science*, 2007, 315(5817):1379.
- [2] 罗宏超, 王微, 陈识璞, 等. 碳纳米墙场发射冷阴极电场性质研究[J]. *南京工业职业技术学院学报*, 2013, 13(2):13-16.
- [3] Ando Y, Zhao X, Ohkohchi M. Production of petal-like graphite sheets by hydrogen arc discharge[J]. *Carbon*, 1997, 35(1):153-158.
- [4] Hiramatsu M, Hori M. Carbon Nanowalls: Synthesis and Emerging Applications[M]. New York: Springer, 2010.
- [5] 王烜, 刘宇. 碳化硅上站立石墨烯的生长[J]. *石化技术*, 2017, 24(2):297.
- [6] Kim S Y, Choi W S, Lee J H, et al. Substrate temperature effect on the growth of carbon nanowalls synthesized via microwave PECVD[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 58:112-116.
- [7] Wang B B, Zheng K, Cheng Q J, et al. Plasma effects in aligned carbon nanoflake growth by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 325:251-257.
- [8] 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.
- [9] Ghasemi H, Ni G, Marconnet A M, et al. Solar steam generation by heat localization[J/OL]. *Nature Communications*, 2014, 5(5):4449 [2017-10-17]. <https://www.nature.com/articles/ncomms5449.pdf>.
- [10] Zhang L, Tang B, Wu J, et al. Hydrophobic light-to-heat conversion membranes with self-healing ability for interfacial solar heating[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(23):4889-4894.
- [11] Wang J, Li Y, Deng L, et al. High-performance photothermal conversion of narrow-bandgap Ti_2O_3 nanoparticles[J/OL]. *Advanced Materials*, 2016, 29(3):1603730 [2018-04-18]. <https://doi.org/10.1002/adma.201603730>.
- [12] Yang P, Liu K, Chen Q, et al. Solar-driven simultaneous steam production and electricity generation from salinity[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(9):1923-1927.
- [13] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. *Nature*, 2008, 452(7185):301-310.
- [14] Ni G, Li G, Boriskina S V, et al. Steam generation under one sun enabled by a floating structure with thermal concentration[J/OL]. *Nature Energy*, 2016, 1:16126 [2017-12-07]. <https://www.nature.com/articles/nenergy2016126>.
- [15] Sutton A, Shirman T, Timonen J V I, et al. Photothermally triggered actuation of hybrid materials as a new platform for *in vitro* cell manipulation[J/OL]. *Nature Communications*, 2017, 8:14700 [2018-05-22]. <https://www.nature.com/articles/ncomms14700.pdf>.
- [16] Lim D K, Barhoumi A, Wylie R G, et al. Enhanced photothermal effect of plasmonic nanoparticles coated with reduced graphene oxide[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9):4075-4079.

- [17] Jiang Q, Tian L, Liu L L, et al. Bilayered biofoam for highly efficient solar steam generation[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(42):9400-9407.
- [18] Hessel C M, Pattani V P, Rasch M, et al. Copper selenide nanocrystals for photothermal therapy[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(6):2560-2566.
- [19] Raut H K, Ganesh V A, Nair A S, et al. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10):3779-3804.
- [20] Kulkarni S B, Patil U M, Shackery I, et al. High-performance supercapacitor electrode based on a polyaniline nanofibers/3D graphene framework as an efficient charge transporter[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(14):4989-4998.
- [21] Sun H, Mei L, Liang J, et al. Three-dimensional holey-graphene/niobia composite architectures for ultrahigh-rate energy storage[J]. *Science*, 2017, 356(6338):599-604.
- [22] Ito Y, Tanabe Y, Han J, et al. Multifunctional porous graphene for high-efficiency steam generation by heat localization[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(29):4302-4307.
- [23] Hu X, Xu W, Zhou L, et al. Tailoring graphene oxide-based aerogels for efficient solar steam generation under one sun[J/OL]. *Advanced Materials*, 2017, 29(5): 1604031 [2018-04-09]. <https://doi.org/10.1002/adma.201604031>.
- [24] Ren H, Tang M, Guan B, et al. Hierarchical graphene foam for efficient omnidirectional solar-thermal energy conversion[J/OL]. *Advanced Materials*, 2017, 29(38): 1702590 [2018-06-15]. <https://doi.org/10.1002/adma.201702590>.
- [25] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers[J/OL]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18):187401 [2018-03-21]. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [26] Ferrari A C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects[J]. *Solid State Communications*, 2007, 143(1):47-57.
- [27] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, et al. Raman spectroscopy in graphene[J]. *Physics Reports*, 2009, 473(5): 51-87.
- [28] Cancado L G, Takai K, Enoki T, et al. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy[J/OL]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(16):163106 [2017-10-13]. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>.

Synthesis of vertical graphene nanowall and its photothermal study

ZHAO Menghan, CHEN Xiao, LI Jiurong, ZHU Wei, YANG Zhijun, DING Rui, WANG Gang, CHEN Da*

(School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Based on plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technology, three-dimensional (3D) vertically-oriented graphene nanowalls are successfully synthesized on insulating substrate glass by adjusting experimental parameters. During the growth process, the mass and size of graphene are related to the corresponding growth time. Using Raman spectroscopy (Raman), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM), etc., the graphene nanowalls are characterized. Moreover, using the ultra-high specific surface area and the excellent heat dissipation characteristics of graphene nanowalls, it is found of good photothermal response feature of vertically-oriented graphene nanosheets-glass hybrid materials, which is expected to promote the use of vertically-oriented graphene nanosheet-glass hybrid materials in transparent solar thermal installations and green warm building materials.

Key words: plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD); graphene nanowalls; specific surface area; photothermal

(责任编辑 韩 超)