



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114162809 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(21) 申请号 202111496317.5

(22) 申请日 2021.12.09

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72) 发明人 陶静梅 李国庆 易健宏 刘意春
鲍瑞 李凤仙 方东 李才巨
游昕 谈松林

(74) 专利代理机构 昆明隆合知识产权代理事务
所(普通合伙) 53220

代理人 龙燕

(51) Int. Cl.

C01B 32/186 (2017.01)

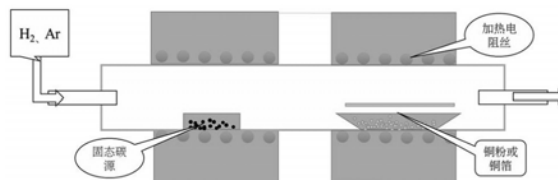
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法

(57) 摘要

本发明公开一种两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法,属于新材料制备领域。本发明以聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯和聚乙二醇粉末为固态碳源,铜粉或铜箔为催化基底,将固态碳源放置于气流上游温区,将铜粉或铜箔置于下游温区。使固态碳源与铜基底同时加热到一个较低的温度,保温一定时间,使固态碳源充分分解,并在铜基底上沉积低质量的多层石墨烯。将上、下游温区同时升温至1000℃以上,实现铜基底上较高质量少层或单层石墨烯的制备。本发明工艺简单、安全可控,碳源来源广泛,成本低,且能够在铜粉上生长较高质量的石墨烯,并易于实现工业化生产,在粉末冶金、复合材料、电力电子等领域具有广泛的潜在应用。



1. 一种两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

(1) 取7-50g铜粉作为催化基底,去除铜粉表面的氧化物;

(2) 取5-200mg粉末状固态碳源置于上游温区,铜粉置于下游温区,通入高纯氢气和高纯氩气的混合气体,在30min内同时将上游温区和下游温区加热到300-600℃,保温时间为10-90min,保温结束后,然后在40min内将上游温区和下游温区同时升温至1000-1050℃,保温时间为10-120min,保温结束后,通过打开炉盖快速降温,在120min内降到室温,实现低质量多层石墨烯到高质量少层或单层石墨烯的转变,得到石墨烯-铜复合粉末,溶解铜粉以后得到石墨烯。

2. 根据权利要求1所述两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法,其特征在于:步骤(1)中去除铜粉表面的氧化物的具体过程为:在氢气和氩气的混合气氛下于500-600℃还原60min。

3. 根据权利要求1或2所述两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法,其特征在于:铜粉纯度大于等于99.99%,尺寸为5μm-200μm。

4. 根据权利要求2所述两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的氢气和氩气纯度大于等于99.999%,氢气流量20-100sccm,氩气流量150-300sccm。

5. 根据权利要求1所述两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的固态碳源为聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯或者聚乙二醇粉末,尺寸在20μm-200μm之间,且上游温区中心到下游温区中心的距离为15-25cm。

6. 根据权利要求1所述两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法,其特征在于:步骤(1)中所述铜粉替换为铜箔,以铜箔作为催化基底,沉积前对铜箔进行预处理,去除铜箔表面的氧化物、污染物和压痕。

7. 根据权利要求6所述两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法,其特征在于:对铜箔进行预处理的具体过程为:

(1) 将厚度为25-50μm的铜箔切成60mm*60mm的方片,并将切好的方形铜箔置于烧杯中,倒入1mol/L的稀盐酸浸泡20min,以除去铜箔表面的氧化物和污染物,随后将铜箔捞出,用去离子水清洗4-5次,再用无水乙醇清洗3-4次,并干燥;

(2) 将干燥后的铜箔进行电解抛光,以消除其表面的压痕,电解抛光后用去离子水冲洗4-5次,再用无水乙醇清洗3-4次,干燥后切成10mm*10mm的小方块,置于刚玉坩埚中;

(3) 将电解抛光的铜箔置于管式炉中,在氢气和氩气的混合气氛下于1000℃退火120min。

8. 根据权利要求7所述两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法,其特征在于:所述的电解抛光所使用的抛光液由100ml去离子水、50ml磷酸、50ml无水乙醇、10ml异丙醇和2克尿素配制而成,采用稳压直流电源,抛光电压在3V-10V之间,抛光时间在30s-120s之间,抛光铜箔为阳极,采用铜板为阴极。

一种两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法,属于新材料制备领域。

背景技术

[0002] 石墨烯是由单层碳原子以sp²杂化方式构成的蜂窝状二维碳材料,由英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫于2004年用微机械剥离法从高定向热解石墨中分离得到,具有优异的电学、热学、力学和光学特性。石墨烯的室温载流子迁移率可达约 20,000 cm²/V/s,室温热导率可达 5300 W/mK,其卓越的本征性能使其在晶体管、透明电极、电容器、太阳能电池、纳米复合材料等各个领域拥有巨大的应用潜力,引起了人们广泛的关注和研究。尽管机械剥离法制备的石墨烯具有优异的热学和电学性能,但该方法制备的石墨烯尺寸小,产量低,无法满足工业应用的需求,因此研究人员探索开发了多种石墨烯的合成与制备方法。石墨烯的常用制备方法包括化学气相沉积法(CVD)、氧化还原法、碳化硅热蒸发法和液相剥离法,其中化学气相沉积法制备的石墨烯具有面积大、质量高、易于转移到任意衬底等优点,是实现优质大面积石墨烯工业化生产的最有前景的方法之一。

[0003] 目前,通过化学气相沉积法制备高质量的石墨烯主要采用甲烷、乙烯、乙炔等高纯气体为碳源,但成本较高,且具有一定的危险性。采用聚合物等固态碳源也是化学气相沉积法制备石墨烯的一种主要手段,因其成本低、来源广和安全性高,已成为该领域的研究热点。过去人们利用固态碳源来制备石墨烯,主要是先将铜箔直接升温至1000℃以上,然后加热固态碳源,使其在1000℃以上的高温下分解成碳原子,在铜箔上直接沉积石墨烯,这种传统方法在铜箔上能够制备石墨烯,但对于高温下容易粘接的铜粉来说并不适用。

[0004] 本发明以聚合物为固态碳源,在常压下通过两步化学气相沉积法,先在低温区预先于铜粉上沉积低质量多层石墨烯以阻碍铜粉的高温粘接,然后通过程序控温,继续升至1000℃以上的高温区,利用氢气下高温退火,实现低质量多层石墨烯到高质量单层或少层石墨烯的转变,达到既可以在铜粉上又可以在铜箔上制备石墨烯的目的,而且制备过程简单、安全、可控,有助于推动石墨烯的产业化制备,具有重要的理论及实践意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种两步化学气相沉积法制备石墨烯的方法,该方法采用聚合物固态碳源,常压下通过两步化学气相沉积法在铜基底上生长高质量石墨烯的方法,铜基底包括铜粉或铜箔等任意形状的纯铜制品,具体包括以下步骤:

(1) 取7g-50g铜粉作为催化基底,去除铜粉表面的氧化物。

[0006] (2) 取5-200mg粉末状固态碳源置于上游温区,铜粉置于下游温区,通入高纯氢气和高纯氩气的混合气体,在30min内将上游温区升温至300-500℃,下游温区升温至500-600℃,保温时间为10-90min,保温结束后,然后在40min内将上游温区和下游温区同时升温至1000-1050℃,保温时间为10-120min,保温结束后,通过打开炉盖快速降温,在120min内降

到室温,实现低质量多层石墨烯到高质量少层或单层石墨烯的转变,得到石墨烯-铜复合粉末,溶解铜粉以后得到石墨烯。

[0007] 优选的,本发明步骤(1)中去除铜粉表面的氧化物的具体过程为:在氢气和氩气的混合气氛下于500-600 °C还原60min以除去铜粉表面的氧化物。

[0008] 优选的,本发明所述铜粉纯度大于等于99.99%,尺寸为5 μ m-200 μ m,一般选用商业纯铜粉。

[0009] 优选的,本发明步骤(2)中所述的氢气和氩气纯度大于等于99.999%,氢气流量20-100sccm,氩气流量150-300sccm。

[0010] 优选的,本发明步骤(2)中所述的固态碳源为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)或者聚乙二醇(PEG)粉末,尺寸在20 μ m-200 μ m之间,且上游温区中心到下游温区中心的距离为15-25cm。

[0011] 优选的,本发明步骤(1)中所述铜粉替换为铜箔(厚度为25-50 μ m的高纯商业铜箔,纯度为99.999%),以铜箔作为催化基底,沉积前对铜箔进行预处理,去除铜箔表面的氧化物、污染物和压痕。

[0012] 优选的,本发明对铜箔进行预处理的具体过程为:

(1)将厚度为25-50 μ m的铜箔切成60mm*60mm的方片,并将切好的方形铜箔置于烧杯中,倒入1mol/L的稀盐酸浸泡20min,以除去铜箔表面的氧化物和污染物,随后将铜箔捞出,用去离子水清洗4-5次,再用无水乙醇清洗3-4次,并干燥。

[0013] (2)将干燥后的铜箔进行电解抛光,以消除其表面的压痕,电解抛光后用去离子水冲洗4-5次,再用无水乙醇清洗3-4次,干燥后切成10mm*10mm的小方块,置于刚玉坩埚中。

[0014] (3)将电解抛光的铜箔置于管式炉中,在氢气和氩气的混合气氛(流量比为1:15)下于1000°C退火120min。

[0015] 优选的,本发明所述的电解抛光所使用的抛光液由100ml去离子水、50ml磷酸、50ml无水乙醇、10ml异丙醇和2克尿素配制而成,采用稳压直流电源,抛光电压在3V-10V之间,抛光时间在30s-120s之间,抛光铜箔为阳极,采用铜板为阴极。

[0016] 本发明的原理:

由于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)和聚乙二醇(PEG)等聚合物粉末的热分解成小分子气态烃的温度较低,约200°C-500°C之间,而这样的低温区间不会使铜粉严重粘接,因此可以利用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)和聚乙二醇(PEG)等聚合物粉末为固态碳源,铜粉(或铜箔)为催化基底,在分别控温的双温区开启式管式炉中,将固态碳源平铺在刚玉坩埚中放置于上游温区,将铜粉(或铜箔)置于坩埚中放置于下游温区;在一定比例氢气和氩气的混合气氛中,将固态碳源和铜粉同时加热到一个较低的温度(200°C-500°C),保温一定时间,使固态碳源充分分解成小分子气态烃,并随着气流到铜基底上在其催化作用下沉积低质量的多层石墨烯;随后,通过程序控温使上、下游温区继续同时升温至一个较高的温度(1000°C以上),保温一定时间,在氢气和高温的共同作用下,实现高质量少层或单层石墨烯的制备;本发明利用化学气相沉积法,通过两个步骤,能够解决铜粉的高温粘接问题,并在铜粉(或铜箔)上可以成功制备高质量的石墨烯。

[0017] 本发明的优点:

(1) 本发明通过化学气相沉积法在铜粉或铜箔上皆可制备石墨烯,采用的固态碳源价格低廉,能够降低石墨烯的制备成本,并且本发明尤其适用于铜粉基底,由于低温阶段沉积的多层石墨烯可实现对铜粉的有效包覆,从而阻碍高温阶段制备过程中铜粉粘接,进而实现铜粉上制备石墨烯的目的。

[0018] (2) 本发明采用两步化学气相沉积法,过程简单、安全、可控,能够实现在铜粉、铜箔和任意形状的纯铜制品上生长高质量的少层或单层石墨烯,且易于转移。

[0019] (3) 采用来源广泛、价格低廉的聚合物固态碳源,能够降低石墨烯的制备成本,安全有效,有利于石墨烯的工业化生产。

附图说明

[0020] 图1是本发明的工艺流程图。

[0021] 图2本发明的原理图。

[0022] 图3 中 (a), (e) 和 (f) 为高温阶段在铜粉表面制备的少层石墨烯的拉曼光谱;(b) 为高温阶段在铜箔表面制备的单层石墨烯的拉曼光谱;(c) 为低温阶段在铜粉表面制备的多层石墨烯的拉曼光谱;(d) 为低温阶段在铜箔表面制备的多层石墨烯的拉曼光谱。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实例对本发明作进一步的详细阐述,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0024] 实施例1

一种采用固态碳源的两步化学气相沉积法制备高质量石墨烯的方法,具体包括以下步骤:

(1) 选用商业纯铜粉作为催化基底,并称取15g的粒径为100 μm -200 μm 铜粉。

[0025] (2) 将所称取的铜粉平铺在刚玉坩埚中并放入管式炉中,在20sccm的高纯氢气和300sccm的高纯氩气的混合气氛下以500 $^{\circ}\text{C}$ 将铜粉还原60min,以除去铜粉表面的氧化物。

[0026] (3) 称取80mg的聚苯乙烯固态碳源粉末,平铺在刚玉坩埚中置于双温区管式炉的上游温区,将在刚玉坩埚中还原的纯铜粉置于下游温区,并在大气压力下通入20sccm的高纯氢气和300sccm的高纯氩气,30min内同时将上游温区和下游温区分别加热到400 $^{\circ}\text{C}$ 和500 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为90min,保温结束后,铜粉表面沉积低质量多层石墨烯,

然后上游温区和下游温区同时升温,在40min内将双温区的温度同时升至1030 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为30min,保温结束后,通过打开炉盖快速降温,在120min内使炉子降到室温,实现低质量多层石墨烯到高质量少层石墨烯的转变得得到石墨烯-铜复合粉末,溶解铜粉以后得到石墨烯。

[0027] (4) 将所制备的石墨烯-铜复合粉末用研钵研磨20min,用热释放胶带粘上一层石墨烯-铜复合粉,并放入氯化铁溶液(由10g氯化铁、10ml的28%的盐酸和100ml去离子水配制而成)中溶解铜粉,24小时后取出热释放胶带,用去离子水冲洗、干燥;随后,将热释放胶带粘到厚度为300nm的SiO₂/Si片上,并在120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热60s,使石墨烯从铜箔表面转移到SiO₂/Si片表面,并通过金相显微镜观察石墨烯的形貌或测试拉曼光谱以检测石墨烯的质量,其拉曼光谱如图3(a)所示,由图可以看出,石墨烯的拉曼谱图在1350 cm^{-1} 附近的缺陷峰高非常

低,而在 1580cm^{-1} 附近的特征峰非常高,说明石墨烯的质量较高,并且在 2700cm^{-1} 附近的峰高略低于 1580cm^{-1} 附近的特征峰,说明石墨烯的层数是3层,因此,本发明在铜粉上制备出了质量较高的少层石墨烯。

[0028] 对比实施例1

一种采用固态碳源的两步化学气相沉积法制备高质量石墨烯的方法,具体包括以下步骤:

(1) 选用商业纯铜粉作为催化基底,并称取15g的粒径为 $100\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$ 铜粉。

[0029] (2) 将所称取的铜粉平铺在刚玉坩埚里,放入管式炉中,在 20sccm 的高纯氢气和 300sccm 的高纯氩气的混合气氛下以 500°C 将铜粉还原60min,以除去铜粉表面的氧化物。

[0030] (3) 称取80mg的聚苯乙烯固态碳源粉末,平铺在刚玉坩埚中置于双温区管式炉的上游温区,将在刚玉坩埚中还原的纯铜粉置于下游温区,并在大气压力下通入 20sccm 的高纯氢气和 300sccm 的高纯氩气,30min内同时将上游温区和下游温区分别加热到 400°C 和 500°C ,保温时间为90min,保温结束后,铜粉表面沉积上多层石墨烯,通过打开炉盖快速降温,在120min内降到室温,得到多层石墨烯包覆的复合铜粉。

[0031] (4) 将所制备的石墨烯包覆的铜粉用研钵研磨20min,用热释放胶带粘上一层石墨烯-铜复合粉,放入氯化铁溶液(由10g氯化铁、10ml的28%的盐酸和100ml去离子水配制而成)中,溶解铜粉,24小时之后取出热释放胶带,用去离子水冲洗,干燥,并将热释放胶带粘到300nm厚的 SiO_2/Si 片上,放到加热台上,在 120°C 下保持60s,实现将铜粉上生长的石墨烯转移至300nm厚的 SiO_2/Si 片上,用以在金相下观察和拉曼光谱检测,其拉曼光谱如图3(c)所示,由图可以看出,在低温下制备的石墨烯的缺陷峰较高,基本与特征峰平齐,并且在 2700cm^{-1} 附近的峰高非常低,说明层数非常多,即在低温下得到的是低质量的多层石墨烯。

[0032] 通过对比可以看出,通过在氢气下高温退火,能够使铜粉上沉积的低质量的多层石墨烯转变成质量较高的少层石墨烯。

[0033] 实施例2

一种采用固态碳源的两步化学气相沉积法制备高质量石墨烯的方法,具体包括以下步骤:

(1) 以商业铜箔作为催化基底,选用 $50\mu\text{m}$ 厚的高纯铜箔。

[0034] (2) 先将铜箔切成 $60\text{mm}\times 60\text{mm}$ 的方片,并将切好的方形铜箔置于烧杯中,倒入适量 1mol/L 的稀盐酸浸泡20min,以除去铜箔表面的氧化物和污染物,随后将铜箔捞出,用去离子水清洗4-5次,再用无水乙醇清洗3-4次,并干燥。

[0035] (3) 将干燥后的铜箔进行电解抛光,抛光液由100ml去离子水、50ml磷酸、50ml无水乙醇、10ml异丙醇和2克尿素配制而成,采用稳压直流电源,抛光电压为10V,抛光时间为30s,抛光铜箔为阳极,采用铜板为阴极,抛光后使铜箔表面光滑无压痕,电解抛光后的铜箔用去离子水冲洗4次,再用无水乙醇清洗3次,干燥后切成 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的小方块,平铺在刚玉坩埚中。

[0036] (4) 将电解抛光的铜箔置于管式炉中,在 20sccm 的高纯氢气和 300sccm 的高纯氩气的气氛下,常压, 1000°C 退火120min。

[0037] (5) 称取10mg聚丙烯固态碳源,将所称取的固态碳源平铺在刚玉坩埚中置于双温区管式炉的上游温区,将在管式炉中还原的电解抛光后的铜箔置于下游温区,并通入

20sccm的高纯氢气和300sccm的高纯氩气,在大气压力下,30min内同时将上游温区和下游温区分别加热到400℃和600℃,保温时间控制为50min,保温结束后,即在电解抛光后的铜箔表面沉积上多层石墨烯,然后上游温区和下游温区同时继续升温,在60min内将双温区的温度同时升至1020℃,保温时间为40min,保温结束后,通过打开炉盖实现快速降温,在120min内使样品降到室温,即完成了低质量多层石墨烯到

高质量单层石墨烯的转化过程。

[0038] (6)将所制备的石墨烯-铜复合薄膜附着到热释放胶带表面,并放入氯化铁溶液(由10g氯化铁、10ml的28%的盐酸和100ml去离子水配制而成)中溶解铜箔,24小时后取出热释放胶带,用去离子水冲洗、干燥;随后,将热释放胶带粘到厚度为300nm的SiO₂/Si片上,并在120℃下加热120s,使石墨烯从铜箔表面转移到SiO₂/Si片表面,并通过金相显微镜观察石墨烯的形貌或测试拉曼光谱以检测石墨烯的质量,所得到的单层石墨烯的拉曼光谱如图3(b)所示,由图可以看出,石墨烯的拉曼谱图在1350cm⁻¹附近的缺陷峰高非常低,而在1580cm⁻¹附近的特征峰非常高,说明石墨烯的质量较高,并且在2700cm⁻¹附近的峰高大约是1580cm⁻¹附近的特征峰峰高的两倍多,说明石墨烯的层数是单层,因此证明,本发明在箔上制备出了质量较高的单层石墨烯。

[0039] 对比实施例2

一种采用固态碳源的两步化学气相沉积法制备高质量石墨烯的方法,具体包括以下步骤:

(1)以铜箔作为催化基底,选用50μm厚的高纯铜箔。

[0040] (2)先将铜箔切成60mm*60mm的方片,然后将切好的方形铜箔置于烧杯中,倒入适量1mol/L的稀盐酸,浸泡20min,除去铜箔表面的氧化物和污染物,然后将铜箔捞出,用去离子水清洗4次,再用无水乙醇清洗3次,然后干燥。

[0041] (3)将干燥后的铜箔进行电解抛光,抛光液由100ml去离子水、50ml磷酸、50ml无水乙醇、10ml异丙醇和2克尿素配制而成,采用稳压直流电源,抛光电压为10V,抛光时间为30s,抛光铜箔为阳极,采用铜板为阴极,抛光后使铜箔表面光滑无压痕,电解抛光后的铜箔用去离子水冲洗4次,再用无水乙醇清洗3次,干燥后切成10mm*10mm的小方块,平铺在刚玉坩埚中。

[0042] (4)将电解抛光的铜箔置于管式炉中,在20sccm的高纯氢气和300sccm的高纯氩气的气氛下,常压,1000℃退火120min。

[0043] (5)称取10mg聚丙烯固态碳源,将所称取的固态碳源平铺在刚玉坩埚中置于双温区管式炉的上游温区,将在管式炉中还原的电解抛光后的铜箔置于下游温区,并通入20sccm的高纯氢气和300sccm的高纯氩气,在大气压力下,30min内同时将上游温区和下游温区分别加热到400℃和600℃,保温时间控制为50min,保温结束后,在电解抛光后的铜箔表面沉积上多层石墨烯,通过打开炉盖实现快速降温,在120min内使样品降到室温。

[0044] (6)将所制备的石墨烯覆盖的铜箔用热释放胶带粘合上,放入氯化铁溶液(由10g氯化铁、10ml的28%的盐酸和100ml去离子水配制而成)中,溶解铜箔,浸入24小时之后,使铜箔完全溶解,取出热释放胶带,用去离子水冲洗,干燥,并将热释放胶带粘到300nm厚的SiO₂/Si片上,放到加热台上,在120℃下保持120s,实现将铜箔上生长的石墨烯转移至300nm厚的SiO₂/Si片上,用以在金相下观察和拉曼光谱测试,所得到的单层石墨烯的拉曼

光谱如图3(d)所示,由图可以看出,在低温下铜箔上制备的石墨烯的缺陷峰较高,基本与特征峰平齐,并且在 2700cm^{-1} 附近的峰高也非常低,说明层数非常多,即在低温下得到的是低质量的多层石墨烯。

[0045] 通过对比可以看出,通过在氢气下高温退火,也能够使铜箔上沉积的低质量的多层石墨烯转变成质量较高的单层石墨烯。

[0046] 实施例3

一种采用固态碳源的两步化学气相沉积法制备高质量石墨烯的方法,具体包括以下步骤:

(1) 选用商业纯铜粉作为催化基底,并称取7g的粒径为 $5\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ 铜粉。

[0047] (2) 将所称取的铜粉平铺在刚玉坩埚中并放入管式炉中,在 50sccm 的高纯氢气和 150sccm 的高纯氩气的混合气氛下以 550°C 将铜粉还原60min,以除去铜粉表面的氧化物。

[0048] (3) 称取5mg的聚苯乙烯固态碳源粉末,平铺在刚玉坩埚中置于双温区管式炉的上游温区,将在刚玉坩埚中还原的纯铜粉置于下游温区,并在大气压力下通入 10sccm 的高纯氢气和 300sccm 的高纯氩气,30min内同时将上游温区和下游温区分别加热到 450°C 和 550°C ,保温时间为50min,保温结束后,铜粉表面沉积低质量多层石墨烯,

然后上游温区和下游温区同时升温,在40min内将双温区的温度同时升至 1020°C ,保温时间为120min,保温结束后,通过打开炉盖快速降温,在120min内使炉子降到室温,实现低质量多层石墨烯到高质量少层石墨烯的转变得得到石墨烯-铜复合粉末,溶解铜粉以后得到石墨烯。

[0049] (4) 将所制备的石墨烯-铜复合粉末用研钵研磨20min,用热释放胶带粘上一层石墨烯-铜复合粉,并放入氯化铁溶液(由10g氯化铁、10ml的28%的盐酸和100ml去离子水配制而成)中溶解铜粉,24小时后取出热释放胶带,用去离子水冲洗、干燥;随后,将热释放胶带粘到厚度为300nm的 SiO_2/Si 片上,并在 120°C 下加热60s,使石墨烯从铜箔表面转移到 SiO_2/Si 片表面,并通过金相显微镜观察石墨烯的形貌或测试拉曼光谱以检测石墨烯的质量,其拉曼光谱如图3(e)所示,由图可以看出,石墨烯的拉曼谱图在 1350cm^{-1} 附近的缺陷峰高较低,而在 1580cm^{-1} 附近的特征峰非常高且尖锐,说明石墨烯的结晶度高,质量较高,并且在 2700cm^{-1} 附近的峰高略低于 1580cm^{-1} 附近的特征峰,说明石墨烯的层数约4层,因此,本发明在铜粉上制备出了质量较高的少层石墨烯。

[0050] 实施例4

一种采用固态碳源的两步化学气相沉积法制备高质量石墨烯的方法,具体包括以下步骤:

(1) 选用商业纯铜粉作为催化基底,并称取15g的粒径为 $100\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$ 铜粉。

[0051] (2) 将所称取的铜粉平铺在刚玉坩埚中并放入管式炉中,在 100sccm 的高纯氢气和 200sccm 的高纯氩气的混合气氛下以 600°C 将铜粉还原60min,以除去铜粉表面的氧化物。

[0052] (3) 称取200mg的聚苯乙烯固态碳源粉末,平铺在刚玉坩埚中置于双温区管式炉的上游温区,将在刚玉坩埚中还原的纯铜粉置于下游温区,并在大气压力下通入 100sccm 的高纯氢气和 150sccm 的高纯氩气,30min内同时将上游温区和下游温区分别加热到 500°C 和 650°C ,保温时间为10min,保温结束后,铜粉表面沉积低质量多层石墨烯,然后上游温区和下游温区同时升温,在40min内将双温区的温度同时升至 1050°C ,保温时间为10min,保温结束

后,通过打开炉盖快速降温,在120min内使炉子降到室温,实现低质量多层石墨烯到高质量少层石墨烯的转变得得到石墨烯-铜复合粉末,溶解铜粉以后得到石墨烯。

[0053] (4)将所制备的石墨烯-铜复合粉末用研钵研磨20min,用热释放胶带粘上一层石墨烯-铜复合粉,并放入氯化铁溶液(由10g氯化铁、10ml的28%的盐酸和100ml去离子水配制而成)中溶解铜粉,24小时后取出热释放胶带,用去离子水冲洗、干燥;随后,将热释放胶带粘到厚度为300nm的SiO₂/Si片上,并在120°C下加热60s,使石墨烯从铜箔表面转移到SiO₂/Si片表面,并通过金相显微镜观察石墨烯的形貌或测试拉曼光谱以检测石墨烯的质量,其拉曼光谱如图3(f)所示,由图可以看出,石墨烯的拉曼谱图在1350cm⁻¹附近的缺陷峰峰高较低,而在1580cm⁻¹附近的特征峰非常高,且非常尖锐,说明石墨烯的质量较高,并且在2700cm⁻¹附近的峰高略低于1580cm⁻¹附近的特征峰,说明石墨烯的层数是3层,因此,本发明在铜粉上制备出了质量较高的少层石墨烯。

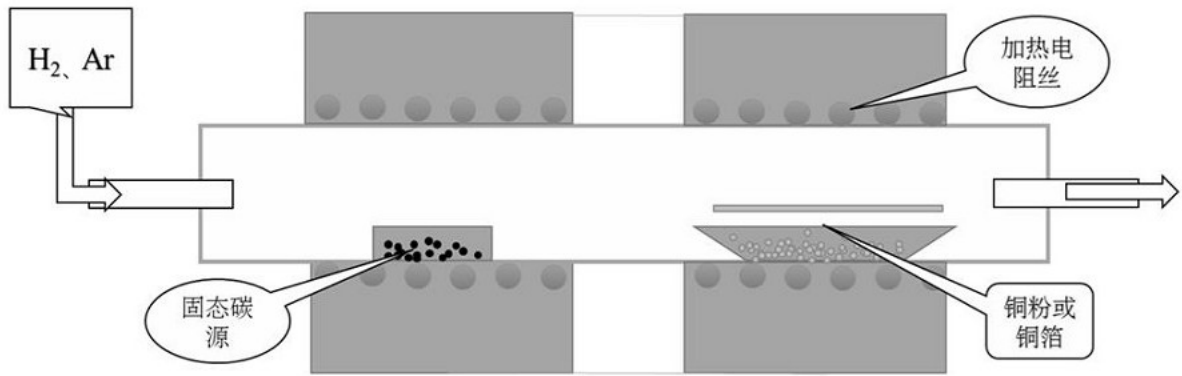


图1

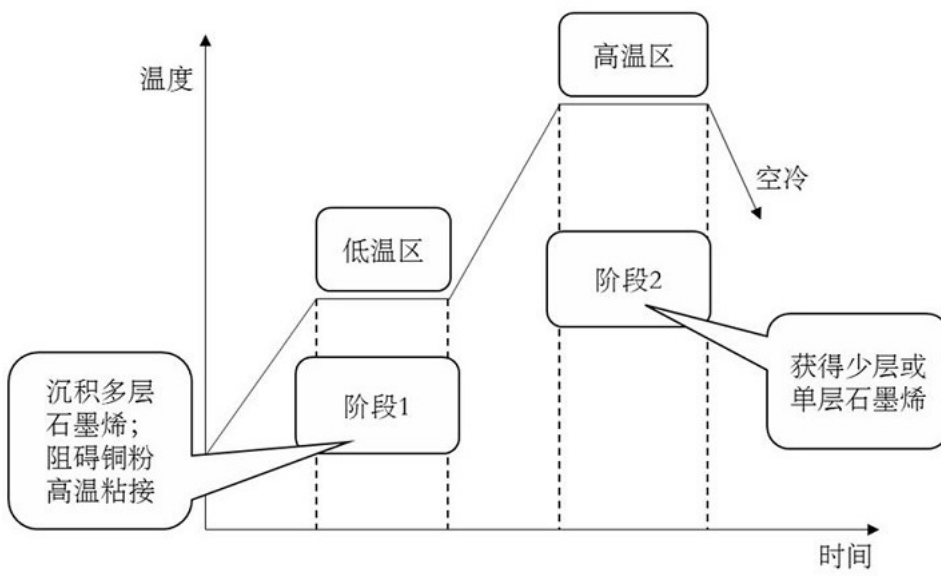


图2

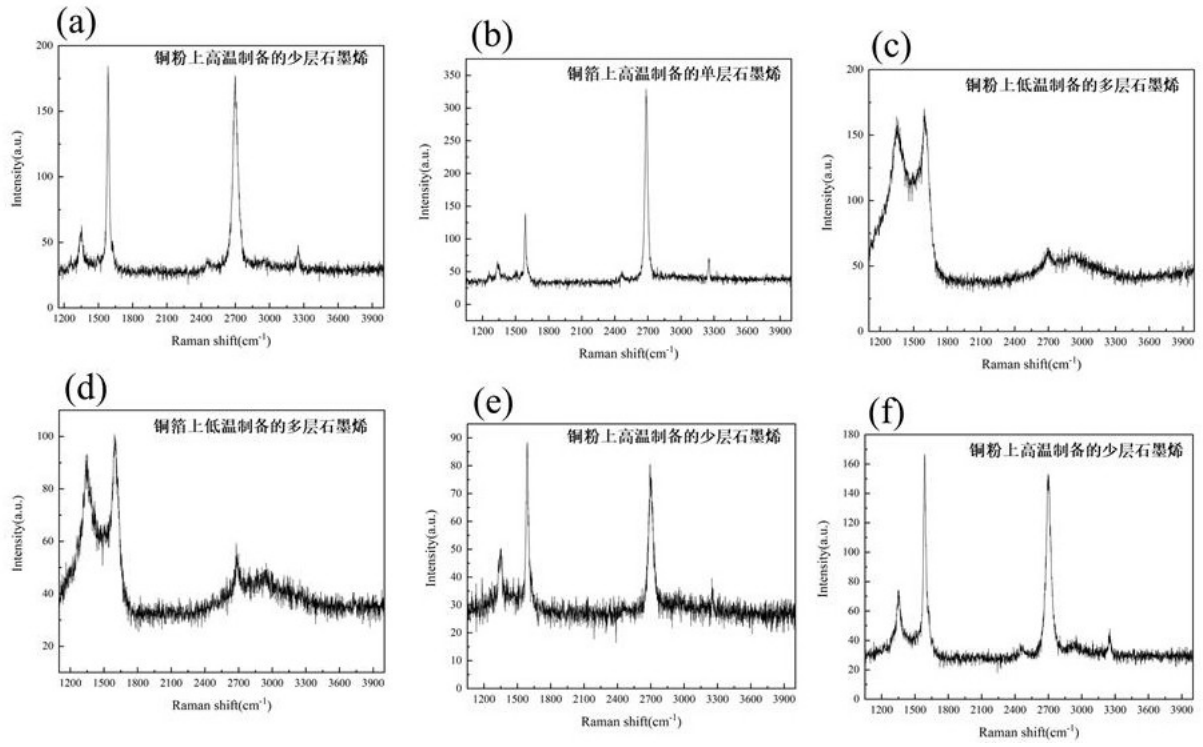


图3