

前沿领域综述

金属催化制备石墨烯的研究进展*

于海玲 朱嘉琦[†] 曹文鑫 韩杰才

(哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080)

(2012年6月17日收到; 2012年8月1日收到修改稿)

石墨烯作为一种新兴的碳素材料, 从一出现就引起了众多学者的关注. 石墨烯具有许多新奇的特性, 使得石墨烯在光电领域及微电子工业等有极大的应用潜力. 但是目前难以实现大尺寸、高质量、宏量石墨烯的可控制备, 限制了石墨烯的广泛应用. 本文分析了各种石墨烯制备方法的利弊, 重点从层数控制及大面积制备等方面对金属催化法进行了阐述, 固态碳源金属催化法可以实现宏量制备大尺寸、高质量、薄且均匀的石墨烯. 综述了金属催化制备石墨烯的相关机理研究, 指出了目前研究的局限, 并对石墨烯相变机理的下一步研究方向进行了展望.

关键词: 石墨烯, 金属催化, 相变机理, 固态碳源**PACS:** 82.30.-b, 82.20.Tr**DOI:** 10.7498/aps.62.028201

1 引言

石墨烯是指碳原子以 sp^2 杂化, 紧密堆垛成蜂窝状结构的二维薄膜, 可以看成是单层的石墨结构, 层厚约为 0.335 nm. 石墨烯是碳的一种同素异构体, 利用石墨烯可以形成富勒烯 (0 维), 碳纳米管 (1 维) 或堆垛成为石墨 (3 维)^[1], 如图 1 所示. 2004 年 Geim 和 Novoselov 采用机械剥离法, 首次获得能够在外界稳定存在的单层石墨烯^[2]. 石墨烯的出现打破了传统的物理学观点: 二维晶体在常温下不能稳定存在^[3,4], 该发现掀起了学者对于碳材料研究的热潮. 而 Geim 和 Novoselov 也因最初制备、分离并且表征石墨烯而获得了 2010 年度的诺贝尔物理学奖. 具有二维独特结构的石墨烯有许多三维材料无法达到的优良性能, 石墨烯的比表面积达到 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[5]; 单层石墨烯对于光的吸收仅为 2.3%^[6,7]; 杨氏模量高达 1.0 TPa ^[8]; 电子迁移率高达 $10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[2]; 电导率为 $5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[9]. 这些优良的性能使得石墨烯在晶体管、光电子器件、太阳能电池、超级电容器、复合材料及气体

探测方面^[10] 有很广阔的应用前景.

很多学者致力于石墨烯制备方法的研究, 目前制约石墨烯广泛应用的瓶颈在于难以大规模、低成本制备高品质的石墨烯. 大规模制备石墨烯考虑的因素主要有石墨烯的质量、均匀性、成本以及在制备过程中转移石墨烯的难易程度^[12]. 目前, 制备石墨烯的方法主要有机械剥离法^[11,13,14]、还原氧化石墨法^[15-17]、外延生长法^[18]及金属催化法^[19]等. 机械剥离法是利用外力作用, 从高定向热解石墨上分离石墨烯. 在热解石墨表面进行离子刻蚀出凹槽, 然后用胶带进行反复的粘贴, 将粘有石墨烯微片的玻璃衬底放入丙酮溶液中进行超声震荡, 将石墨烯转移到单晶硅衬底上^[2]. 利用这种方法可以得到单层石墨烯, 且尺寸可以达到 1 mm. 机械剥离法制备的石墨烯具有极高的质量, 室温下电子迁移率高达 $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 且缺陷很少. 但机械剥离法制备时间长、制备成本昂贵、石墨烯层数和尺寸不可控, 不能实现广泛应用. 还原氧化石墨法是通过化学氧化剥离廉价的石墨而得到氧化石墨烯, 随后通过还原处理得到石墨烯. 该法制备的石墨烯干燥后成团簇状, 且缺陷很多, 所以不

* 国家自然科学基金 (批准号: 51222205, 51072039)、教育部新世纪人才支持计划 (批准号: NCET-10-0070) 和教育部博士点基金 (批准号: 20122302110035) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zhujq@hit.edu.cn

能制备大面积均匀化的石墨烯. 外延生长法是指利用晶格匹配, 在一个晶体结构上生长出另一种晶体的方法. 根据所选择的基底不同, 外延法可以分为 SiC 外延生长法和金属外延生长法^[18,20]. 2004 年 Berger 和 De Heer^[21] 首先通过加热分解 6H-SiC 制备得到几个层厚的石墨烯, 使用这种方法制备的石墨烯的迁移率可以达到 $1100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Emtsv 等^[22] 对 SiC 外延生长法进行改良, 在氩气氛中加热 SiC 至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 就可以得到石墨烯. 除了采用 SiC 为基底进行外延生长制备石墨烯外, 一些与石墨烯晶格匹配的单晶金属也可作为外延生长的基底. Sutter 等^[23] 采用 Ru (0001) 外延生长得到单层和双层石墨烯. 中科院大连物理化学研究所的包信和、傅强等^[24] 采用 Ru (0001) 吸附乙炔并高温退火得到单层石墨烯, 并且以单层石墨烯为基底, 制

备了尺寸和空间分布均匀的 Pt 纳米团簇. 中科院物理所高鸿钧等^[25] 发现含碳的钌单晶在超高真空的环境下经过高温退火处理可以在表面形成单层石墨烯, 且通过低能电子衍射结果证实了石墨烯具有毫米级别的有序性. 但外延生长法制备的石墨烯厚度并不均匀, 且石墨烯和基板之间的共格界面会影响石墨烯层的特性, 大尺寸制备及转移石墨烯的过程很困难; SiC 外延生长的温度一般都高于 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, 需要在高温条件下外延生长, 能耗高; SiC 单晶价格昂贵, 这些缺点限制了外延生长法的应用. 由于机械剥离法、还原氧化石墨法及外延生长法都具有一定的局限性, 难以实现石墨烯的大尺寸可控制备. 故目前急需一种制备方法可以实现石墨烯的大规模可控制备, 金属催化法通过选择不同的催化金属及实验条件, 可以满足可控制备石墨烯的要求.

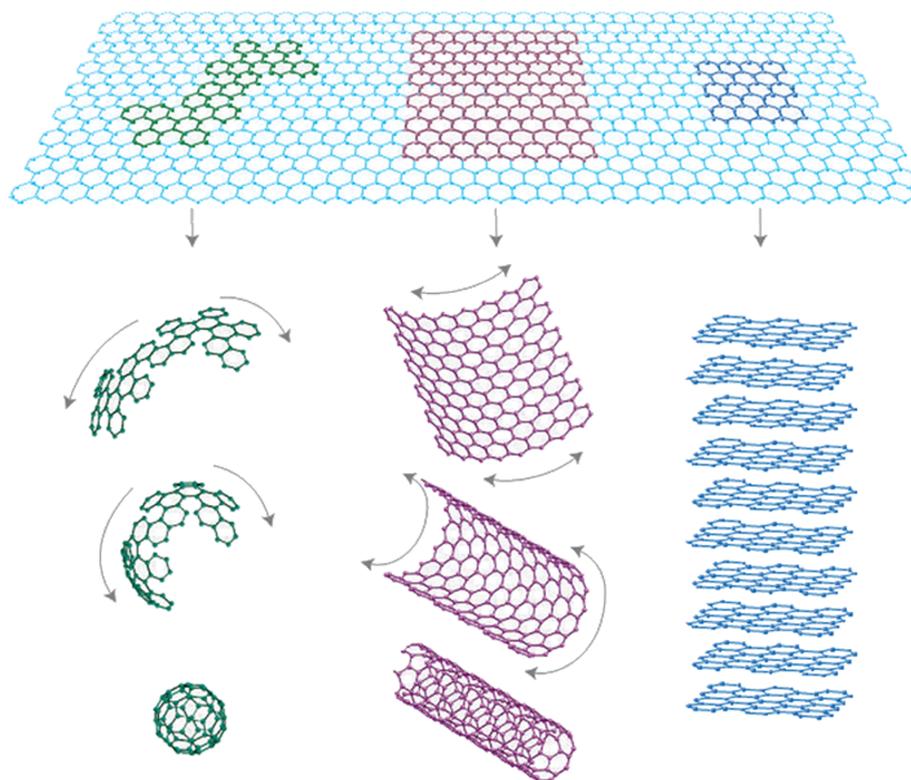


图1 石墨烯结构示意图^[11]

本文对目前广泛应用的石墨烯制备方法进行了对比, 详细介绍了固态碳源金属催化法在实现大尺寸石墨烯可控制备方面的最新进展. 并综述了金属催化法制备石墨烯相关相变机理的研究进展, 对石墨烯相变机理的进一步研究方向进行了预测.

2 金属催化法

金属催化法是指固态或气态碳源在一定的温度和压强, 及催化剂的作用下在基底上直接生成石墨烯的方法. 在大尺寸石墨烯制备方法研究中, 最

主要的问题是如何在大规模制备石墨烯的过程中, 保证石墨烯具有较好的均匀性及质量的前提下, 实现石墨烯的可控制备. 金属催化法的研究就是围绕着这一主题开展的.

2.1 化学气相沉积法 (CVD 法)

CVD 法是利用气体碳源在高温下进行裂解, C 原子融入金属中, 通过控制冷却速度等因素来控制石墨烯的层厚^[26–28]. CVD 法通过调整催化剂的种类、混合气体流量、反应温度及保温时间等一系列参数来实现对于石墨烯尺寸和层数的可控制备. Ni 和 Cu 是目前常用的金属催化剂, 由于 C 在 Cu 中的溶解度很低, 所以采用 Cu 制备石墨烯可以实现石墨烯自限性生长 (self-limiting), 石墨烯为单层^[29].

韩国成均馆大学^[30]通过 roll-to-roll 的 CVD 法制备出尺寸为 30 in (76.2 cm) 的石墨烯, 在制备过程中需要转移石墨烯, 容易引入大量的缺陷. 中科院金属研究所的成会明、任文才等^[31]以甲烷为碳源, Ni 颗粒为催化剂制备出 5 mg 的石墨烯, 石墨烯的产量较大, 可以满足广泛应用的需求. Robert 等^[18]利用 Ni-Au 制备石墨烯, 由于 Au 的加入使得石墨烯的形核率降低, 制备的石墨烯大部分为单层石墨烯 (74%), 并且尺寸可以达到 220 μm^2 . 中科院化学所的刘云圻等^[32]采用 ZnS 为催化剂, 制备了形状可控的长度为几个厘米的带状石墨烯, 为石墨烯的可控制备提供了一条可行之路.

通过 CVD 法可以制备大面积石墨烯, 但对于石墨烯的层数控制需要考虑一系列因素^[33], 例如: C 在催化金属中的溶解度、保温时间和冷却速度等. 并且 CVD 法由于采用的是气体碳源, 碳源不可控, 所以制备的石墨烯的层数无法精确控制. 为了实现石墨烯的可控制备, 又发展了以固体碳源为主的金属催化法.

2.2 固态碳源金属催化法

固体碳源金属催化法的优点在于可以通过对碳源的精确控制实现石墨烯层数的可控制备. 目前采用的固态碳源主要包括非晶碳、富勒烯及类石墨碳等. Juang^[34]在 SiC 上沉积 200 nm 厚的 Ni, 将样品加热至 750 °C 随即冷却至室温, 在加热过程中 Si 和 C 融入 Ni 中, 在冷却时 C 原子在 Ni 或 Ni-Si 化合物表面析出形成单层或少数层的石墨烯.

Hofrichter 等^[35]采用无定形 SiC 为碳源在 Ni 表面制备出单层、双层高质量的石墨烯.

Fujita 等^[36]采用非晶碳为碳源利用液态金属镓进行催化制备石墨烯, 在液态镓和非晶碳的接触面上形成了 4—10 层石墨烯, 证明了液态镓可以作为催化剂来制备碳纳米管 (CNT) 或 Graphene, 但是液态镓催化制备石墨烯的过程及机理还不清楚. Maxwell 等^[37]在 Ni 和 Co 沉积上非晶碳分别加热到 750 °C 和 800 °C 后得到低缺陷的石墨烯薄膜, 并发现石墨烯厚度与非晶碳的厚度呈现线性关系, 证明采用固态碳源制备石墨烯厚度精确可控. Banhart 等^[38]采用 Fe, Co 和 Ni 作为催化剂, 对非晶碳向石墨烯的转变过程进行了深入的研究, 分别采用加热和电子束诱导两种方式并利用环境电镜对相变过程进行了观察, 发现碳原子在金属基体中溶解和扩散是优先于石墨烯形核和长大发生的. Ago 等^[39]在单晶的 Ni 和 Co 上沉积一层非晶碳, 通过改变保温时间和冷却速度来研究影响石墨烯均匀性的因素, 发现由于单晶的金属中晶界较少, 限制了碳原子的溶解, 非晶碳倾向于直接转变为石墨烯, 但目前还没有对具体的转变过程进行研究. Ruoff 等^[40]在 25 μmCu 上沉积了 20 nm 厚的非晶碳, 在 1035 °C 下保温加热 30 min 后, 获得了单层石墨烯, 并对氢气在石墨烯形成过程中的作用进行了研究. 采用非晶碳作为碳源制备石墨烯制备尺寸大, 厚度可控并且可以实现批量成长.

北京大学的刘忠范等^[41]发现了一种简单的批量从廉价金属中分离石墨烯的方法, 不采用任何外加碳源, 利用 Ni, Co, Cu-Ni 等金属中的内含碳在简单的真空退火炉设备中, 通过等温退火获得生长稳定的石墨烯, 并且所制得的 1—3 层石墨烯, 具有很好的重现性. 利用该方法可以批量制备石墨烯, 通过对金属的含碳量、厚度、退火温度的控制, 可以获得均匀的石墨烯. 该方法为高效、低成本、大批量制备均匀大尺寸的石墨烯开辟了一条蹊径. Tour 等^[42]使用新的固态碳源 (PMMA, 蔗糖) 在 Cu 表面制备了石墨烯和掺杂石墨烯, 获得的石墨烯具有层数可控, 低缺陷的特点. Perdigão 等^[43]采用 C60 作为碳源在金属 Ni 上获得石墨烯, 探讨了 C60 的覆盖率、加热温度、沉积顺序对于石墨烯质量的影响. 这种分子碳源可以更精确的控制石墨烯的层数, 获得大面积的单层石墨烯. 物理吸附的碳源也可以用于制备石墨烯, 为石墨烯制备的碳源选择提供了新的思路.

研究表明: 利用固态碳源金属催化法制备石墨烯具有石墨烯层数精确可控的特点, 且通过不同的金属催化剂的选择可以实现可控制备大尺寸高质量石墨烯.

2.3 其他金属催化法

除了气体碳源和固体碳源的金属催化法外, 还发展了其他的金属催化法. 哈佛大学的 Golovchenko 等^[44] 采用离子注入的方式在多晶 Ni 上制备了 1—3 层的石墨烯, 并且随着注入碳原子的量的增加, 石墨烯的层厚增加并且缺陷减少. 离子注入制备石墨烯的优点在于离子注入法不用考虑基体对碳的溶解度、化学前驱物的形成温度及化学前驱体的沉积过程. 离子注入法广泛应用于电子产业, 可以用于半导体领域的石墨烯制备. Banhart 等^[38] 在金属 Ni 和 Co 上通过电子束诱导制备石墨烯, 通过控制电子束的路径, 可以实现石墨烯的形状可控制备, 提供了一种可控制备多层石墨烯或非晶碳和金属薄膜的复合结构的方法.

表 1 是目前应用比较广泛的几种石墨烯制备方法的对比. 通过以上综述, 我们可知固态碳源金属催化法仅通过调整初始碳源含量, 便可实现对石墨烯层数的精确控制, 而机械剥离法及外延生长法无法控制石墨烯的层数, CVD 法需要通过一系列参数的控制方可实现对于石墨烯层数的控制. 固态碳源金属催化法实验温度较低及实验条件简单、可以制备大尺寸高质量的石墨烯, 更有利于实现石墨烯在半导体工业中的应用.

2.4 绝缘及半导体衬底的石墨烯制备

由于石墨烯优异的电学性质, 石墨烯有望替代硅成为下一代半导体工业的主角. 要实现石墨烯电子器件的制备, 必须解决在绝缘或半导体衬底上直接制备石墨烯的难题. Kaplas 等^[45] 采用化学气相沉积法在熔融态的 Si 表面制备了石墨烯, 在 Cu 和 Si 的界面处生长出微米级的石墨烯, 该研究成果实现了在绝缘衬底上制备石墨烯, 并且可以延伸至各种绝缘基底, 为实现石墨烯的广泛应用开辟了一条道路. Sun 等^[46] 通过化学气相沉积的方法在 GaN 半导体的表面制备了大尺寸的石墨烯, 该方法制备的石墨烯的光学性能可以与机械剥离的石墨烯媲美, 这项作为石墨烯作为透明电极、发光二极管及激光二极管的应用打开了可行之路. 该研究团队在 Si₃N₄/Si 上直接通过化学气相沉积的方法制备

出大尺寸均匀的石墨烯^[47]. Chun 等^[48] 利用分子束外延的方法尝试在 MgO 上制备石墨烯, 并通过第一性原理计算发现强烈的 C—O 键作用制约了薄膜的尺寸.

徐彭寿等^[49] 利用分子束外延技术, 在 Si 衬底上直接沉积碳原子制备石墨烯, 实现了在半导体衬底石墨烯的制备, 使目前的 Si 基半导体工艺与石墨烯相结合. 刘云圻等^[50] 利用 CVD 法在无金属催化的条件下, 直接在绝缘基底上制备了较高质量的石墨烯, 避免了石墨烯在转移过程中引入缺陷, 并且该方法制备的石墨烯可以直接应用于电子器件领域.

3 金属催化相关机理

金属催化制备石墨烯目前正成为大面积制备石墨烯的主要手段, 但是对于该方面的研究主要集中于对工艺的探索, 其相变过程背后的相变机理的研究并不多. 图 2 是金属催化石墨烯相变过程及相变机制示意图. 图 2(a) 为熔融金属催化固态碳源制备石墨烯过程的示意图; 激光加热下, Si 基底发生熔化, 而表面沉积的非晶碳也融入熔融态的 Si 中直至饱和, 随着温度的降低, 碳原子析出, Si 发生凝结, 析出的碳原子在 Si 表面形成石墨烯.

图 2(b) 为固态碳源金属催化法的溶解析出机理, 非晶碳制备石墨烯的过程分为两个阶段: 碳的溶解及析出, 在温度高于溶解温度 T_p 时, 非晶碳发生溶解, 而当温度降至析出温度 T_s 以下时, 溶解的碳析出, 在金属的表面形成石墨烯. 图 2(c) 为金属诱导石墨烯相变机理的示意图, 在温度较低时, 金属中碳的溶解度较低, 所以碳原子不可能发生溶解析出的过程. 此时的石墨烯相变机理可用金属诱导晶化理论解释, 由于金属催化的作用, 石墨烯的晶化温度大幅度减低, 根据金属种类的不同, 金属在石墨烯相变中的作用也不同, 但是目前该理论还没有进一步详细的研究. 图 2(d) 和 (e) 为无外加碳源的石墨烯相变过程及能量示意图. 无外加碳源的金属在温度降低时, 金属内的碳发生析出, 在金属表面形成石墨烯.

Ruoff 等^[51] 通过同位素标记法对于 CVD 法制备石墨烯的生长机理进行研究, 将 CVD 法制备石墨烯的生长机理分为两种: 1) 溶解析出机理: 适用于碳的溶解度较大的金属 (如: Ni). 气体碳源发生裂解, 在高温下碳原子溶解进入金属基体, 随着温

度降低, 碳原子从内部析出, 在金属基体表面形成石墨烯, 如图 2(f) 所示. 2) 表面吸附机理: Cu 等金属的碳溶解度很低. 在高温下气体碳源裂解产生的碳原子通过表面吸附在金属表面, 进行形核长大成为岛状石墨烯, 随后岛状石墨烯长大合并成石墨烯薄膜, 如图 2(g) 所示. 虽然他们的研究提出了石墨烯相变的两种机理, 但对于石墨烯的生长机理仅停留在对形核长大过程的现象观察, 并没有形成定量的理论. Maxwell 等^[37] 研究发现在石墨烯薄膜上会形成一些厚度较大的石墨烯岛状结构, 目前对其形成机理并不是很清楚. Banhart 等^[38] 发现: 碳在高于 600 °C 时溶解于 Co 和 Ni 中, 碳在高于 560 °C

时就溶解进入了 Fe 中. 他们推测这是由于 a-C 属于亚稳态具有较高的能量, 所以 a-C 溶解进入金属所需要的能量比碳原子融入金属的能量要低, 更容易发生. 具有不饱和价键的非晶碳转变为饱和键的石墨烯的过程中具有一个能量势垒, 当能量起伏达到或者超过该势垒, 就会发生非晶碳的石墨烯相变. C 在大部分金属中的溶解度非常低, 所以碳原子通过金属的晶界处扩散, 金属在相变中作为碳原子的扩散通道. 他们的研究为石墨烯相变研究提供了一定的现象说明, 但是并没有形成系统的理论以及对于金属在相变中的作用仅仅进行了一些推断, 没有确切的现象证明.

表 1 石墨烯制备工艺对比

制备工艺	尺寸	层数	层数可控性	可转移性	工艺温度 /°C	基底价格	优势	劣势	文献
机械剥离法	1 mm	1—10	不可控	—	室温	—	获得高质量石墨烯	宏量制备困难	[52—54]
外延生长法	50 mm ²	1—100	不可控	难以转移	> 1200	价格昂贵	获得大尺寸石墨烯	转移困难	[55—63]
化学气相沉积	30 in	1—4	通过一系列参数控制	通过腐蚀	400—1000	价格较低	获得大尺寸石墨烯	层数控制有难度	[64—70]
固态碳源金属催化法	10 mm	单层	可以精确控制	通过腐蚀	< 1000	价格较低	获得大尺寸石墨烯	需要加热过程	[71]
氧化还原法	10 nm	1—10	不可控	—	< 50	—	工艺简单, 大量制备	缺陷较多	[72—76]

Schneider^[77] 对 Banhart 等^[38] 的研究成果进行了进一步的分析, 解释了整个相变过程中碳原子是如何发生溶解和析出的, 如图 2(b) 所示. 并且解释了相变发生的驱动力是由于非晶碳的能量比石墨烯的能量要高一些, 所以碳原子倾向形成更稳定的石墨烯, 但是对于在相变中金属催化剂是如何发挥作用的及对整个相变的热力学的描述并没有给出解释. Saenger^[78] 等人采用原位 XRD 技术对 a-C/Ni 形成石墨烯的过程进行了研究, 研究表明: 石墨烯是形成于加热阶段, 在 550—750 °C 时 C 在金属 Ni 中的溶解度很低, 所以不能发生溶解析出的过程, 此时发生的石墨烯相变并不能用简单的溶解析出进行解释, 应该用金属诱导理论 (与 Al 诱导非晶硅的过程相类似) 进行解释, 相变过程如图 2(c) 所示. 这是对于石墨烯相变的一种新的解释, 为研究石墨烯相变机理提供了一种新的思路, 但目前对于金属诱导相变机理的理论并没有形成大家一致认同的观点, 还有待进一步的研究. Ago 等^[39] 并提出了 a-C 的直接晶化的理论, 认为石墨烯的形成并不是通过溶解析出的过程 (在单晶的金属上). 在单晶的金属中, 石墨烯的层数和冷却速度没有关系, 这与

多晶的金属催化生长石墨烯的现象是有区别的.

除了采用实验手段对石墨烯相变机理进行研究, 研究者还通过理论计算的方法对其进行研究. 东南大学物理系王金兰课题组与香港理工大学丁峰^[88] 利用分子动力学方法研究了 CVD 法在 Ni 表面形成动力学过程及温度对于石墨烯质量的影响. 最初在 Ni 表面形成石墨烯岛状结构, 岛状石墨烯获得持续溶解的碳原子后长大. 为优化石墨烯的生长过程提供了理论论证. Nakajima 等^[89] 通过分子动力学研究了石墨烯形状及边缘形态对于石墨烯平衡能量的影响, 发现具有 Z 字形的边缘比 armchair 型具有更低的平衡能. Giovannetti 等^[90] 采用密度泛函理论研究了金属基底对石墨烯的能级的影响作用, Ag, Pt 和 Al 等金属基底与石墨烯的作用较弱, 对石墨烯的能带结构影响较小. Saadi 等^[91] 采用密度泛函理论研究了不同金属的台阶表面石墨烯的成核机理, 通过建立石墨烯的生长机理模型, 发现石墨烯更易于在与石墨烯晶格匹配的金属台阶处形核长大. Buehler 等^[92] 利用第一性原理计算了 Cu(111) 和 Ni(111) 与石墨烯界面的结合能, 从理论上证实了面心立方结构是最为稳定的结构.

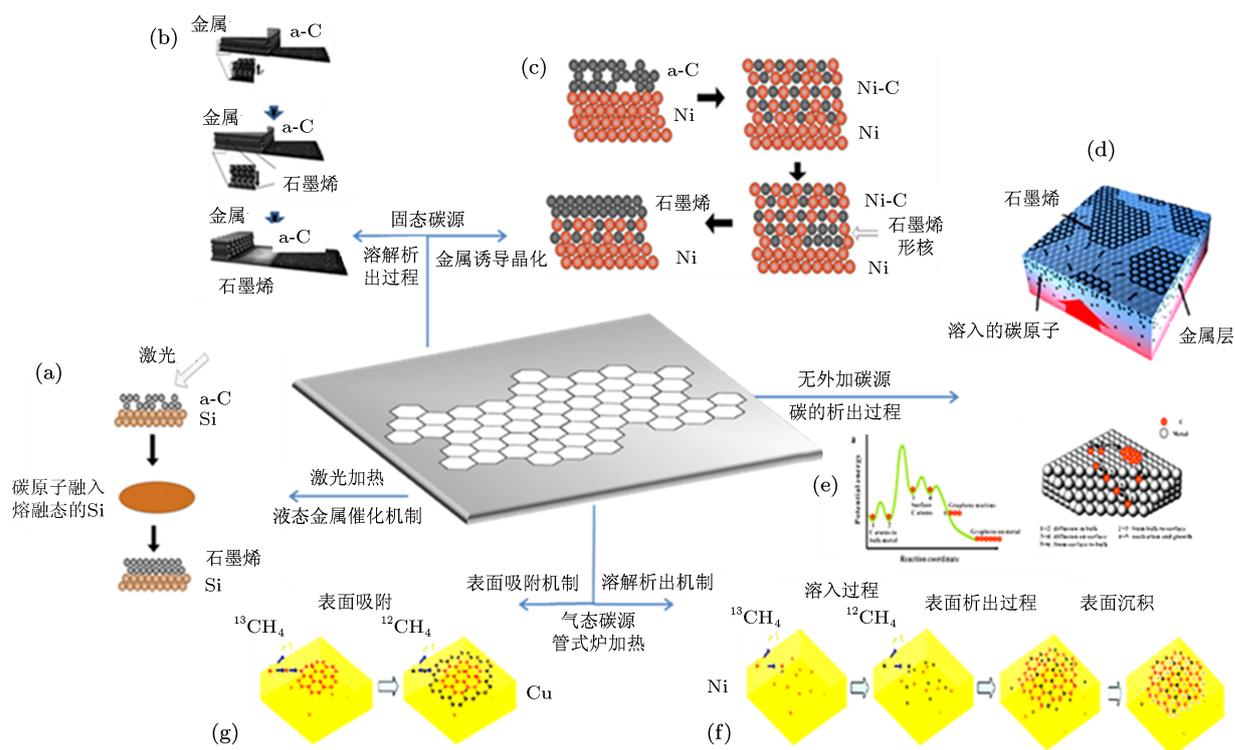


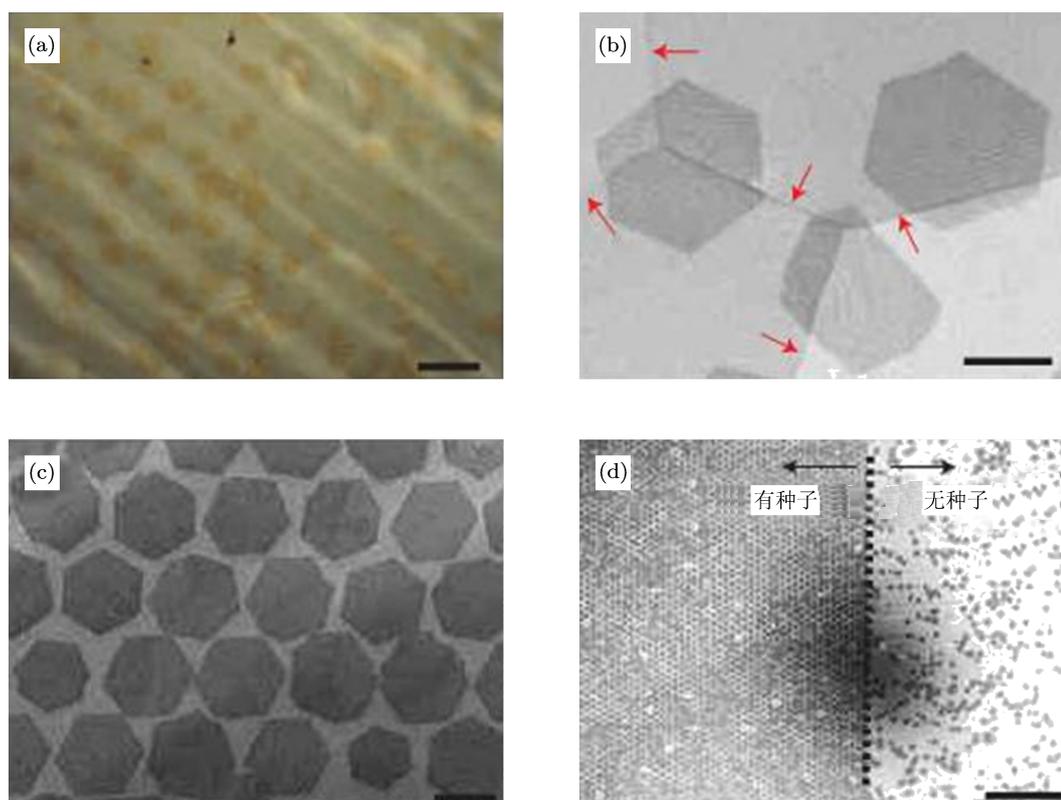
图2 金属催化制备石墨烯相变过程及相变机理示意图 [37,38,51,77-87]

目前已经可以获得较大尺寸的石墨烯,但是由于催化金属的晶界影响,得到的石墨烯一般为多晶石墨烯.石墨烯的多晶结构对其电学性能影响很大,故制备高质量大面积的石墨烯单晶已成为目前石墨烯研究领域的一个热点.制备单晶石墨烯的关键在于对石墨烯晶粒的形核和生长机理的深入研究.

Yu 及其研究团队 [93] 通过 CVD 法,在铜箔上制备出六边形的石墨烯单晶体,并发现在石墨烯原子晶格中的单一六边形的边缘具有明确的平行方向.这种方法可以实现石墨烯单晶阵列的制备,且可以使石墨烯单晶排列为一个有序的阵列,应用于制造石墨烯电子元件,如图 3 所示. Ruoff 等 [94] 利用 CVD 法在铜箔上制备了 0.5 mm 的较高质量的石墨烯单晶,且在室温下石墨烯的电子迁移率高达 $4000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 包信和及成会明的研究团队 [95] 合作在 Pt 的表面利用 CVD 的方法制备出单晶石墨烯,且该石墨烯单晶的电子迁移率为 $7100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 确证了利用 CVD 方法能得到大面积、单层、单晶石墨烯.高鸿钧及其研究团队 [96] 在单晶钌表面通过外延的方法制备出厘米级的单

晶石墨烯,首次提出了在金属钌单晶可以外延生长制备出单晶的石墨烯.王立科组 [97] 在 300°C 利用分子组装技术合成方法制备了具有“Z”形边缘的三角形石墨烯单晶,这是研究人员首次在如此低的温度下合成三角形的石墨烯单晶,这一研究成果对石墨烯电子器件的应用具有重大意义.目前对于石墨烯单晶的研究还刚刚起步,对于石墨烯单晶的大规模制备还具有一定的困难,对石墨烯相变的形核、长大及相变动力学等方面还有待学者进行深入研究.

目前通过实验和理论计算方法对石墨烯相变过程的研究表明:不同的金属催化石墨烯的相变过程是不同的,并且同种金属由于晶体结构及结晶度的不同对于石墨烯的催化过程也是有区别的.所以明晰石墨烯的相变过程是十分必要并且迫切的.目前金属催化石墨烯转变机理研究还停留在形核生长过程的现象观察上,利用溶解脱溶、高温扩散等理论都难以获得圆满解释,迫切需要从新的视角能够准确描述转变过程的定量或半定量表达.

图3 Cu上六边形石墨烯单晶形貌^[93]

4 展望

石墨烯的出现引起了众多学者的关注,近年有多篇关于石墨烯研究进展的文章^[98-110],但关于金属催化制备石墨烯的综述目前还没有.本文主要评述了国内外金属催化方法制备石墨烯的研究情况,并且对于石墨烯相变机理的最新进展进行了总结.分析了各种金属催化方法制备石墨烯的利弊,通过比较发现:固体碳源金属催化法具有石墨烯层数精确可控、实验条件简单及成本低廉的特点,有望成为将来大规模制备石墨烯的制备方法.通过固体碳源金属催化法可以实现在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下无氢制备石墨烯,该方法制备的石墨烯更适合在半导体工业中广泛应用.目前固态碳源金属催化方法制备石墨烯采用的使用最广泛的碳源为非晶碳,非晶碳为碳的一种同素异构体,是亚稳态.非晶碳和金属薄膜的

质量对于所制备的石墨烯的质量具有至关重要的影响,但是目前对于该方面的研究还鲜见报道,过滤阴极真空电弧系统(filtered cathodic vacuum arc, FCVA)沉积薄膜时离化率高,可以通过入射粒子的能量进行精确控制实现对于沉积薄膜精细结构的有效控制,所以过滤阴极真空电弧技术可以作为制备高品质非晶碳膜与催化金属层的首选.

目前大家对石墨烯的研究多关注于制备方法及性能等方面,对于石墨烯相变机理的研究还是一片空白.为了更好的完善石墨烯制备方法,科学合理的制定工艺方案,实现石墨烯的可控制备,清晰石墨烯转变机理是非常必要的.通过明晰石墨烯的相变机理,掌握相变的发生过程及金属催化在石墨烯制备过程中的影响,更好地指导后续石墨烯的可控制备及石墨烯单晶的制备.

- [1] Novoselov K 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 837
- [2] Novoselov K 2004 *Science* **306** 66
- [3] Peierls R 1935 *Annals de l'I. H. P.* **5** p177
- [4] Landau L 1937 *Phys. Z. Sowjetunion* **11** p26
- [5] Stoller M D, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff R S 2008 *Nano Lett.* **8** 3498
- [6] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [7] Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 085418
- [8] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [9] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [10] Areshkin D A, White C T 2007 *Nano Lett.* **7** 3253
- [11] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [12] Wei D, Liu Y 2010 *Adv. Mater.* **22** 3225
- [13] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [14] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker S I, Seal S 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 1178
- [15] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S T, Ruoff R S 2007 *Carbon* **45** 1558
- [16] Park S, Ruoff R S 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 217
- [17] Yang X Y, Dou X, Rouhani-pour A, Zhi L J, Rader H J, Mullen K 2008 *JACS* **130** 4216
- [18] Berger C 2006 *Science* **312** 1191
- [19] Weatherup R S, Bayer B C, Blume R, Ducati C, Baehtz C, Schlögl R, Hofmann S 2011 *Nano Lett.* **11** 4154
- [20] Huang H, Chen W, Chen S, Wee A T S 2008 *Acs Nano* **2** 2513
- [21] Berger C, Song Z M, Li T B, Li X B, Ogbazghi A Y, Feng R, Dai Z T, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, de Heer W A 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19912
- [22] Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, Jobst J, Kellogg G L, Ley L, McChesney J L, Ohta T, Reshanov S A, Rohrl J, Rotenberg E, Schmid A K, Waldmann D, Weber H B, Seyller T 2009 *Nat. Mater.* **8** 203
- [23] Pan Y, Zhang H G, Shi D X, Sun J T, Du S X, Liu F, Gao H J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2739
- [24] Zhang H, Fu Q, Cui Y, Tan D L, Bao X H 2009 *Chin. Sci. Bull.* 1860 (in Chinese) [张辉, 傅强, 崔义, 谭大力, 包信和 2009 科学通报 1860]
- [25] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A 2008 *Nat. Mater.* **7** 406
- [26] Campos-Delgado J, Romo-Herrera J M, Jia X T, Cullen D A, Muramatsu H, Kim Y A, Hayashi T, Ren Z F, Smith D J, Okuno Y, Ohta T, Kanoh H, Kaneko K, Endo M, Terrones H, Dresselhaus M S, Terrones M 2008 *Nano Lett.* **8** 2773
- [27] Di C A, Wei D C, Yu G, Liu Y Q, Guo Y L, Zhu D B 2008 *Adv. Mater.* **20** 3289
- [28] Shang N G, Papakonstantinou P, McMullan M, Chu M, Stamboulis A, Potenza A, Dhesi S S, Marchetto H 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 3506
- [29] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [30] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X F, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I, Kim Y J, Kim K S, Ozyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574
- [31] Chen Z P, Ren W C, Liu B L, Gao L B, Pei S F, Wu Z S, Zhao J P, Cheng H M 2010 *Carbon* **48** 3543
- [32] Wei D C, Liu Y Q, Zhang H L, Huang L P, Wu B, Chen J Y, Yu G 2009 *JACS* **131** 11147
- [33] Ren W C, Gao L B, Ma L P, Cheng H M 2011 *New Carbon Mater.* 71 (in Chinese) [任文才高力波, 马来鹏, 成会明 2011 新型炭材料 71]
- [34] Juang Z Y, Wu C Y, Lo C W, Chen W Y, Huang C F, Hwang J C, Chen F R, Leou K C, Tsai C H 2009 *Carbon* **47** 2026
- [35] Hofrichter J, Szafranek B u N, Otto M, Echtermeyer T J, Baus M, Majerus A, Geringer V, Ramsteiner M, Kurz H 2010 *Nano Lett.* **10** 36
- [36] Fujita J I, Ueki R, Miyazawa Y, Ichihashi T 2009 *J. Vac. Sci. Technol. B* **27** 3063
- [37] Zheng M, Takei K, Hsia B, Fang H, Zhang X, Ferralis N, Ko H, Chueh Y L, Zhang Y, Maboudian R, Javey A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 063110
- [38] Rodriguez Manzo J A, Pham Huu C, Banhart F 2011 *Acs Nano* **5** 1529
- [39] Orofeo C M, Ago H, Hu B, Tsuji M 2011 *Nano Research* **4** 531
- [40] Ji H X, Hao Y F, Ren Y J, Charlton M, Lee W H, Wu Q Z, Li H F, Zhu Y W, Wu Y P, Piner R, Ruoff R S 2011 *Acs Nano* **5** 7656
- [41] Liu N, Fu L, Dai B, Yan K, Liu X, Zhao R, Zhang Y, Liu Z 2011 *Nano Lett.* **11** 297
- [42] Sun Z, Yan Z, Yao J, Beitler E, Zhu Y, Tour J M 2010 *Nature* **468** 549
- [43] Perdigo L S M A, Sabki S N, Garfitt J M, Capiod P, Beton P H 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 7472
- [44] Garaj S, Hubbard W, Golovchenko J A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 183103
- [45] Kaplas T, Sharma D, Suirko, Y 2012 *Carbon* **50** 1503
- [46] Sun J, Cole M, Ahmad S, Backe O, Ive T, Loffler M, Lindvall N, Olsson E, Teo K, Liu J, Larsson A, Yurgens A, Haglund A 2011 *IEEE T. Semiconduct.* **M 99** 1
- [47] Sun J, Lindvall N, Cole M, Teo K, Yurgens A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 252107
- [48] Jerng S K, Lee J H, Yu D S, Kim Y S, Ryou J, Hong S, Kim C, Yoon S, Chun S H 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 7380
- [49] Tang J, Kang C Y, Li L M, Yan W S, Wei S Q, Xu P S 2011 *Physica E* **43** 1415
- [50] Chen J Y, Wen Y G, Guo Y L, Wu B, Huang L P, Xue Y Z, Geng D C, Wang D, Yu G, Liu Y Q 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17548
- [51] Li X S, Cai W W, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4268
- [52] Shahil K M F, Balandin A A 2012 *Nano Lett.* **12** 861
- [53] Katsnelson M I 2007 *Mater. Today* **10** 20
- [54] Rao C N R, Biswas K, Subrahmanyam K S, Govindaraj A 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 2457
- [55] Seyller T, Bostwick A, Emtsev K V, Horn K, Ley L, McChesney J L, Ohta T, Riley J D, Rotenberg E, Speck F 2008 *Phys. Status Solidi B* **245** 1436
- [56] Hass J, de Heer W A, Conrad E H 2008 *J. Phys. Condensed Matter* **20** 323202
- [57] Unarunotai S, Murata Y, Chialvo C E, Kim H S, MacLaren S, Mason N, Petrov I, Rogers J A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 202101
- [58] Rollings E, Gweon G, Zhou S, Mun B, McChesney J, Hussain B, Fedorov A, First P, Deheer W, Lanzara A 2006 *J. Phys. Chem. Solids* **67** 2172
- [59] Camara N, Rius G, Huntzinger J R, Tiberj A, Mestres N, Godignon P, Camassel J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 123503
- [60] Kim K J, Lee H, Choi J H, Lee H K, Kang T H, Kim B, Kim S J 2008 *Phys. Condens. Mat.* **20** 225017
- [61] Sutter E, Acharya D P, Sadowski J T, Sutter P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 133101
- [62] Sutter E, Albrecht P, Sutter P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 133109
- [63] Moritz W, Wang B, Bocquet M L, Brugger T, Greber T, Wintterlin J, Gunther S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 136102
- [64] Kaplas T, Sharma D, Suirko Y 2012 *Carbon* **50** 1503
- [65] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi J Y, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706
- [66] Li X S, Zhu Y W, Cai W W, Borysiak M, Han B Y, Chen D, Piner R D, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4359

- [67] Gao L, Ren W, Zhao J, Ma L-P, Chen Z, Cheng H-M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 183109
- [68] Bhaviripudi S, Jia X T, Dresselhaus M S, Kong J 2010 *Nano Lett.* **10** 4128
- [69] Cai W W, Zhu Y W, Li X S, Piner R D, Ruoff R S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 123115
- [70] Reina A, Jia X T, Ho J, Nezich D, Son H B, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J 2009 *Nano Lett.* **9** 30
- [71] Wintterlin J, Bocquet M L 2009 *Surf. Sci.* **603** 1841
- [72] Dreyer D R, Ruoff R S, Bielawski C W 2010 *Angew. Chem. Int. Edit.* **49** 9336
- [73] Compton O C, Nguyen S T 2010 *Small* **6** 711
- [74] Becerril H A, Mao J, Liu Z, Stoltenberg R M, Bao Z, Chen Y 2008 *Acs Nano* **2** 463
- [75] Dato A, Radmilovic V, Lee Z, Phillips J, Frenklach M 2008 *Nano Lett.* **8** 2012
- [76] Wu Z S, Ren W, Gao L, Liu B, Jiang C, Cheng H M 2009 *Carbon* **47** 493
- [77] Schneider J J 2011 *Chemcatchem* **3** 1119
- [78] Saenger K L, Tsang J C, Bol A A, Chu J O, Grill A, Lavoie C 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 153105
- [79] Somani P R, Somani S P, Umeno M 2006 *Chem. Phys. Lett.* **430** 56
- [80] Andersson O E, Prasad B L V, Sato H, Enoki T, Hishiyama Y, Kaburagi Y, Yoshikawa M, Bandow S 1998 *Phys. Rev. B* **58** 16387
- [81] Cai W W, Piner R D, Stadermann F J, Park S, Shaibat M A, Ishii Y, Yang D X, Velamakanni A, An S J, Stoller M, An J H, Chen D M, Ruoff R S 2008 *Science* **321** 1815
- [82] Chae S J, Gunes F, Kim K K, Kim E S, Han G H, Kim S M, Shin H J, Yoon S M, Choi J Y, Park M H, Yang C W, Pribat D, Lee Y H 2009 *Adv. Mater.* **21** 2328
- [83] Terasawa T, Saiki K 2012 *Carbon* **50** 869
- [84] Gao J H, Fujita D, Xu M S, Onishi K, Miyamoto S 2010 *Acs Nano* **4** 1026
- [85] Rummeli M H, Bachmatiuk A, Scott A, Borner F, Warner J H, Hoffman V, Lin J H, Cuniberti G, Buchner B 2010 *Acs Nano* **4** 4206
- [86] Gao L, Guest J R, Guisinger N P 2010 *Nano Lett.* **10** 3512
- [87] Yazyev O V, Louie S G 2010 *Nat. Mater.* **9** 806
- [88] Meng L, Sun Q, Wang J, Ding F 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 6097
- [89] Nakajima T, Shintani K 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 114305
- [90] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, Karpan V M, van den Brink J, Kelly P J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 026803
- [91] Saadi S, Abild-Pedersen F, Helveg S, Sehested J, Hinnemann B, Appel C C, Nørskov J K 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 11221
- [92] Xu Z, Buehler M J 2010 *J. Phys. Condensed Matter* **22** 485301
- [93] Yu Q K, Jauregui L A, Wu W, Colby R, Tian J F, Su Z H, Cao H L, Liu Z H, Pandey D, Wei D G, Chung T F, Peng P, Guisinger N P, Stach E A, Bao J M, Pei S S, Chen Y P 2011 *Nat. Mater.* **10** 443
- [94] Li X, Magnuson C W, Venugopal A, Tromp R M, Hannon J B, Vogel E M, Colombo L, Ruoff R S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 2816
- [95] Gao L, Ren W, Xu H, Jin L, Wang Z, Ma T, Ma L P, Zhang Z, Fu Q, Peng L M, Bao X, Cheng H M 2012 *Nat. Comms.* **3** 699
- [96] Pan Y, Zhang H G, Shi D X, Sun J T, Du S X, Liu F, Gao H J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2777
- [97] Chen X, Liu S, Liu L, Liu X, Wang L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 163106
- [98] Allen M J, Tung V C, Kaner R B 2010 *Chem. Rev.* **110** 132
- [99] Fu Q, Bao X H 2009 *Chin. Sci. Bull.* 2657 (in Chinese) [傅强, 包信和 2009 科学通报 2657]
- [100] Yang Q H 2011 *New Carbon Mater.* 1 (in Chinese) [杨全红 2011 新型炭材料 1]
- [101] Tan C L, Tan Z B, Ma L, Chen J, Yang F, Qu F M, Liu G T, Yang H F, Yang C L, Lv L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5726 (in Chinese) [谭长玲, 谭振兵, 马丽, 陈军, 杨帆, 屈凡明, 刘广同, 杨海方, 杨昌黎, 吕力 2009 物理学报 **58** 5726]
- [102] Wang L, Tian L H, Wei G D, Gao F M, Zheng J J, Yang W Y 2011 *J. Inorg. Mater.* 1009 (in Chinese) [王霖, 田林海, 尉国栋, 高凤梅, 郑金桔, 杨为佑 2011 无机材料学报 1009]
- [103] Hu H X, Zhang Z H, Liu X H, Qiu M, Ding K H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7156 (in Chinese) [胡海鑫, 张振华, 刘新海, 邱明, 丁开和 2010 物理学报 **59** 7156]
- [104] Hu Y J, Jin J, Zhang H, Wu P, Cai C X 2010 *Acta Phys. Chim. Sin.* **26** 2073 (in Chinese) [胡耀娟, 金娟, 张卉, 吴萍, 蔡称心 2010 物理化学学报 **26** 2073]
- [105] Xu X J, Qin J G, Li Z 2009 *Prog. Chem.* 79 (in Chinese) [徐秀娟, 秦金贵, 李振 2009 化学进展 79]
- [106] Huang H R, Chen J 2009 *Carbon techniques* 35 (in Chinese) [黄桂荣, 陈建 2009 炭素技术 35]
- [107] Ma S Q, Pei L Z, Kang Y J 2009 *Modern Physics* 44 (in Chinese) [马圣乾, 裴立振, 康英杰 2009 现代物理知识 44]
- [108] Yang Q G, Lv W, Yang Y G, Wang M Z 2008 *New Carbon Mater.* 97 (in Chinese) [杨全红, 吕伟, 杨永岗, 王茂章 2008 新型炭材料 97]
- [109] Li X, Zhao W F, Chen G H 2008 *Materials Review* 48 (in Chinese) [李旭, 赵卫峰, 陈国华 2008 材料导报 48]
- [110] Gu Z B, Ji G H, Lu M H 2010 *J. Nanjing University of Technology (Natural Science Edition)* 105 (in Chinese) [顾正彬, 季根华, 卢明辉 2010 南京工业大学学报 (自然科学版) 105]

Research review on forced convection

Process in preparation of metal-catalyzed graphene*

Yu Hai-Ling Zhu Jia-Qi[†] Cao Wen-Xin Han Jie-Cai

(Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

(Received 17 June 2012; revised manuscript received 1 August 2012)

Abstract

Graphene, which is regarded as a new carbon material, has attracted much attention of scientists. Graphene holds the promise for applications in optoelectronics and microelectronics, owing to many unique physical and chemical properties. The large-scale applications are restricted by controllable synthesis of large-size graphene. In this paper we present the advantages and disadvantages of preparation processes of graphene. The recent advances in the process of metal-catalyzed graphene in terms of lay number control and large area synthesis are discussed. The graphene prepared by metal-catalyzed solid carbon source has large area and high quality and is thin and homogeneous. We review the latest progress in graphene transformation mechanism, point out the limitations of current study and prospect the future development in the graphene transformation mechanism.

Keywords: graphene, metal-catalyzed, transformation mechanism, solid carbon source

PACS: 82.30.-b, 82.20.Tr

DOI: 10.7498/aps.62.028201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51222205, 51072039), the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-10-0070), and the Ph.D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 20122302110035).

[†] Corresponding author. E-mail: zhujq@hit.edu.cn