



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107500560 A

(43)申请公布日 2017.12.22

(21)申请号 201710914397.9

(22)申请日 2017.09.30

(71)申请人 北京碳世纪科技有限公司

地址 100067 北京市丰台区南四环西路188号6区16号楼3层301

申请人 邢飞

(72)发明人 邢飞 闫立群 磨玉茹 张同林

(74)专利代理机构 北京惟诚致远知识产权代理
事务所(普通合伙) 11536

代理人 吕品

(51)Int.Cl.

C03C 17/22(2006.01)

C01B 32/186(2017.01)

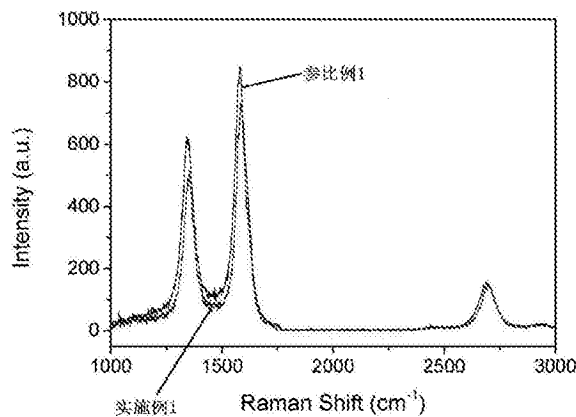
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

制备石墨烯玻璃的方法

(57)摘要

本发明的制备石墨烯玻璃的方法,包括:步骤一、玻璃清洗,分别依次用水、乙醇、丙酮、水、异丙醇、水超声清洗玻璃,每次清洗3-5分钟,用氮气吹干;步骤二、以玻璃为基底,在低压环境中,将环境温度升温至900℃-1100℃,通入还原气氛气体,随后按照流速10-200sccm通入碳源气体使石墨烯薄膜生长,一定时间后,环境温度自然降至室温,得到石英玻璃上的石墨烯薄膜,的碳源气体为甲醇气体、乙醇气体中的至少一种。本发明的技术方案提供了一种以甲醇或乙醇为碳源制备石墨烯薄膜的方法,需要的甲醇或乙醇流量较小,实验过程非常安全;所得到的石墨烯薄膜厚度均匀,质量很高,可得到厚度不同的石墨烯薄膜,可得到与石英玻璃片附着力优良的石墨烯薄膜。



1. 一种制备石墨烯玻璃的方法,其特征在于,包括:

步骤一、玻璃清洗,分别依次用水、乙醇、丙酮、水、异丙醇、水超声清洗玻璃,每次清洗3-5分钟,用氮气吹干;

步骤二、以所述玻璃为基底,在低压环境中,将环境温度升温至900℃-1100℃,通入还原气氛气体,随后按照流速10-200sccm通入碳源气体使石墨烯薄膜生长,一定时间后,停止通入碳源气体和还原气氛气体,环境温度自然降至室温,得到所述玻璃上的石墨烯薄膜,所述的碳源气体为甲醇气体、乙醇气体中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的制备石墨烯玻璃的方法,其特征在于,所述还原气氛气体为氩气和氢气的混合气,其中氢气比例为体积百分比1%-10%。

3. 如权利要求1所述的制备石墨烯玻璃的方法,其特征在于,所述的碳源为甲醇、乙醇中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的制备石墨烯玻璃的方法,其特征在于,所述将环境温度升温至900℃-1100℃具体为将环境温度升温至1000℃-1050℃。

5. 如权利要求3所述的制备石墨烯玻璃的方法,其特征在于,所述碳源气体是用氩气作为载气,氩气载气的流量为10-200sccm。

6. 如权利要求5所述的制备石墨烯玻璃的方法,其特征在于,所述氩气载气的流量为100sccm。

7. 如权利要求1所述的制备石墨烯玻璃的方法,其特征在于,所述低压环境的真空度为200-2000Pa。

8. 如权利要求1所述的制备石墨烯玻璃的方法,其特征在于,所述一定时间为10-600min。

9. 如权利要求1所述的制备石墨烯玻璃的方法,其特征在于,所述玻璃为石英玻璃,厚度为0.1mm-30mm。

10. 一种制备石墨烯玻璃的方法,其特征在于,包括:

步骤一、玻璃清洗,分别依次用水、乙醇、丙酮、水、异丙醇、水超声清洗石英玻璃,每次清洗3-5分钟,用氮气吹干;

步骤二、以所述玻璃为基底,在200-2000Pa沉积环境中,将环境温度升温至900℃-1100℃的生长温度,通入还原气氛气体,随后按照流速10-200sccm通入碳源气体使石墨烯薄膜生长,沉积10-600min后,停止通入碳源气体,得到所述玻璃上的石墨烯薄膜,保持生长温度和压强,使玻璃上的石墨烯薄膜继续位于在还原气氛中,时间为30min-240min,自然降温,所述还原气氛为氩气和氢气的混合气,其中氢气比例为体积百分比1%-10%,所述碳源为甲醇或乙醇中的至少一种,用氩气作为载气。

制备石墨烯玻璃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳的制备,特别是涉及一种制备石墨烯玻璃的方法。

背景技术

[0002] 石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化轨道按蜂窝状晶格排布而成的单层二维原子晶体。石墨烯是已知最薄、最坚韧的纳米材料,其硬度超过钻石;单层石墨烯几乎完全透明,仅有2.3%的吸光度;导热系数高达 $5300W/m \cdot K$,电阻率只有 $10^{-6} \Omega \cdot cm$,是最优异的热和电的导体。石墨烯因其优异的理化性质,在诸多应用领域具有重要的研究和应用价值。

[0003] 目前常用的石墨烯薄膜制备方法主要是采用化学气相沉积(CVD)技术在金属衬底表面生长石墨烯,如铜基石墨烯、镍基石墨烯等。CVD方法制备石墨烯具有步骤简单、品质高、可控性强等优势,同时金属对石墨烯形核、生长具有催化作用,因此CVD方法已成为主流石墨烯薄膜制备方法之一。但是高质量生长的金属基底石墨烯一般不能直接应用,需要进行石墨烯转移操作,尤其是将石墨烯转移到玻璃等绝缘介质上,存在工艺复杂、样品褶皱增多、缺陷增加,转移介质残留破坏等诸多问题,导致石墨烯力、热、光、电等方面性质变差,因此严重制约石墨烯玻璃的性能和应用。

[0004] 为解决上述问题,基于CVD方法直接在玻璃基底制备石墨烯的技术应运而生,同样采用CVD法制备石墨烯薄膜,通过控制碳源及含量、还原气氛及比例、烧结温度及时间等条件亦可得到性能优良的石墨烯薄膜。目前,CVD方法制备石墨烯玻璃的常用碳源为甲烷等烃类气体,并以较高浓度的氢气作为辅助气氛,在高温烧结过程中,这些易燃易爆气体存在一定的安全隐患。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种以甲醇或乙醇为碳源的,更为安全的制备石墨烯玻璃的方法。

[0006] 本发明的目的之一是提供一种以甲醇或乙醇为碳源的制备石墨烯薄膜的方法,替换甲烷等危险气体,降低负载碳源氩气的流速和使用低压系统,大幅减少无定型碳沉积,得到高质量、均匀石墨烯薄膜。

[0007] 本发明的目的之二是提供一种以氢气浓度比例较低的气体作为还原气氛的,实验过程非常安全的制备石墨烯薄膜的方法。

[0008] 本发明的目的之三是延长石墨烯在低压还原气氛中时间,增加石墨烯与玻璃基片的附着力,进而提高石墨烯玻璃的抗擦性能。

[0009] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,包括:

[0010] 步骤一、玻璃清洗,分别依次用水、乙醇、丙酮、水、异丙醇、水超声清洗石英玻璃,每次清洗3-5分钟,用氮气吹干;

[0011] 步骤二、以所述玻璃为基底,在低压环境中,将环境温度升温至 $900^{\circ}C-1100^{\circ}C$,通入还原气氛气体,随后按照流速 $10-200sccm$ 通入碳源气体使石墨烯薄膜生长,一定时间后,

停止通入碳源气体和还原气氛气体,环境温度自然降至室温,得到所述石英玻璃上的石墨烯薄膜,所述的碳源气体为甲醇气体、乙醇气体中的至少一种。

[0012] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述还原气氛气体为氩气和氢气的混合气,其中氢气比例为体积百分比1%-10%。

[0013] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,其中氢气比例为体积百分比5%。

[0014] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述的碳源为甲醇、乙醇中的至少一种。

[0015] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述将环境温度升温至900℃-1100℃具体为将环境温度升温至1000℃-1050℃。

[0016] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述碳源气体是用氩气作为载气,氩气载气的流量为10-200sccm。

[0017] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述氩气载气的流量为100sccm。

[0018] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述低压环境的真空度为200-2000Pa。

[0019] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,低压环境的真空度为1000Pa。

[0020] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述一定时间为10-600min。

[0021] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述玻璃为石英玻璃,厚度为0.1mm-30mm。

[0022] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,包括:

[0023] 步骤一、玻璃清洗,分别依次用水、乙醇、丙酮、水、异丙醇、水超声清洗石英玻璃,每次清洗3-5分钟,用氮气吹干;

[0024] 步骤二、以所述玻璃为基底,在200-2000Pa沉积环境中,将环境温度升温至900℃-1100℃的生长温度,通入还原气氛气体,随后按照流速10-200sccm通入碳源气体使石墨烯薄膜生长,沉积10-600min后,停止通入碳源气体,得到所述玻璃上的石墨烯薄膜,保持生长温度和压强,使玻璃上的石墨烯薄膜继续位于在还原气氛中,时间为30min-240min,自然降温,所述还原气氛为氩气和氢气的混合气,其中氢气比例为体积百分比1%-10%,所述碳源为甲醇或乙醇中的至少一种,用氩气作为载气。

[0025] 本发明的技术方案提供了一种以甲醇或乙醇为碳源制备石墨烯薄膜的方法,需要的甲醇或乙醇流量较小,还原气氛中氢气所占比例非常低,实验过程非常安全;低流量甲醇或者乙醇在低压下,使碳源更少、更快速经过玻璃表面,从而减少无定形碳沉积,所得到的石墨烯薄膜厚度均匀,质量很高;通过工艺调整,可得到厚度不同的石墨烯薄膜,同时通过调整工艺,可得到与石英玻璃片附着力优良的石墨烯薄膜。

附图说明

[0026] 图1为本发明的制备石墨烯玻璃的方法所用的CVD装置示意图;

[0027] 图2为参比例1、本发明的制备石墨烯玻璃的方法的实施例1制备的石墨烯的拉曼光谱;

[0028] 图3为本发明的制备石墨烯玻璃的方法的实施例22-26制备的石墨烯玻璃的实物图;

[0029] 图4为本发明的制备石墨烯玻璃的方法的实施例22-26制备的石墨烯的厚度与吸收随生长时间的关系图;

[0030] 图5为本发明的制备石墨烯玻璃的方法的实施例24、27制备的石墨烯玻璃用1N的力擦拭前后的光学图像；

[0031] 图6为本发明的制备石墨烯玻璃的方法的实施例24制备的石墨烯玻璃在不同温度下热退火后的电阻测试图；

[0032] 图7为本发明的制备石墨烯玻璃的方法的实施例29制备的石墨烯的拉曼光谱。

具体实施方式

[0033] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,包括:

[0034] 步骤一、玻璃清洗,分别依次用水、乙醇、丙酮、水、异丙醇、水超声清洗玻璃,每次清洗3-5分钟(即共耗时18-30分钟),用氮气吹干;

[0035] 步骤二、以所述玻璃为基底,在低压环境中,将环境温度升温至900℃-1100℃,通入还原气氛气体,随后按照流速10-200sccm通入碳源气体使石墨烯薄膜生长,一定时间后,停止通入碳源气体和还原气氛气体,环境温度自然降至室温,得到所述石英玻璃上的石墨烯薄膜,所述的碳源气体为甲醇气体、乙醇气体中的至少一种。

[0036] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述还原气氛气体为氩气和氢气的混合气,其中氢气比例为体积百分比1%-10%。

[0037] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,其中氢气比例为体积百分比5%。

[0038] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述的碳源为甲醇、乙醇中的至少一种。

[0039] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述将环境温度升温至900℃-1100℃具体为将环境温度升温至1000℃-1050℃。

[0040] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述碳源气体是用氩气作为载气,氩气载气的流量为10-200sccm。

[0041] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述氩气载气的流量为100sccm。

[0042] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述低压环境的真空度为200-2000Pa。

[0043] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,低压环境的真空度为1000Pa。

[0044] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述一定时间为10-600min。

[0045] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,其中,所述玻璃为石英玻璃,厚度为0.1mm-30mm。

[0046] 本发明的制备石墨烯玻璃的方法,包括:

[0047] 步骤一、玻璃清洗,分别依次用水、乙醇、丙酮、水、异丙醇、水超声清洗石英玻璃,每次清洗3-5分钟,用氮气吹干;

[0048] 步骤二、以所述玻璃为基底,在200-2000Pa沉积环境中,将环境温度升温至900℃-1100℃的生长温度,通入还原气氛气体,随后按照流速10-200sccm通入碳源气体使石墨烯薄膜生长,沉积10-600min后,停止通入碳源气体,得到所述玻璃上的石墨烯薄膜,保持生长温度和压强,使玻璃上的石墨烯薄膜继续位于在还原气氛中,时间为30min-240min,自然降温,所述还原气氛为氩气和氢气的混合气,其中氢气比例为体积百分比1%-10%,所述碳源为甲醇或乙醇中的至少一种,用氩气作为载气。

[0049] (1) 本发明的技术方案通过安全的甲醇或乙醇为碳源,使用低比例氢气混合还原气体,使石墨烯玻璃的生长过程安全可靠,危险系数大幅降低;

[0050] (2) 本发明的技术方案通过降低负载碳源氩气的流速和使用低压系统,大幅减少无定型碳沉积,得到高质量、均匀石墨烯薄膜,通过控制工艺达到石墨烯薄膜厚度可控;

[0051] (3) 通常CVD方法得到的石墨烯薄膜与石英玻璃的结合力并不强,轻微摩擦就会使石墨烯磨损或剥落,为改善石墨烯玻璃的这一缺点,本发明的技术方案在石墨烯薄膜生长完成后,继续在原有温度和还原气氛以及低压环境中进行退火处理一定时间,这一操作可以大幅增加石墨烯在石英玻璃上的附着力,进而提高石墨烯玻璃的抗擦性能;

[0052] (4) 本发明制备的石墨烯在空气中具有一定的热稳定性,最高能耐400℃。

[0053] 下面以具体实施例详细描述本发明的制备石墨烯玻璃的方法。

[0054] 参比例1:石英玻璃片依次用纯水、乙醇、丙酮、水、异丙醇、水超声清洗3min后,氮气吹干;将清洗后的石英玻璃放入CVD系统中的管式炉中,将管式炉的温度设为1050℃,将管式炉压强抽至10Pa以下,分别通入700sccm高纯氩气和700sccm高纯氢气,待温度稳定后,向反应腔内通入500sccm乙醇蒸汽,控制管式炉内压强在1500Pa左右,石墨烯生长40min后,停止通入碳源气体、氢气和氩气,自然降温至室温,得到石墨烯薄膜厚度为7.3nm。

[0055] 实施例1:石英玻璃片依次利用纯水、乙醇、丙酮、水、异丙醇、水超声清洗3min,用氮气吹干;将清洗后的石英玻璃放入化学气相沉积系统的炉管中,管式炉温度设为1050℃,抽真空至10Pa左右后,用500sccm氩气清洗整个气路,时间为5min;打开氢气,设定氩气和流速为475sccm,氢气流速为25sccm,氢气的比例占氩氢混合气的体积比为5%;打开负载乙醇的氩气气路,调节氩气的流速为100sccm,调节真空泵,使管式炉内压力为1000Pa左右,保持恒温生长100min,停止通入碳源气体和还原气氛气体,然后自然降温至室温,得到本发明所提供的石墨烯玻璃,石英玻璃厚度为0.1mm-30mm,该石墨烯薄膜厚度为6.2nm。

[0056] 参比例1与实施例1所得的石墨烯薄膜的拉曼光谱如图2所示,参比例1所得石墨烯的拉曼光谱中D峰(1350cm^{-1})与G峰(1596cm^{-1})强度比值 I_D/I_G 为0.73,对比例1石墨烯薄膜的强度比 I_D/I_G 为0.69,两工艺制备的石墨烯薄膜缺陷程度基本相近,对比例1需要的乙醇流量较小,还原气氛中氢气所占比例非常低,实验过程相对安全可靠。

[0057] 实施例2-13按照实施例1的方法、步骤以及生长时间,固定碳源为乙醇,改变碳源气体流速和还原气体的比例、流速,测量厚度、在550nm激光照射下的吸收,以及拉曼光谱中 I_D/I_G 如表1所示,

[0058] 表1

[0059]

实施 例	碳源	碳源流 速 (sccm)	Ar 流速 (sccm)	H ₂ 流速 (sccm)	H ₂ 浓 度 (%)	生长时 间 (min)	厚度 (nm)	吸收 (%)	I _D /I _G
参比 例 1	乙醇	500	700	700	50	40	7.3	48.3	0.73
1	乙醇	100	475	25	5	100	6.2	41.9	0.69
2	乙醇	200	475	25	5	100	8.1	52.79	1.82
3	乙醇	50	475	25	5	100	4.0	27.00	1.12
4	乙醇	10	475	25	5	100	0.4	2.71	1.44
5	乙醇	100	95	5	5	100	8.0	57.11	2.01

[0060]

6	乙醇	100	190	10	5	100	7.5	52.34	1.90
7	乙醇	100	380	20	5	100	6.9	46.76	0.86
8	乙醇	100	570	30	5	100	5.3	36.85	0.98
9	乙醇	100	950	50	5	100	4.9	33.15	1.16
10	乙醇	100	495	5	1	100	6.9	46.89	1.65
11	乙醇	100	490	10	2	100	6.7	44.56	1.06
12	乙醇	100	460	40	8	100	6.0	41.45	0.85
13	乙醇	100	450	50	10	100	5.7	37.32	1.49

[0061] 实施例1-4通过改变碳源流速可控制石墨烯的厚度,从拉曼光谱测试的强度比值 I_D/I_G数据看,当碳源流速为100sccm时, I_D/I_G比值最小,石墨烯薄膜的缺陷最少;实施例1、实施例5-9固定碳源流速以及氩气氢气的比例,改变还原气体的流速,可得到厚度相差较小的石墨烯薄膜,拉曼测试 I_D/I_G比值变化较大,还原气体的流速为500sccm时, I_D/I_G比值最小;实施例1、实施例10-13为还原气体流速为500sccm,改变H₂浓度比例,得到的厚度基本一致的石墨烯薄膜,从吸收和拉曼测试结果看, H₂浓度比例为5%时,石墨烯薄膜中的缺陷最少。

[0062] 实施例1-13的结果表明石墨烯玻璃制备的最优条件分别为碳源流速为100sccm,还原气体流速为500sccm,还原气氛中氢气浓度为5%。

[0063] 为找到石墨烯玻璃生长温度和压强的最优条件,我们按照实施例1的方法步骤,改变管式炉烧结温度和石英管内压强,进行实施例14-19的实验,测量制备的石墨烯的厚度、吸收和拉曼数据,如表2所示

[0064] 表2

实 施 例	温度 (°C)	压强 (Pa)	厚度 (nm)	吸 收 (%)	I _D /I _G
1	1050	1002	6.2	41.9	0.69
[0065] 14	1050	200	5.9	35.9	0.92
15	1050	530	6.1	37.5	0.87
16	1050	1509	6.3	39.7	0.78
17	1050	2000	6.2	38.2	0.97
18	900	1034	6.4	33.2	2.16
[0066] 19	950	1017	6.1	36.3	1.89
20	1000	1009	6.3	37.4	0.98
21	1100	1032	6.2	35.6	1.32

[0067] 实施例1、实施例14-17为通过改变管式炉内压强得到的石墨烯玻璃,当压强为1000Pa左右时,石墨烯玻璃性能最优;实施例1、实施例18-21为改变烧结温度得到的石墨烯玻璃,随着温度的升高,石墨烯玻璃薄膜缺陷逐渐减少,但当温度超过1050℃时,石墨烯薄膜缺陷确在增加。

[0068] 石墨烯烧结温度和压强的最佳条件分别为1050℃和1000Pa。

[0069] 实施例22-26为按照上述最佳条件工艺制备的石墨烯玻璃,当沉积时间分别为10min、20min、30min、60min、120min、360min时,制备的石墨烯玻璃实物效果图如图3所示,制备的石墨烯玻璃薄膜均匀性好,表面光滑,随着沉积时间的增加,厚度与吸收也在增加,厚度与吸收随沉积时间的变化趋势如图4所示。

[0070] 通常CVD方法得到的石墨烯薄膜与石英玻璃的结合力并不强,轻微摩擦就可能会使石墨烯磨损或剥落,为改善石墨烯玻璃的这一缺点,本发明的技术方案在石墨烯薄膜生长完成后,继续在原有温度和还原气氛以及低压环境中进行退火处理一定时间,这一操作可以大幅增加石墨烯在石英玻璃上的附着力,进而提高石墨烯玻璃的抗擦性能。

[0071] 实施例27:按照实施例24的工艺步骤,待沉积时间为30min完成后,停止通入碳源气体,保持还原气体的通畅,保持压力和温度恒定,退火60min后,自然降温得到与石英玻璃片附着力强的石墨烯。

[0072] 用1N的力缓慢擦拭实施例24和实施例27得到的石墨烯玻璃100次,得到的效果如图5所示,实施例24石墨烯玻璃表面可观察到明显的摩擦痕迹,其吸收降低了21.23%,实施例27石墨烯玻璃表面未观察到明显的摩擦痕迹,吸收仅降低2.15%,因此通过增加在低压还原气氛的时间可增加石墨烯与石英玻璃片的附着力。

[0073] 实施例28:将实施例24中所制备的石墨烯在空气环境中分别加热至100℃、200℃、300℃、400℃、500℃,测量其方阻,得到的曲线如图6所示。在400℃以前,石墨烯方阻基本不变,石墨烯薄膜表现出了良好的热稳定性。

[0074] 实施例29:按照实施例1的方法步骤,将碳源换成甲醇,生长时间为10min,其他条件不变,得到石墨烯薄膜厚度为0.82nm,吸收为5.51%,拉曼测试光谱为图7。

[0075] 图7表示,相同条件下用甲醇制备的石墨烯与乙醇制备的石墨烯厚度相差很大,拉曼光谱中代表缺陷程度 I_D/I_G 值与乙醇的基本一致,则说明甲醇作为碳源时同样可以得到高质量的石墨烯。

[0076] 以上仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以作出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

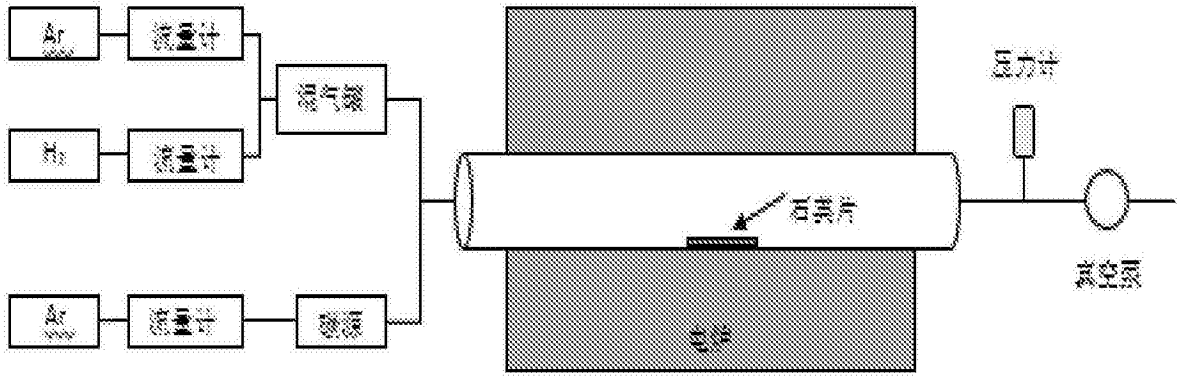


图1

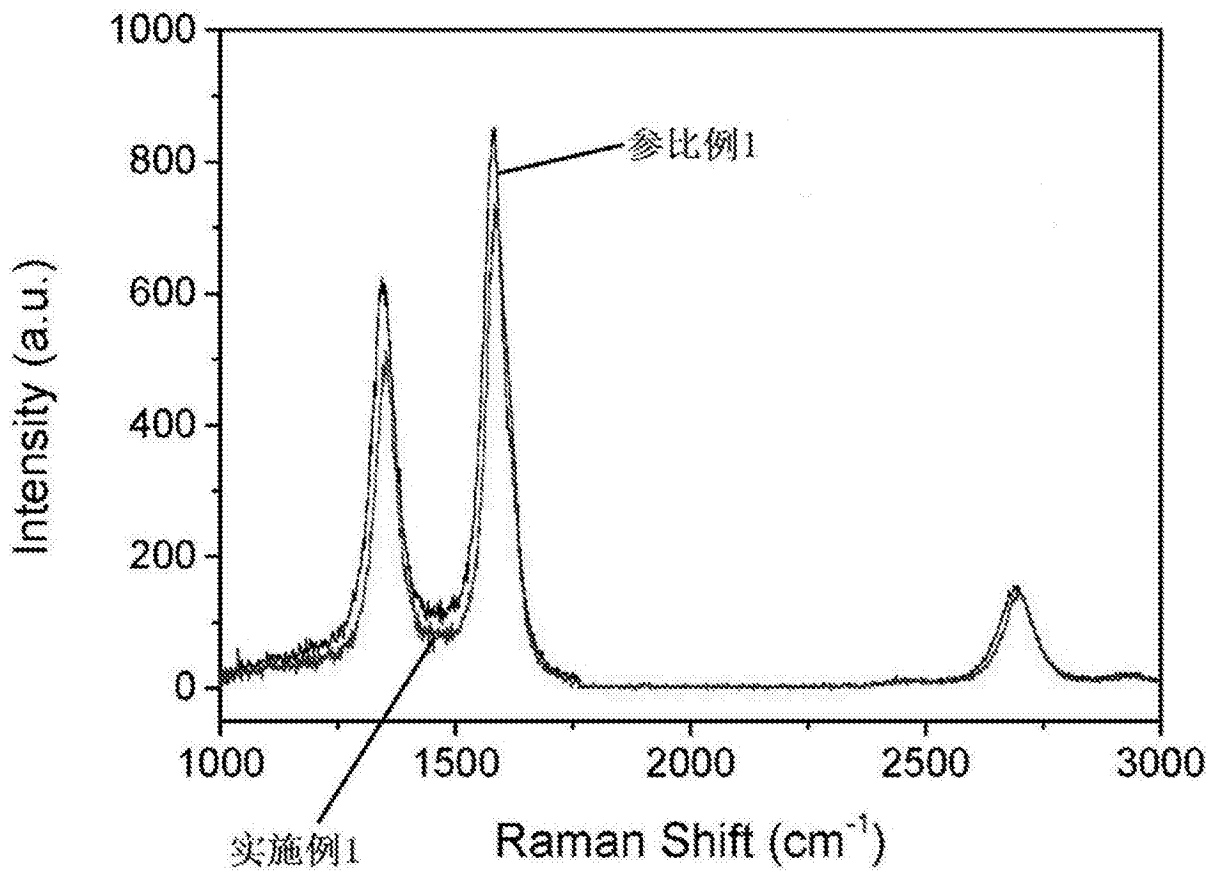


图2

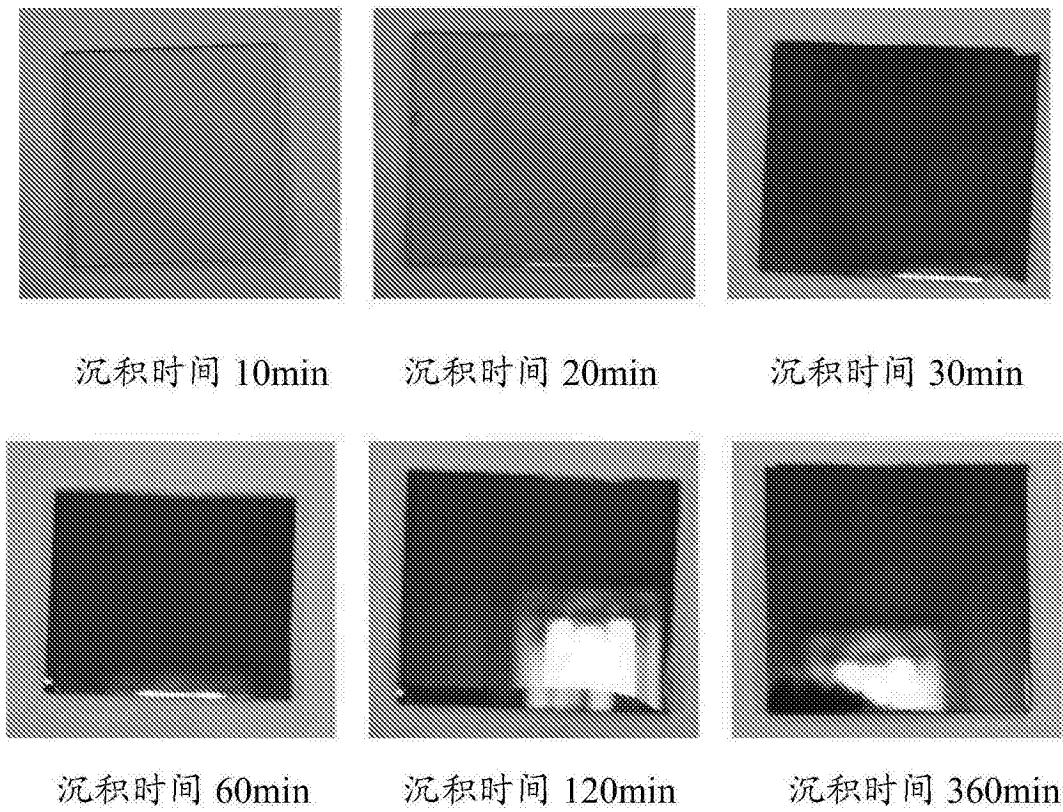


图3

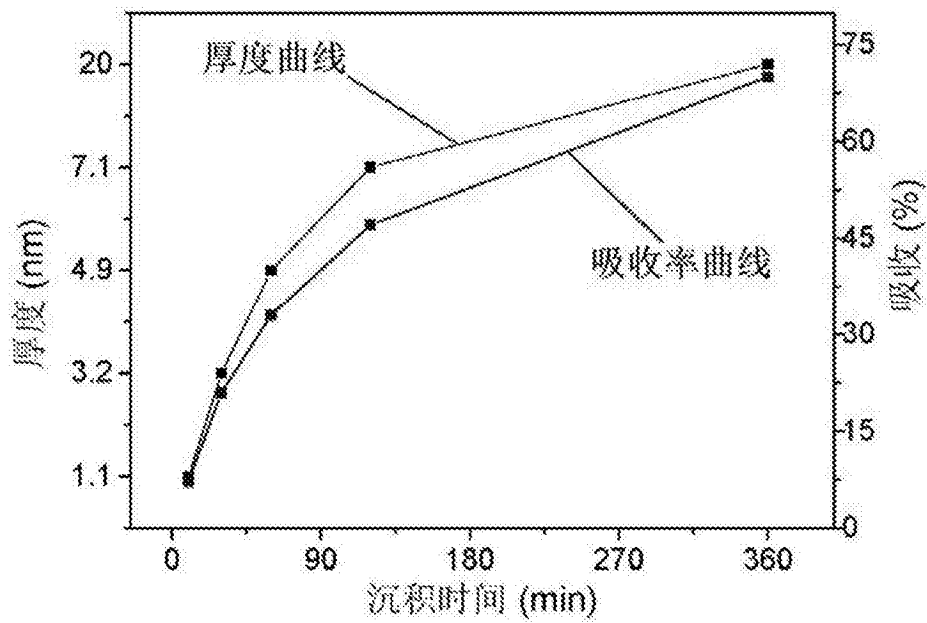
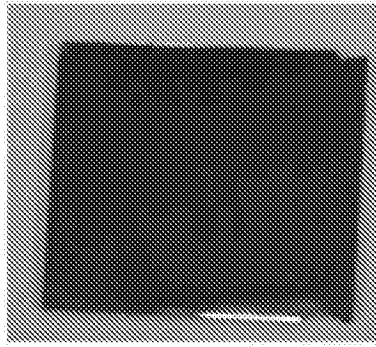
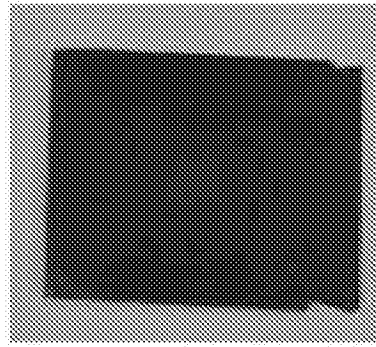


图4

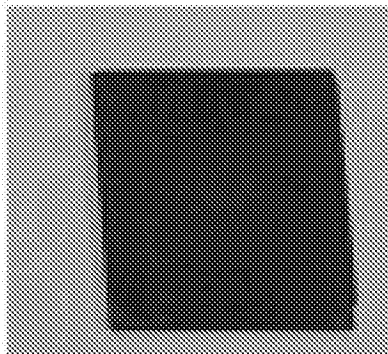


擦拭前

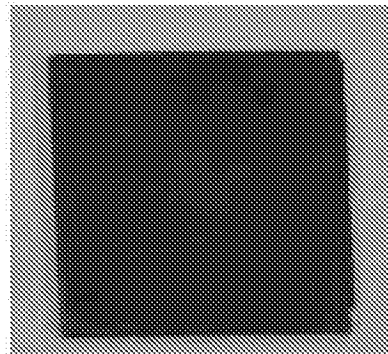


擦拭后

(用 1N 的力缓慢擦拭实施例 24 得到的石墨烯玻璃 100 次)



擦拭前



擦拭后

(用 1N 的力缓慢擦拭实施例 27 得到的石墨烯玻璃 100 次)

图5

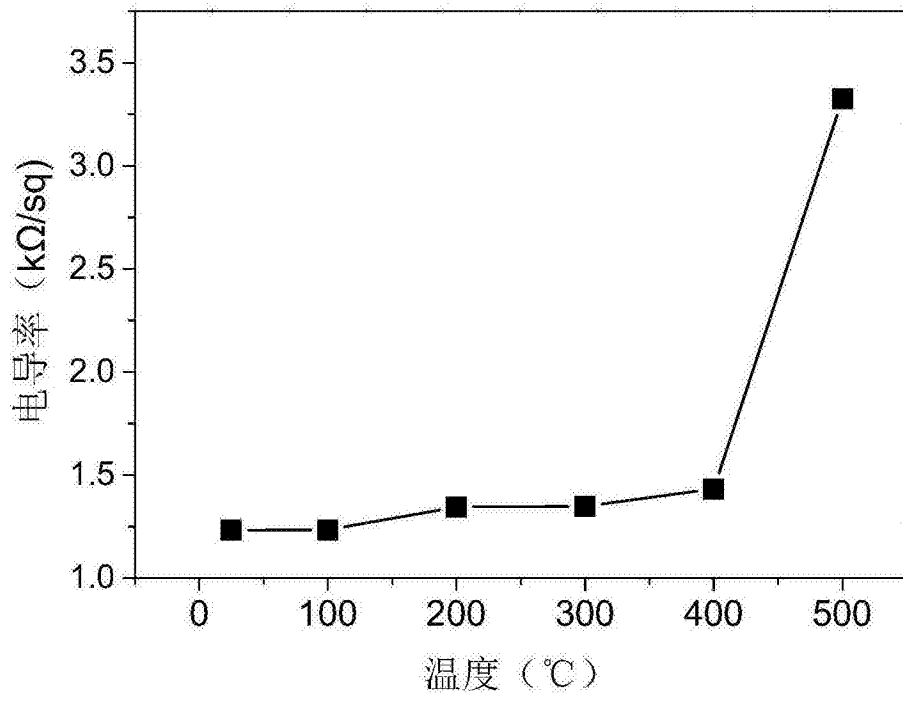


图6

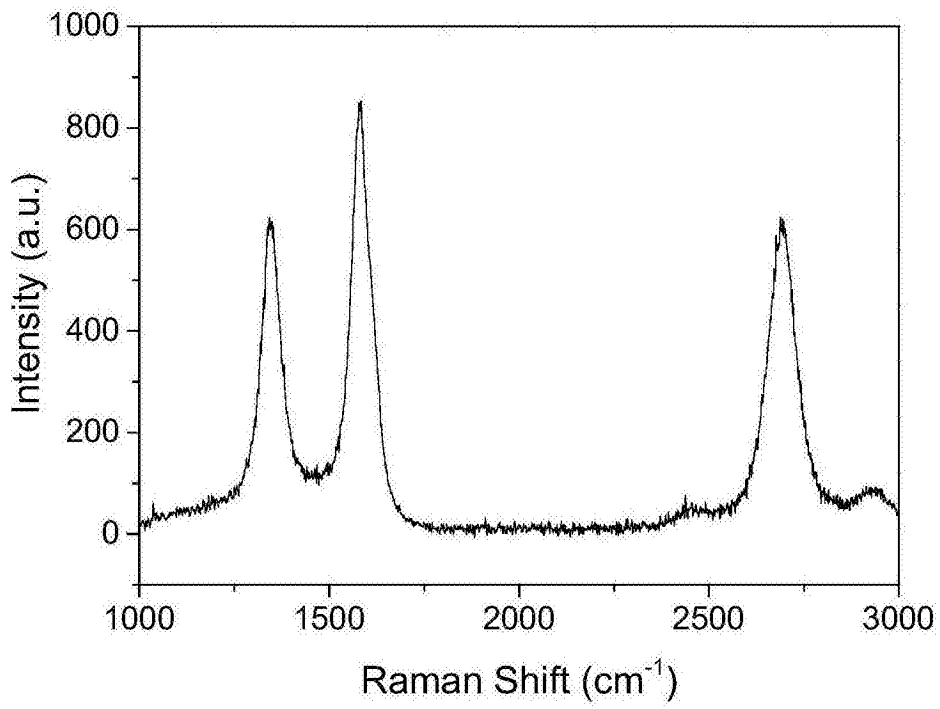


图7