



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102642827 A

(43) 申请公布日 2012.08.22

(21) 申请号 201210111724.4

(22) 申请日 2012.04.16

(71) 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园1号清华大学

(72) 发明人 李斌 朱宏伟 韦进全 王昆林  
李祯 程曜 吴德海

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

*C01B 31/04* (2006.01)

*B82Y 40/00* (2011.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

制备石墨烯管与石墨烯条带的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备石墨烯管与石墨烯条带的方法。该制备三维石墨烯管的方法,包括如下步骤:1) 在无氧环境中,以网状实心管材料为衬底,以含碳化合物为碳源气体,进行化学气相沉积,反应完毕后将所得产物冷却,得到包覆于所述衬底表面的三维石墨烯管道网络材料;2) 在所述步骤1) 所得产物表面覆盖一层保护材料后对所述网状管芯材料的管芯进行刻蚀,得到所述三维石墨烯管。若直接将步骤1) 所得产物进行刻蚀,该三维结构自动塌陷为二维石墨烯条带网络。本发明构思巧妙,简单易操作,产物具有多种优异的宏观物理特性。可广泛用于三维石墨烯管道网络及二维石墨烯条带网络的大规模可控生产过程中。

1. 一种制备三维石墨烯管的方法,包括如下步骤:

1) 在无氧环境中,以网状实心管为衬底,以含碳化合物为碳源气体,进行化学气相沉积,反应完毕后将所得产物冷却,得到包覆于所述衬底表面的三维石墨烯管道网络材料;

2) 在所述步骤1)所得产物表面覆盖一层保护材料后刻蚀所述步骤1)所得产物的所述衬底,得到所述三维石墨烯管。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤1)中,所述碳源气体选自甲烷、乙烯和乙醇中的至少一种;构成所述网状实心管的材料选自铜和镍中的至少一种;

所述步骤2)中,所述保护材料选自聚二甲基硅氧烷和聚甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于:所述步骤1)化学气相沉积步骤包括:先向反应体系中通入氩气和氢气,同时升温,待升温至沉积温度时,调整所述氩气的进气速率,关闭氢气,并通入所述碳源气体,进行化学气相沉积反应。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述先向反应体系中通入氩气和氢气步骤中,氩气的进气速率为600mL/min~1000mL/min,氢气的进气速率为50mL/min~200mL/min;

所述升温步骤中,升温速率为10°C/min~15°C/min;

所述沉积温度为950°C~1000°C;

所述调整所述氩气和氢气的进气速率步骤中,调整后的氩气的进气速率为200mL/min~400mL/min;

所述通入所述碳源气体步骤中,碳源气体的进气速率为5mL/min~15mL/min,进气时间为10min~20min。

5. 一种制备二维石墨烯条带的方法,包括如下步骤:

1) 向无氧环境中通入碳源气体,以网状实心管为衬底进行化学气相沉积,反应完毕后将所得产物冷却,得到包覆于所述衬底表面的三维石墨烯管道网络材料;

2) 刻蚀所述步骤1)所得产物中的所述衬底,得到所述二维石墨烯条带。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述步骤1)中,所述碳源气体选自甲烷、乙烯和乙醇中的至少一种;构成所述网状实心管的材料选自铜和镍中的至少一种。

7. 根据权利要求5或6所述的方法,其特征在于:所述步骤1)化学气相沉积步骤包括:先向反应体系中通入氩气和氢气,同时升温,待升温至沉积温度时,调整所述氩气的进气速率,关闭氢气,并通入所述碳源气体,进行化学气相沉积反应。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于:所述先向反应体系中通入氩气和氢气步骤中,氩气的进气速率为600mL/min~1000mL/min,氢气的进气速率为50mL/min~200mL/min;

所述升温步骤中,升温速率为10°C/min~15°C/min;

所述沉积温度为950°C~1000°C;

所述调整所述氩气和氢气的进气速率步骤中,调整后的氩气的进气速率为200mL/min~400mL/min;

所述通入所述碳源气体步骤中,碳源气体的进气速率为5mL/min~15mL/min,进气时间为10min~20min。

## 制备石墨烯管与石墨烯条带的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料制备及材料改性领域,涉及制备石墨烯管与石墨烯条带的方法。

### 背景技术

[0002] 石墨烯是纳米碳材料领域继碳纳米管、富勒烯后的又一重大发现。石墨是三维的层状结构,石墨晶体中层与层之间相距 0.34nm,以范德华力结合,即层与层之间属于分子晶体。石墨烯按其所含石墨片层数可以分为一层或多层。真正能够独立存在的石墨烯,于 2004 年由英国曼彻斯特大学的 A. Geim 和 K. Novoselov 等人,利用胶带剥离高定向石墨的方法获得。目前制备石墨烯的方法主要有石墨剥离法、外延生长法、氧化还原法和化学气相沉积法。化学气相沉积法是半导体工业中应用最为广泛的用来沉积多种材料的技术,是将两种或两种以上的气态原料导入到一个反应室内,相互之间发生化学反应,形成一种新材料,并沉积到基底表面上。

[0003] 自石墨烯被发现以来,其优良的性能和广阔的应用前景,引起了人们的广泛关注。目前,石墨烯的应用研究主要集中在纳米电子器件、光电传感器、光伏能源等领域。IBM 公司以石墨烯为基础,研制了光电探测器;三星公司利用石墨烯优异的透光性和导电性,制备了大面积触摸屏;清华大学纳米材料实验室,通过将石墨烯薄膜与硅材料进行异质结复合,形成一种全新的太阳能电池。但目前的应用研究主要为二维范畴内,如何进行三维领域的拓展,进一步研发石墨烯在宏观领域的应用仍是研究的热点。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种制备石墨烯管与石墨烯条带的方法。

[0005] 本发明提供的制备三维石墨烯管的方法,包括如下步骤:

[0006] 1) 在无氧环境中,以网状实心管材料为衬底,以含碳化合物为碳源气体,进行化学气相沉积,反应完毕后将所得产物冷却,得到包覆于所述衬底表面的三维石墨烯管道网络材料;

[0007] 2) 在所述步骤 1) 所得产物表面覆盖一层保护材料后刻蚀所述步骤 1) 所得产物的所述衬底,得到所述三维石墨烯管。

[0008] 上述方法的所述步骤 1) 中,所述碳源气体选自甲烷、乙烯和乙醇中的至少一种,具体为甲烷;构成所述网状实心管材料的材料选自铜和镍中的至少一种,具体为铜;所述冷却步骤中,在实际操作中,可将反应体系由石英管等反应装置中迅速拉出,利用反应装置的内、外温差,对产物进行急冷。

[0009] 所述步骤 2) 中,所述保护材料选自聚二甲基硅氧烷和聚甲基丙烯酸甲酯中的至少一种,具体为聚二甲基硅氧烷。该保护材料具有保护石墨烯、增强力学性能、提供化学吸附等功能。为获得更好的保护效果,可在覆盖一层保护材料步骤后,将其在 50℃~70℃ 下放置 20h。

[0010] 所述步骤 1) 化学气相沉积步骤具体可包括:先向反应体系中通入氩气和氢气,同

时升温,待升温至沉积温度时,调整所述氩气的进气速率,关闭氢气,并通入所述碳源气体,进行化学气相沉积反应。

[0011] 其中,所述先向反应体系中通入氩气和氢气步骤中,氩气的进气速率为 600mL/min ~ 1000mL/min,氢气的进气速率为 50mL/min ~ 200mL/min;

[0012] 所述升温步骤中,升温速率为 10°C /min ~ 15°C /min;

[0013] 所述沉积温度为 950°C ~ 1000°C;

[0014] 所述调整所述氩气和氢气的进气速率步骤中,调整后的氩气的进气速率为 200mL/min ~ 400mL/min;

[0015] 所述通入所述碳源气体步骤中,碳源气体的进气速率为 5mL/min ~ 15mL/min,进气时间为 10min ~ 20min。

[0016] 本发明提供的制备二维石墨烯条带的方法,包括如下步骤:

[0017] 1) 向无氧环境中通入碳源气体,以网状实心管材料为衬底进行化学气相沉积,反应完毕后将所得产物冷却,得到包覆于所述衬底表面的三维石墨烯管道网络材料;

[0018] 2) 刻蚀所述步骤 1) 所得产物中的所述衬底,得到所述二维石墨烯条带。

[0019] 上述方法的所述步骤 1) 中,所述碳源气体选自甲烷、乙烯和乙醇中的至少一种,具体为甲烷;构成所述网状实心管材料的材料选自铜和镍中的至少一种,具体为铜。所述冷却步骤中,在实际操作中,可将反应体系由石英管等反应装置中迅速拉出,利用反应装置的内外温差,对产物进行急冷。

[0020] 该方法步骤 2) 中,由于未对步骤 1) 所得产物进行保护,故对其进行刻蚀时,网状管芯材料会自动塌陷为二维石墨烯条带。

[0021] 所述步骤 1) 化学气相沉积步骤具体可包括:先向反应体系中通入氩气和氢气,同时升温,待升温至沉积温度时,调整所述氩气的进气速率,关闭氢气,并通入所述碳源气体,进行化学气相沉积反应。

[0022] 其中,所述先向反应体系中通入氩气和氢气步骤中,氩气的进气速率为 600mL/min ~ 1000mL/min,氢气的进气速率为 50mL/min ~ 200mL/min;

[0023] 所述升温步骤中,升温速率为 10°C /min ~ 15°C /min;

[0024] 所述沉积温度为 950°C ~ 1000°C;

[0025] 所述调整所述氩气和氢气的进气速率步骤中,调整后的氩气的进气速率为 200mL/min ~ 400mL/min;

[0026] 所述通入所述碳源气体步骤中,碳源气体的进气速率为 5mL/min ~ 15mL/min,进气时间为 10min ~ 20min。

[0027] 上述两方法中,管芯材料可以是附着在其它体相管芯材料的表面薄膜,也可以是体相实芯材料。

[0028] 本发明利用前加工得到基底的宏观形状,控制所沉积的石墨烯管宏观形貌,选择性蚀刻掉基底、管或加以覆盖后,能获得另一种石墨烯管、条带及与其它材料的组合,为后加工提供便利性。具有以下优点:1、本发明采用化学气相沉积法和分离纯化法相结合的方式制备三维石墨烯管道网络及二维石墨烯条带网络,操作方便,简易可行,能在宏观上制备出大面积该形式的该材料。2、三维石墨烯管道网络为空间立体结构,具备了高强度、高导电性、网络形貌可控等优异性能。3、宏观结构中的石墨烯管的管径为微米以上,有利于前加工

或后加工制造工艺,进而获得多样的复合结构和功能。4、二维石墨烯条带网络相比普通石墨烯薄膜,具备了高强度、电学性能独特、网络形貌可控等特点,为石墨烯材料的宏观应用提出了一条新探索途径。

### 附图说明

[0029] 图 1 为本发明化学气相沉积装置示意图,其中,1 为管式炉,2 为石英管,3 为进气管,4 为出气管,5 为石英舟。

[0030] 图 2 是本发明实施例 1 制备的三维石墨烯管的结构示意图。

[0031] 图 3 是本发明制备的二维石墨烯条带的结构示意图。

[0032] 图 4 是本发明实施例 3 制备所得二维石墨烯条带的宏观产物照片。

[0033] 图 5 是本发明本实施例 3 制备所得二维石墨烯条带的扫描电子显微镜图片。

### 具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述,但本发明并不限于以下实施例。所述方法如无特别说明均为常规方法。所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径而得。

[0035] 实施例 1、制备三维石墨烯管

[0036] 1) 按照常规方法设置化学气相沉积法的无氧反应装置(如图 1)后,将直径为  $60\ \mu\text{m}$ ,目数为 100 的铜网先后放入  $1\text{mol/L}$  盐酸和去离子水中,分别超声波清洗不少于 5 分钟,将清洗过后的铜网放置在石英舟 5 上,将石英舟 5 送入石英管 2 内,通过进气管 3 通入氩气和氢气,氩气的进气速率为  $800\text{mL/min}$ ,氢气的进气速率为  $50\text{mL/min}$ ,管式炉 1 加热至  $1000^\circ\text{C}$ ,温度到达  $1000^\circ\text{C}$  后,氩气的进气速率调整为  $200\text{mL/min}$ ,关闭氢气。同时,通过进气管 3 以  $10\ \mu\text{L/min}$  的速率向石英管 2 内进气甲烷,进气时间为 15min,进气完成后,拉出石英舟 5,对铜网进行急冷处理,冷却后可得到包覆于铜网表面的三维石墨烯管道网络材料。

[0037] 2) 将 PDMS 与固化剂有机硅弹性体(购自道康宁公司,产品编号为 184)按照产品说明书中的比例 10 : 1 进行配置,混合搅拌均匀,对于在铜网表面生长有石墨烯的三维石墨烯管道材料,在其上均匀涂覆一层 PDMS,在  $50^\circ\text{C}$  下放置 20h,形成包覆于三维石墨烯管道网络表面的柔性骨架,将带有柔性 PDMS 骨架的三维石墨烯管道网络产物置于含铁离子的溶液中,对铜网内核进行刻蚀,其中含铁离子的溶液浓度为  $1\text{mol/L}$ ,刻蚀后得到带有 PDMS 柔性骨架的三维石墨烯管道网络,将产物转移至盛有去离子水中的容器中,多次清洗其上粘附的铁离子,得到本发明提供的三维石墨烯管。

[0038] 该产物的结构如图 2 所示。由图可知,7 为网状实心管材料铜管,8 为石墨烯,9 为 PDMS 保护层。由图可知,由于 PDMS 柔性骨架的支撑,铜芯被刻蚀后可以得到三维石墨烯管。其中外层为 PDMS 骨架,里层为石墨烯管道。

[0039] 实施例 2、制备二维石墨烯条带

[0040] 1) 按照与实施例 1 步骤 1) 完全相同的步骤,仅将铜网目数替换为 150 ;

[0041] 2) 将步骤 1) 所得三维石墨烯管道网络产物置于含铁离子的溶液中,对铜网内核进行刻蚀,其中含铁离子的溶液浓度为  $0.5\text{mol/L}$ ,将产物转移至盛有去离子水中的容器中,多次清洗其上粘附的铁离子,得到本发明提供的二维石墨烯条带。

[0042] 该产物的结构如图 3 所示。由图可知,由于没有 PDMS 的柔性骨架支撑,三维石墨

烯管道网络将塌缩为二维石墨烯条带网络。该产物的宏观照片如图 4 所示。该产物的 SEM 表征如图 5 所示。由图可知,本发明产物为网格状石墨烯,网格的尺度由铜网骨架决定。

[0043] 实施例 3、制备二维石墨烯条带

[0044] 1) 按照与实施例 2 步骤 1) 完全相同的步骤,仅将甲烷替换为乙烯;

[0045] 2) 按照与实施例 2 步骤 2) 完全相同的步骤。所得产物与图 4 和图 5 无实质性差别,亦为网格状石墨烯。

[0046] 实施例 4、制备二维石墨烯条带

[0047] 1) 按照与实施例 2 步骤 1) 完全相同的步骤,仅将甲烷进气速率替换为  $15 \mu\text{L}/\text{min}$ ;

[0048] 2) 按照与实施例 2 步骤 2) 完全相同的步骤。所得产物与图 4 和图 5 无实质性差别,亦为网格状石墨烯。上述各实施例仅用于说明本发明,其中各部件的结构、物理参数等都是可以有所变化的,凡是在本发明技术方案的基础上进行的等同变换和改进,均不应排除在本发明的保护范围之外。

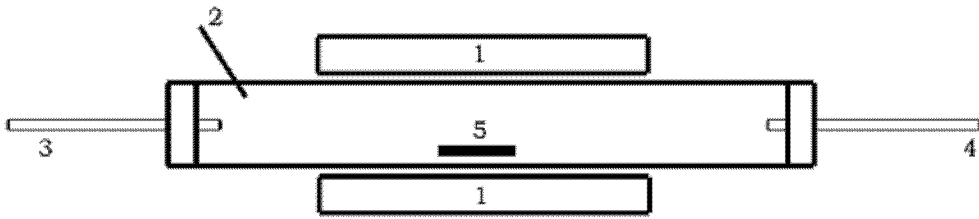


图 1

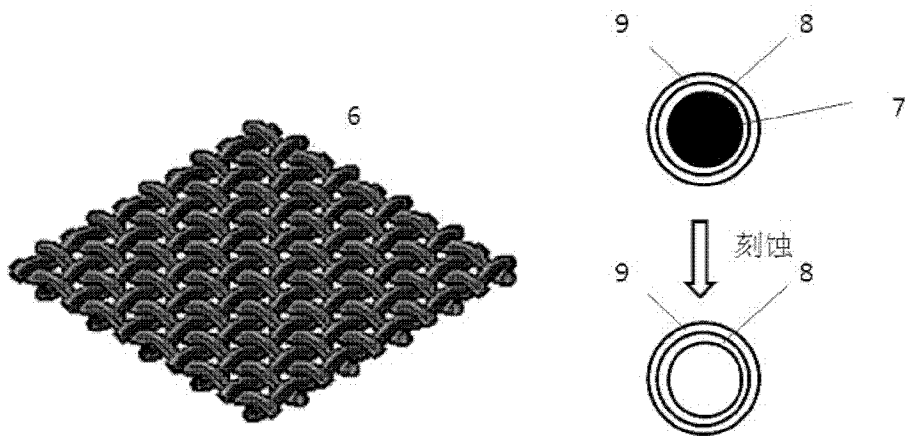


图 2

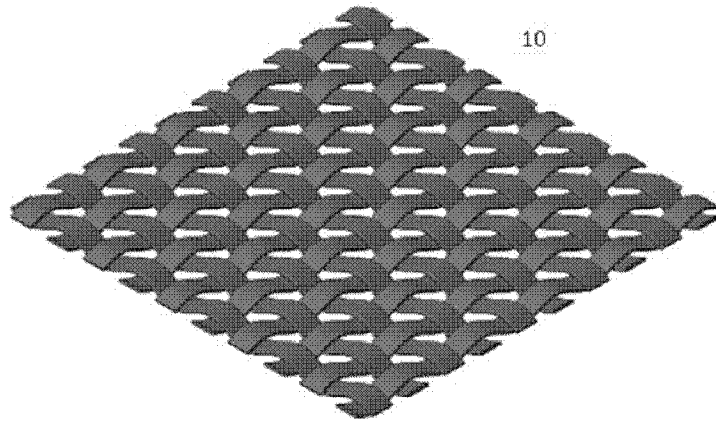


图 3

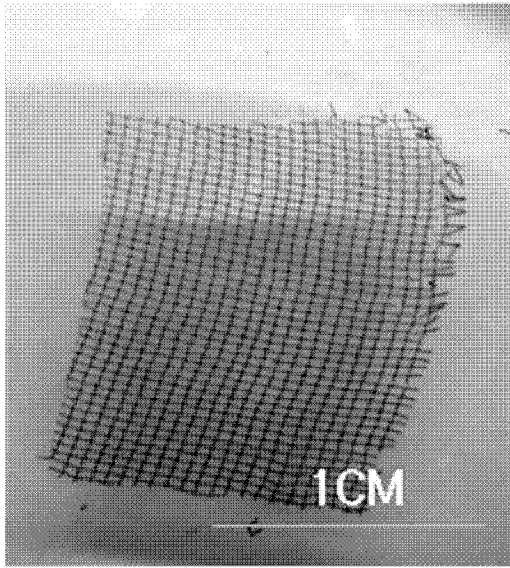


图 4

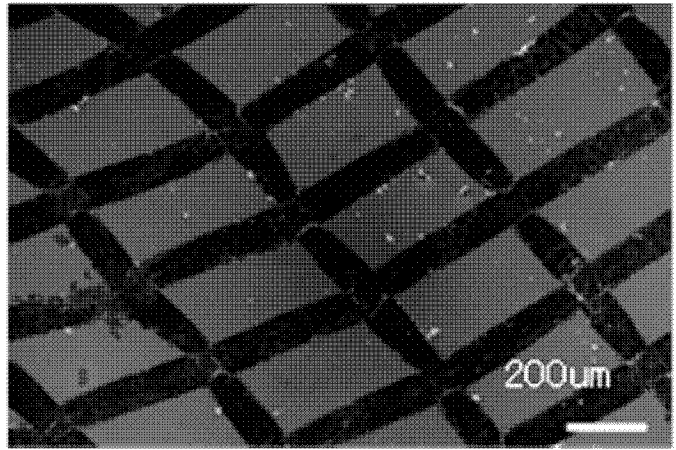


图 5