液态金属上“赏”石墨烯舞动

汪璐阳, 曾梦琪, 付磊*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

* 联系人, E-mail: leifu@whu.edu.cn

Observing graphene dancing on liquid metal

Luyang Wang, Mengqi Zeng & Lei Fu*

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

* Corresponding author, E-mail: leifu@whu.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2021-0759](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0759)

在大自然中, 我们常会看到落叶随水流漂动之景, 其在水表面上自由漂浮与水的流动性是密不可分的. 液体正是由于这种独特的性质, 为我们呈现了别样的动态之美. 在二维材料世界中, 液态金属充当着兼具催化性能和流动性的生长基底的角色, 为二维材料的可控合成与自组装注入了新的活力^[1].

1 以液态之柔, 托舞者之形

大尺寸、无缺陷石墨烯的可控合成是推动其走向实际应用的关键. 在众多的合成方法中, 基于金属催化剂的化学气相沉积法脱颖而出, 它被认为是制备高质量石墨烯的最有效途径之一. 在石墨烯的合成过程中, 传统的固态金属催化剂由于自身存在的较大的表面粗糙度、丰富的晶界和多样缺陷, 会导致不均匀地成核, 可控合成高质量石墨烯面临着多重挑战. 而当金属变为液态时, 这些不均匀的表面结构会消失, 金属展现出光滑且可流变的一面, 正是由于这种“刚”至“柔”的转变, 为石墨烯的生长带来了更多的可能性, 一些神奇的现象在液态表面孕育而生. 在液态金属表面生长的石墨烯如舞者般, 为我们呈现出精彩纷呈的画面: 在液态金属上, 研究者观察到了具有更加丰富形貌的石墨烯单晶^[2], 也注意到圆形的石墨烯等二维材料单晶可以发生平滑拼接^[3-5], 还发现石墨烯单晶像施了魔法般可以进行自组装, 有序排列成阵列^[6].

2 借原位之力, 赏舞者之姿

神奇现象的神秘面纱尚未被揭开, 液态金属上石墨烯的生长过程仍是一个“黑匣子”, 研究者只看到了结果, 对于这些现象背后的成因只能依赖于非原位实验和理论计算来进

行推测, 尚不能全面理解其中生长和组装的全过程. 如果我们能直观地看到整个动态过程, 这将会有力推动对石墨烯在液态金属表面生长和运动行为的认知. 原位技术则成为了解决该问题的突破口. 本研究团队结合前期在液态金属上生长石墨烯的经验, 利用原位成像技术揭示了液态金属表面石墨烯的生长和运动机制, 相关成果于2021年7月8日在线发表在 *Advanced Science*^[7].

本团队搭建了一套原位装置为原位可视化石墨烯在液态铜表面的生长过程提供了平台(图1). 其中, 具有观察窗口的高温原位反应台可以保证在反应可视化的同时提供足够的热量使金属熔化; 热辐射模式观察装置能够基于石墨烯与液态铜在高温下热辐射的差异将二者区分开, 保证了对反应过程的实时有效追踪. 同时, 通过原位平台的实时反馈, 我们可以监测不同生长参数下石墨烯的成核和生长信息.

借助原位平台, 液态铜表面石墨烯的生长、运动及自组装行为被全面地展现出来, 本团队见证了石墨烯犹如“舞者”一般在液态金属“舞台”上的精彩瞬间. 石墨烯舞者们则在液态金属舞台上平移、旋转、形成队形, 它们灵活地舞动着, 这为石墨烯在液态金属表面的运动行为提供了直接的证据. 液态铜的流动性是石墨烯单晶能在其发生平移和旋转的前提条件, 铜液面的微扰动会引起石墨烯运动路径的改变.

随后, 我们对石墨烯单晶整齐队形背后的成因展开了探索, 原位成像技术能够实时捕捉石墨烯单晶在液态铜表面自组装的动态过程. 在生长和组装过程中, 组装过程是伴随生长发生的, 基于最小表面能原则, 石墨烯单晶在生长的过程中自发地在液态铜表面运动并趋向于均匀分布; 随着生长过程的进行, 石墨烯单晶之间距离减小, 单晶间存在相互作用迫使相邻石墨烯单晶发生移动和旋转并最终对准形成有序

图 1 (网络版彩色)原位观测液态金属表面石墨烯生长和组装的示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of *in-situ* observing the growth and assembly of graphene on liquid metal surface

阵列, 此时的石墨烯单晶组装体趋于稳定; 如果进一步延长生长时间, 相邻石墨烯单晶间的间隙会消失, 石墨烯单晶将融合在一起。在此基础上, 通过调节石墨烯生长时间和前驱体甲烷的浓度, 实时监测阵列的组装情况, 可以灵活调控石墨烯组装体的周期性。

3 结语

液态金属为石墨烯的可控生长和组装带来了新的契机,

本团队利用原位成像技术可视化了液态金属表面石墨烯的生长和运动的动态过程, 阐释了石墨烯在液态铜表面自组装的机制, 有助于进一步指导二维原子晶体的精准组装并促进其在集成领域的应用, 我们相信石墨烯舞者在液态金属的舞台上绽放更加夺目的光彩。此外, 原位技术的独特潜力值得被进一步发掘, 通过多技术联用的手段, 从多个尺度更全面地认识反应过程, 从而促进对化学气相沉积过程中二维材料的生长机制的理解。

推荐阅读文献

- 1 Zeng M, Fu L. Controllable fabrication of graphene and related two-dimensional materials on liquid metals via chemical vapor deposition. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 2839–2847
- 2 Liu J X, Fu L. Controllable growth of graphene on liquid surfaces. *Adv Mater*, 2019, 31: 1800690
- 3 Tan L, Han J, Mendes R G, et al. Self-aligned single-crystalline hexagonal boron nitride arrays: Toward higher integrated electronic devices. *Adv Electron Mater*, 2015, 1: 1500223
- 4 Zeng M, Tan L, Wang L, et al. Isotropic growth of graphene toward smoothing stitching. *ACS Nano*, 2016, 10: 7189–7196
- 5 Lee J S, Choi S H, Yun S J, et al. Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride film via self-collimated grain formation. *Science*, 2018, 362: 817–821
- 6 Zeng M, Wang L, Liu J, et al. Self-assembly of graphene single crystals with uniform size and orientation: The first 2D super-ordered structure. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7812–7815
- 7 Wang L, Ding Y, Wang X, et al. *In situ* investigation of the motion behavior of graphene on liquid copper. *Adv Sci*, 2021, 8: 2100334