石墨烯玻璃的制备与应用

单俊杰^{1,2}, 崔凌智¹, 周帆³, 张艳锋^{1,2,4*}, 刘忠范^{1,2*}

1. 北京大学化学与分子工程学院, 纳米化学研究中心, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100871

2. 北京石墨烯研究院, 北京 100095

3. 北京大学前沿交叉学科研究院, 北京 100871

4. 北京大学工学院, 材料科学与工程系, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: yanfengzhang@pku.edu.cn; zfliu@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-07-12; 接受日期: 2020-08-31; 网络版发表日期: 2020-09-28

国家重点研发计划(编号: 2016YFA0200103, 2018YFA0703700)、国家自然科学基金(编号: 51520105003, 51432002, 51991344, 51925201)、北京市自然科学基金(编号: Z181100004818002, Z191100000819004)和北京分子科学国家研究中心(BNLMS-CXTD-202001)资助项目

摘要 石墨烯在结构及性能上的独特优势赋予了其在现代科学和技术领域不可替代的作用。高品质石墨烯的可控制备及杀手铜级应用方向的开拓, 是推动石墨烯产业化进程的关键环节。在石墨烯的无损转移技术无法取得突破性进展的前提下, 在功能性绝缘基底表面实现高质量石墨烯的直接可控生长并发展其独特的应用, 为石墨烯的产业化应用提供了新的思路/方向。在玻璃基底上直接生长石墨烯, 可整合石墨烯优异的透明/导电特性与玻璃广泛的用途, 在基础科学及实际应用中均具有很高的研究价值。本课题组在国际上率先提出“超级石墨烯玻璃”的概念, 经多年的努力, 在石墨烯玻璃的制备及应用研究中取得一系列重要进展。本文从玻璃基底上直接生长石墨烯面临的挑战出发, 综述了不同种类玻璃基底上石墨烯的生长方法与基本物性, 以及应用方面取得的最新研究进展, 最后展望了石墨烯玻璃未来的发展方向。

关键词 石墨烯, 玻璃, 化学气相沉积, 等离子体辅助, 智能窗

1 引言

石墨烯被誉为“21世纪新材料之王”, 迄今为止仅有16年的发展历史, 但其卓越的电学、热学、光学及力学性质引发了科学界与产业界的广泛关注^[1~14]。目前, 已发展的石墨烯制备技术主要有机械剥离、化学剥离、外延生长以及化学气相沉积(CVD)等。在诸多制备方法中, CVD法凭借其高稳定性和可靠性的特点, 逐渐成为了大尺寸、大畴区、高质量石墨烯薄膜制备中的首选方法^[15]。值得注意的是, 作为一种原子层厚

的二维原子晶体材料, 石墨烯薄膜是无法自支撑的。在实际应用中, 需将其转移或覆盖到合适的目标基底上, 如SiO₂/Si、玻璃或树脂。玻璃作为人类历史上最古老的材料之一, 经过5000年的发展, 已成为当今社会生产、生活中不可或缺的材料^[16]。将石墨烯优异的性质与玻璃广泛的用途相结合, 发展“超级石墨烯玻璃”新型复合材料, 将是一个既新奇又具有实际意义的课题。一方面, 石墨烯可将自身优异的导电、导热、生物相容等特性赋予玻璃; 另一方面, 玻璃可作为一种完美的载体, 将石墨烯成功引入到工业生产及日常生活

引用格式: Shan J, Cui L, Zhou F, Zhang Y, Liu Z. Preparation and application of graphene glass. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1422–1438, doi: 10.1360/SSC-2020-0130

的方方面面。

最早的石墨烯玻璃的制备方法依赖液相剥离法获得石墨烯, 并将其涂覆到玻璃表面^[17,18]。此方法的弊端在于所制备的石墨烯厚度不可控, 无法保证薄膜的连续性和均匀性, 且石墨烯与玻璃基底间的附着力极差^[19-21]。随后发展的“CVD金属-转移”法则是在具有催化能力的金属基底上, 利用CVD生长较高质量的石墨烯后, 再将其转移到玻璃基底上。转移过程不可避免地会对石墨烯造成污染, 并引入缺陷和褶皱^[22,23]。以上两种制备路线由于其自身显而易见的局限性, 仅处于实验室研究的阶段, 并不能被广泛使用。由本课题组开创的CVD直接生长法, 可实现不同类型玻璃基底(石英、钠钙硅等)上石墨烯薄膜的大面积均匀、层数可控生长, 被认为是目前高质量石墨烯玻璃的最佳制备方法。CVD直接生长技术使石墨烯与玻璃的完美结合成为可能, 该方法同时也有兼容工业化生产的潜力。兼具优异的导电、导热、高光学透过性的“超级石墨烯玻璃”的诞生, 为拓展石墨烯杀手铜级的应用开辟了新方向。

在早期CVD法制备工艺中, 石墨烯通常被生长在具有催化能力的金属基底表面, 如Cu和Ni。金属的催化作用有助于降低碳源前驱体的裂解温度以及活性碳物种的石墨化温度^[24-27]。玻璃基底上石墨烯的生长过程与金属基底上有着本质的差异, 玻璃对碳源的裂解基本无催化活性, 导致碳源的裂解较为困难, 这将是石墨烯在玻璃表面生长所面临的最直接的挑战^[28,29]。玻璃基底上石墨烯的生长仅能依靠热裂解过程来提供活性碳物种, 热裂解通常需要较高的温度, 这对基底的软化点和热稳定性提出了很高的要求。玻璃是一类非晶态固体材料, 不同种类的玻璃(钠钙玻璃、石英玻璃、蓝宝石玻璃、硼硅玻璃等)由于成分不同而软化点各异(600~2000℃), 导致石墨烯在各种玻璃表面的可控生长变得非常复杂^[30-32]。

本文从石墨烯在玻璃基底上生长所面临的主要挑战入手, 如CVD法制备高质量石墨烯玻璃所面临的基底催化活性差、石墨烯生长速度慢、畴区尺寸小等。同时, 考虑到不同基底软化点的差异, 可将玻璃分为两大体系, 一类是以石英、蓝宝石玻璃为代表的耐高温玻璃; 另一类是以钠钙玻璃为代表的具有较低软化点的普通玻璃。秉承“制备决定未来”的理念, 本文的第3、4节将全面综述本课题组近年来分别在两类玻璃基

底上, 在高质量石墨烯的大尺寸、均匀、可控制备中所取得的重要研究进展。第5节则重点介绍石墨烯玻璃复合材料在应用研究中取得的最新进展。

2 石墨烯在玻璃基底上直接生长所面临的挑战

利用CVD法在铜箔上生长高质量石墨烯是一种被充分研究并被广泛使用的石墨烯制备路线。在此工艺路线中, 无损转移过程是一项重大技术挑战, 其难度不亚于高质量石墨烯薄膜生长本身。为了回避超薄石墨烯薄膜的转移问题, 本课题组在国际上率先提出了“超级石墨烯玻璃”的概念, 即在玻璃基底上利用CVD法生长石墨烯来获得一种全新的复合材料。玻璃是一种具有非晶结构的绝缘体材料, 在其表面直接生长石墨烯绝非易事, 为了更好地理解石墨烯在玻璃表面直接生长的过程, 本部分首先对比、讨论石墨烯在铜箔与石英基底上的成核及生长过程的共性和差异。

以甲烷(CH_4)作碳源前驱体为例, CVD法中单层石墨烯在铜箔表面的成核及生长过程如图1(a)所示。主要基元步骤可简单概括为: Cu原子催化 CH_4 热裂解; 活性碳物种在铜箔基底表面快速迁移(迁移势垒 $\sim 0.06 \text{ eV}$)^[33,34]; 石墨烯在铜箔表面缺陷、晶界处成核; 在Cu原子催化下活性碳物种迁移到畴区边缘进行拼接生长使畴区增大; 不同畴区之间的融合最后形成单层的石墨烯薄膜。玻璃表面石墨烯生长的基元步骤(图1(b))则可简单概括为: CH_4 在高温下热裂解; 活性碳物种在玻璃基底表面吸附和迁移(迁移势垒 $\sim 1 \text{ eV}$); 活性碳物种与玻璃表面氧物种成键或在基底表面缺陷附近, 进行石墨烯的成核; 活性碳物种迁移到畴区边缘进行拼接生长; 不同畴区相互拼接形成满覆盖的石墨烯薄膜。

石墨烯在玻璃基底上的生长机制与其在Cu和Ni等金属基底上的生长机制有着本质的差异。首先, 玻璃基底对碳源前驱体的裂解几乎没有催化活性, 通常需要依靠高温热裂解来提供石墨烯生长所需的活性碳物种, 基底温度通常要高于碳源前驱体的裂解温度, 因此高温生长非常必要。其次, 由于玻璃表面特殊的富氧结构, 活性碳物种在玻璃基底上的迁移势垒比金属基底上高得多($\sim 1.0 \text{ eV}$ vs. 0.06 eV)^[35], 导致活性碳物种在玻璃表面的迁移速率很低, 且仅能通过表面迁移这一

图1 石墨烯在铜箔(a)和石英玻璃(b)基底表面成核与生长过程的示意图^[34] (网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustrations of nucleation and growth of graphene on Cu (a) and quartz glass (b) substrates, respectively ^[34] (color online).

种形式到已有石墨烯的畴区边缘进行拼接生长。因此,在石墨烯生长过程中,活性碳物种在玻璃基底上的运动范围很小,一般只能拼接在临近的畴区边缘,导致石墨烯生长速度较慢。另外,玻璃表面的氧化物对活性碳物种具有较强的吸附作用,可在一定程度上降低成核势垒,然而氧化物会成为石墨烯的成核位点,玻璃表面高密度的氧化物会使石墨烯的成核密度过高,导致小畴区石墨烯的生长,这是CVD体系中玻璃表面石墨烯生长所面临的重大挑战。需要特别指出的是,玻璃是一种非晶态固体,具有短程有序、长程无序的结构,对石墨烯的生长不存在外延作用,因此不同晶格取向的晶畴拼接会造成大量的晶界和高密度的缺陷,导致玻璃表面直接生长石墨烯的质量较差。最后,传统的玻璃材料种类繁多,不同类型的玻璃具有不同的化学成分和软化点,这给玻璃基底上石墨烯的直接生长带来了更多的挑战。

3 石墨烯在耐高温玻璃基底表面的直接生长

石墨烯玻璃的CVD法制备中,碳源前驱体的热裂解过程通常需要足够高的温度(以常用的 CH_4 前驱体为例,需要的裂解/生长温度 $>1000^\circ\text{C}$)。提高生长温度有利于促进碳源前驱体的充分裂解,提升活性碳物种在玻璃基底表面的扩散能力,在一定程度上提升石墨烯的生长速度。此外,基底温度越高,样品的石墨化程度越好,在控制成核密度的前提下,石墨烯的晶体质量也就越高。然而,玻璃的软化温度是必须考量的重要参数^[24-26]。本部分将主要综述本课题组利用高温CVD法,在各种耐高温玻璃基底上直接生长石墨烯方面的最新进展。根据生长方法/体系的不同,本部分主要从常压

化学气相沉积法(APCVD)和低压化学气相沉积法(LPCVD)两大类进行介绍。

3.1 APCVD生长法

3.1.1 常规APCVD生长法

经过多年的研究,本课题组基于APCVD生长体系,以 CH_4 作碳源前驱体,在石英、蓝宝石、硼硅酸盐等耐高温玻璃基底表面成功制备了石墨烯薄膜^[28]。图2(a)所示为硼硅酸盐玻璃基底上直接生长不同厚度石墨烯薄膜后样品的实物图,随着 CH_4 前驱体流量的增大(从0、2.5、5、7.5到10 sccm),石墨烯玻璃样品的透过率逐渐降低。Raman光谱表征结果(图2(b))表明,通过生长工艺调控,可实现石英、蓝宝石、硼硅酸盐玻璃基底上石墨烯的直接生长,G峰和2D峰的强度明显,所得到的石墨烯样品质量较高。

石墨烯玻璃作为一种透明导电材料,其面电阻及透过率是表征样品质量的两个重要参数,在石英玻璃基底上生长不同厚度石墨烯薄膜后的面电阻及对应的可见光透过率如图2(c)所示。随着石墨烯层数的增加,石墨烯玻璃样品的透过率和面电阻逐渐降低。在石墨烯生长研究中,通常利用畴区尺寸来衡量石墨烯的生长质量。如前所述的生长机制,玻璃基底上石墨烯的成核密度较高,畴区尺寸较小。随着生长时间的延长,分立的石墨烯畴区逐渐拼接,最终形成连续的石墨烯薄膜,如图2(d)所示。具体来讲,经1~2 h的生长,畴区尺寸可达100~200 nm。通过调控生长时间(3 h),可获得以单层为主的石墨烯薄膜样品(图2(e))。该研究还表明,生长温度对石墨烯的质量有较大影响,其主要原因在于高温有助于活性碳物种克服玻璃表面的迁移势垒,增加迁移速率,进而有助于增大石墨烯畴区尺寸,并减少石墨烯的结构缺陷,从而提高石墨烯薄膜的质量。

该研究中,利用APCVD生长体系,在几乎无催化能力的多种玻璃基底上实现了石墨烯的直接/可控生长。基于常规APCVD生长体系的石墨烯玻璃制备过程需要较长的反应时间,制备效率低,这对石墨烯玻璃未来的产业化制备相当不利。此外,尽管 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 的高温生长环境可在很大程度上提升石墨烯的生长质量,但由于无定形碳的吸附而导致的石墨烯生长质量下降依然无法避免。为了实现APCVD体系中,耐高温玻璃基底上高质量石墨烯的快速生长,本课题组在后续研究中,创造性地提出了水辅助APCVD法以及气流限域

图 2 利用APCVD法在耐高温玻璃基底上直接生长石墨烯。(a) 硼硅酸盐玻璃基底上不同 CH_4 前驱体流量(0、2.5、5、7.5和10 sccm)制备的石墨烯玻璃样品实物图。其他生长条件(100/50 sccm Ar/H_2 , 1000 $^\circ\text{C}$, 2 h)保持不变。(b) 在不同种类的耐高温玻璃基底上直接生长石墨烯(生长条件: 100/50/6.3 sccm $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$, 1000 $^\circ\text{C}$, 2 h)对应的Raman光谱。(c) 石墨烯/石英玻璃样品的面电阻及对应的光学透过率。(d) 石英玻璃基底上直接生长石墨烯(100/50/8 sccm $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$, 1020 $^\circ\text{C}$, 2 h)的扫描电子显微镜(SEM)图。标尺: 2 μm 。(e) 石墨烯的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图。标尺: 2 nm^[28](网络版彩图)

Figure 2 Direct APCVD growth of graphene on high-temperature-resistant glass. (a) Photograph of borosilicate glass before (left-most) and after graphene growth with different CH_4 flow rates of 2, 5, 7.5 and 10 sccm. All the other growth parameters were kept identical (100/50 sccm Ar/H_2 , 1000 $^\circ\text{C}$, 2 h). (b) Representative Raman spectra of graphene directly grown on different types of solid glass (Growth condition: 100/50/6.3 sccm $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$, 1000 $^\circ\text{C}$, 2 h). (c) Sheet resistance and ultraviolet-visible (UV-Vis) transmittance spectra in the wavelength range of 350–800 nm of the graphene/quartz glass. (d) SEM image of graphene synthesized on the surface of quartz glass (100/50/8 sccm $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$, 1020 $^\circ\text{C}$, 2 h). Scale bar: 2 μm . (e) High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of graphene. Scale bar: 2 nm^[28] (color online).

APCVD法。

3.1.2 水辅助APCVD生长法

在CVD生长过程中, 碳源前驱体的高温热裂解会产生大量未充分裂解的活性碳物种, 它们会不断聚集并沉积在石墨烯表面形成无定形碳污染物, 造成石墨烯玻璃的本征污染。为提高石墨烯玻璃的质量, 本课题组^[36]提出了石墨烯玻璃的水辅助APCVD生长方法。该研究中, 以 CH_4 作碳源前驱体, 以 Ar 作为载气, 同时

利用鼓泡法向反应腔室内引入微量的水, 在石墨烯生长过程中, 微量的水会同步刻蚀伴生的无定形碳和不稳定的成核中心, 从而获得几乎没有无定形碳污染或二次成核的高质量石墨烯玻璃, 引入水辅助刻蚀过程的石墨烯生长及原理如图3(a)所示。研究发现, 通过调控引入水的含量(0~0.3 vol%), 相同生长时间下所获得的石墨烯玻璃样品的透光度逐渐增加(石墨烯层数逐渐减少, 生长速率降低) (图3(b))。Raman光谱表征结果(图3(c))表明, 微量水对石墨烯生长的刻蚀作用, 可有效改善石墨烯的质量。随着引入水的比例从0%增加到0.2%, 石墨烯Raman光谱D峰($\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$)与G峰($\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$)的强度比由0.81降低至0.71, 表明水的引入可明显降低石墨烯的结构缺陷程度, 所生长石墨烯薄膜的质量得到明显的提升。所制备的石墨烯玻璃样品在~93% (550 nm)透过率下, 面电阻低至~1170 Ω/sq , 相同透过率下的面电阻仅为无水辅助时的20% (图3(d))。

由无定形碳造成的石墨烯本征污染问题, 是高质量石墨烯玻璃制备过程中必须解决的难题。本研究中, 以 Ar 为载气, 利用鼓泡法向生长体系中引入微量的水, 对无定形碳污染物产生良好的刻蚀作用, 所制备的石墨烯玻璃样品在相同透过率下的导电性能提升5倍, 极大程度上提高了玻璃基底上石墨烯的生长质量。另外, 该研究中所用的鼓泡法操作简单、工艺成熟。因此, 水辅助APCVD生长法有望被推广到石墨烯玻璃的大尺寸、批量化制备路线中, 对高质量石墨烯玻璃的产业化制备具有重要的指导意义。

3.1.3 气流限域APCVD生长法

如前所述, 与铜箔基底上石墨烯的生长过程相比, 在几乎没有催化能力的玻璃基底上生长出连续的石墨烯薄膜需要更长的反应时间。以APCVD体系中 CH_4 作前驱体为例, ~10 min的生长时间即可在铜箔基底上获得满单层覆盖的石墨烯薄膜^[24], 但在玻璃基底上通常需要~2 h的生长时间。针对玻璃基底上石墨烯生长速率较慢的问题, 本课题组提出了气流限域APCVD生长法^[37], 其原理如图4(a)所示。将一片表面粗糙度较高的毛玻璃放置于目标石英玻璃基底的上方, 两者之间2~4 μm 的狭缝形成一个“限域反应室”。当热裂解的碳碎片流经两片玻璃之间的狭小空间时, 活性碳物种的局域浓度提升, 碳碎片与基底间的碰撞几率显著提升,

图3 水辅助APCVD法制备高质量石墨烯玻璃。(a) 玻璃基底表面石墨烯的水辅助APCVD生长过程(右)与无水辅助APCVD生长过程(左)示意图。(b) 引入不同体积分数(0 vol%、0.1 vol%、0.2 vol%、0.3 vol%)的水后获得的石墨烯玻璃样品(15 mm×15 mm)的实物照片及对应的表面形貌。生长条件: 20/200/200 sccm CH₄/Ar/H₂, 1100 °C, 1 h; (c) 引入不同体积分数的水后获得的石墨烯样品的Raman光谱; (d) 石墨烯玻璃的光学透过率和面电阻随水体积分数变化的统计图^[36] (网络版彩图)

Figure 3 H₂O-etchant-promoted growth of graphene via an APCVD route. (a) Schematic illustration of graphene growth on glass w/o-H₂O and w-H₂O assistance, respectively. (b) Photographs (upper) and corresponding scanning electron microscope (SEM) images (under) of as-grown graphene/glass (15 mm×15 mm) with water concentration varying from 0%, 0.1%, 0.2% to 0.3%, respectively. Growth conditions: 20/200/200 sccm CH₄/Ar/H₂, 1100 °C, 1 h. (c) Raman spectra of graphene with different water concentrations. (d) Optical transmittance at 550 nm and sheet resistance of graphene/glass as a function of water concentration ^[36] (color online).

基底表面成核密度增加, 从而显著改善石墨烯生长的反应动力学过程。所获得的石墨烯玻璃样品的形貌表征(SEM)结果显示: 在相同生长时间(45 min)下, 气流限域APCVD生长法(图4(b))中石墨烯的成核密度和生长速度高于常规APCVD法(图4(c)); 基于气流限域APCVD生长体系, 75 min即可获得满层覆盖的石墨烯薄膜(图4(d, e))。此外, Raman光谱表征显示, 基于该体系所制备的石墨烯玻璃具有较低的D缺陷峰(图4(f)), 表明石墨烯具有较高的结晶质量, 其主要原因是限域空间内无定形碳污染物较少, 有助于石墨烯生长质量的提升。

该研究表明, 气流限域APCVD法可有效提升玻璃基底上石墨烯的生长速度, 并在一定程度上提升石墨烯的生长质量。但75 min的满层覆盖时间与金属基底

上(~10 min)还是具有不小的差距, 对于需要大尺寸、批量化制备石墨烯玻璃的产业化路线而言, 还需要寻找更合适的制备路线。为此, 本课题组在后续研究中, 发展了一些列基于LPCVD的石墨烯玻璃制备方法。

3.2 LPCVD生长法

APCVD生长体系中, 由于传质限制过程(mass-transport limited process), 经高温热裂解产生的活性碳物种只有很少一部分能到达玻璃基底的表面, 导致基底上的活性碳物种浓度很低, 极大地限制了石墨烯的生长速度。此外, APCVD中较高的气体分子浓度及剧烈的分子碰撞会造成更加严重的无定形碳污染问题。与之不同的是, LPCVD体系中通常是表面反应限制过程(surface-reaction limited process), 反应腔室内气体分

图 4 气流限域APCVD法制备石墨烯玻璃。(a) 气流限域APCVD法原理图; (b~d) 在石英玻璃上利用气流限域APCVD法(b)和常规APCVD法(c)生长45 min以及气流限域APCVD法(d)生长75 min的石墨烯样品的形貌, 其他生长条件保持一致(150/30/10 sccm Ar/H₂/CH₄, ~1040 °C)。标尺: 2 μm。(e) 将75 min生长的石墨烯样品转移到SiO₂/Si基底上的光学显微图像。标尺: 10 μm。(f) 石墨烯玻璃样品的Raman光谱^[37] (网络版彩图)

Figure 4 Graphene growth on glass via confined-flow APCVD method. (a) A schematic of the confined-flow APCVD. (b, c) SEM images of graphene nucleation on quartz glass after 45 min of growth using the confined-flow CVD (b) and normal APCVD (c) methods. (d) An SEM image of graphene grown on quartz glass using the confined-flow CVD approach with a growth time of 75 min. All the other growth parameters were kept identical (150/30/10 sccm Ar/H₂/CH₄, ~1040 °C), scale bar: 2 μm. (e) An optical microscopy image of a graphene film grown on quartz glass by the confined-flow CVD approach (after being transferred onto a SiO₂/Si substrate). Scale bar: 10 μm. (f) Raman spectrum of the as-grown graphene/glass ^[37] (color online).

子之间的碰撞几率降低, 载气/前驱体的流速, 前驱体的浓度等参数与APCVD中相比会均匀很多, 有助于提高石墨烯薄膜的大面积均匀性以及石墨烯样品的质量。

LPCVD生长体系中, 气体流速快, 常用的CH₄碳源前驱体高温热裂解后无法提供石墨烯生长所需的充足的活性碳物种, 因此, 选择合适的碳源前驱体是基于LPCVD体系制备石墨烯玻璃首先需要考虑的问题。在APCVD体系制备石墨烯玻璃的一系列研究基础上, 如何在LPCVD生长体系中通过引入刻蚀或掺杂工艺来实现高导电石墨烯玻璃的大面积/快速制备是必须思考的问题。

3.2.1 乙醇辅助LPCVD生长法

本课题组利用乙醇作碳源前驱体, 展示了高温LPCVD法在大尺寸、高品质石墨烯玻璃的快速制备上的优势^[38]。在此制备路线中, 碳源前驱体的选择是关键。因为LPCVD体系内气体流速快, 必须采用易裂

解的碳前驱体才能保证充足的活性碳物种供给。乙醇是一种较容易裂解的碳源, 在高于800 °C时即可发生热裂解反应。不同于以往的APCVD生长法, LPCVD体系一方面能够提高反应腔内温度、气流和前驱体浓度的均匀性, 有助于石墨烯生长的均匀性, 另一方面能够提高石墨烯生长的效率, 如图5(a)所示。图5(b)中分别展示了基于甲烷前驱体的APCVD和基于乙醇前驱体的LPCVD体系制备的25-inch石墨烯玻璃的实物图。由此可见, 低压生长过程有助于提升石墨烯玻璃样品的宏观均匀性, 适用于大尺寸石墨烯玻璃的制备工艺。

在石墨烯生长速率上, 图5(c)中给出获得相同石墨烯覆盖度时两种技术路线所需的生长时间对比, 其中, LPCVD生长法~4 min便可实现单层石墨烯的满覆盖, APCVD生长法则需要~80 min的生长时间。基于乙醇前驱体的LPCVD生长法有助于玻璃基底上石墨烯的快速生长, 生长~4 min时即可观察到明显的石墨烯Raman特征峰(图5(d))。此外, 乙醇热裂解产生的-OH自由基对无定形碳具有明显的刻蚀作用, 可有效提高石墨烯的生长质量, 所制备的石墨烯薄膜透过率为~97.2%时, 面电阻低至3.8 kΩ/sq (图5(e))。该研究为大尺寸石墨烯玻璃的快速/可控制备提供了很好的研究思路。

尽管凭借乙醇辅助LPCVD生长法可实现大尺寸石墨烯玻璃的快速制备, 但所制备的石墨烯玻璃样品在相同透过率下的导电性较低, 需要进一步提升石墨烯的质量或通过掺杂的方式提高石墨烯玻璃的导电性, 为此, 本课题组提出了玻璃基底上石墨烯的氮掺杂LPCVD生长法。

3.2.2 氮掺杂LPCVD生长法

提升石墨烯玻璃的透明/导电性特性一直是相关领域重点关注的问题, 高的透过率和导电性是推动其在透明电极、触摸屏、智能调光器件领域应用的关键。在玻璃基底上直接生长的石墨烯通常由于晶畴尺寸小、晶界多等问题而导致样品导电性较差。而氮掺杂工艺可有效调控石墨烯的载流子浓度和迁移率。本课题组基于LPCVD生长体系, 分别利用乙醇和甲胺作碳源和氮源前驱体, 在玻璃基底上直接合成了以石墨氮掺杂为主的石墨烯^[39]。氮掺杂石墨烯在石英玻璃基底表面的生长示意图如图6(a)所示, 表面反应的基元步骤可简单概括为: 乙醇和甲胺前驱体分别热裂解成

图5 乙醇辅助LPCVD法制备石墨烯玻璃。(a) APCVD与LPCVD体系中活性碳物种分布和石墨烯成膜均匀度比较示意图。(b) APCVD (上)和LPCVD (下)体系生长的25-inch石墨烯玻璃实物图对比。LPCVD生长条件: 1000/1000/500 sccm Ar/H₂/ethanol, 1100 °C, 1250 Pa, 10 min; APCVD生长条件: 500/50/15 sccm Ar/H₂/CH₄, 2 h, 1100 °C。(c) 获得相同石墨烯覆盖度时两种技术路线所需的生长时间对比, 生长条件与(b)图相同。(d, e) 生长时间为4、10、20、30和40 min的石墨烯玻璃样品的Raman光谱(d)、透过率及面电阻(e)。其他生长条件: 1000/1000/500 sccm Ar/H₂/ethanol, 1100 °C, 1250 Pa^[38] (网络版彩图)

Figure 5 Graphene growth via ethanol-based LPCVD route. (a) Schematic views showing distributions of active carbon species on growth substrates under APCVD and LPCVD conditions, respectively. (b) Photographs of the 25-inch graphene/glass obtained by methane-based APCVD (upper) and ethanol-based LPCVD (lower) routes. Growth conditions: 1000/1000/500 sccm Ar/H₂/ethanol, 1100 °C, 1250 Pa, 10 min for LPCVD; 500/50/15 sccm Ar/H₂/CH₄, 1100 °C, 2 h for APCVD. (c) A comparison of graphene growth on glass via ethanol-based LPCVD and methane-based APCVD routes toward a full coverage of monolayer graphene as a function of growth time with the same growth conditions as (b). (d, e) Series of Raman spectra (d), transmittance and sheet resistance values (e) of graphene/glass samples grown by the ethanol-precursor-based LPCVD route for growth time of 4, 10, 20, 30, and 40 min, respectively. Other growth conditions: 1000/1000/500 sccm Ar/H₂/ethanol, 1100 °C, 1250 Pa^[38] (color online).

活性碳碎片和氮碎片; 活性碳、氮碎片在玻璃基底表面吸附和脱附; 石墨烯优先在杂质、缺陷处成核; 活性碳和氮碎片优先拼接在畴区边缘处, 畴区间相互拼接形成连续的氮掺杂石墨烯薄膜。

在~1000 °C的生长温度下, 乙醇和甲胺前驱体依靠热裂解产生足够浓度的活性碳、氮物种, 以保证LPCVD体系中氮掺杂石墨烯生长的需要。通过调控掺杂浓度可有效调控石墨烯的载流子浓度, 进而调节石墨烯的电导率, 如图6(b)所示, 与未掺杂的石墨烯玻璃样品相比, 氮掺杂石墨烯玻璃在相同面电阻(~1.1 kΩ)下具有更高的光学透过率(~93% vs. ~77%); 在相同透过率下, 氮掺杂石墨烯玻璃的导电性能则可提升一倍。X射线光电子能谱(XPS) N 1s分峰拟合图谱中(图6(c)), ~401.5 eV位置的特征峰说明了氮原子主要以石墨氮的形式掺杂到石墨烯骨架中, 经计算, 掺杂浓度为~1.7%。面电阻mapping可用来表征样品的导电均匀性, 以及石墨烯局域生长的均匀性。如图6(d)所示, 玻

璃表面直接生长的氮掺杂石墨烯具有良好的均匀性。该研究实现了5-inch石英玻璃基底表面氮掺杂石墨烯的直接可控生长, 为高导电石墨烯玻璃的制备提供了新的研究思路和策略。

4 石墨烯在普通玻璃基底表面的直接生长

开展石墨烯玻璃有关研究的初衷是为了将玻璃作为一种完美的载体, 将石墨烯成功引入到工业生产及日常生活的方方面面。如前文所述, 高温环境有利于玻璃基底上石墨烯生长质量的提升, 但对于日常生活中最常用的钠钙玻璃(软化点为~600 °C), 1000 °C的生长温度会导致其外观和性质发生不可逆的变化。因此, 实现石墨烯的低温、直接、可控生长, 对于拓展石墨烯玻璃在日常生活中的应用十分必要。

等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术是实现石墨烯低温生长的常用手段^[40-43]。PECVD生长体系

图 6 氮掺杂LPCVD法制备高导电石墨烯玻璃. (a) 氮掺杂石墨烯在玻璃基底上的生长过程示意图, 分别利用乙醇和甲胺作碳、氮源前驱体. (b) 氮掺杂石墨烯玻璃(左, 6 cm×10 cm, 生长条件: 200/700/550/150 sccm Ar/H₂/乙醇/甲胺, 470 Pa, 1040 °C, 8.25 h)与未掺杂石墨烯玻璃(右, 6 cm×10 cm, 生长条件: 200/700/550 sccm Ar/H₂/乙醇, 470 Pa, 1040 °C, 8.25 h)实物图. (c) 氮掺杂石墨烯玻璃的XPS N 1s谱. (d) 氮掺杂石墨烯玻璃的面电阻分布统计(插图面电阻mapping)^[39] (网络版彩图)

Figure 6 LPCVD growth of highly conductive N-doped graphene on quartz glass. (a) Schematic diagram of the growth route by using methylamine and ethanol as precursors. (b) Photograph of the N-doped graphene/glass (left, 6 cm×10 cm) and pristine graphene/glass (right, 6 cm×10 cm) achieved by the LPCVD method. Growth conditions: 200/700/550/150 sccm Ar/H₂/ethanol/methylamine; 200/700/550 sccm Ar/H₂/ethanol, both under 470 Pa and at 1040 °C for 8.25 h. (c) Corresponding N 1s core-level XPS spectra of the two samples. (d) Narrow distribution of the sheet resistance of the as-grown N-doped sample in (b). The inset shows the sheet resistance mapping image^[39] (color online).

中, 高能等离子体提供的活性粒子可辅助碳源裂解, 有效降低石墨烯生长所需的温度. 但由于生长温度较低, 所制备的石墨烯通常不具有热力学稳定结构, 且缺陷较多, 结晶质量较差. 此外, 低温制备过程中会产生大量的无定形碳, 严重影响石墨烯的品质, 导致石墨烯玻璃的面电阻较高, 透过率较低. 因此, 如何优化石墨烯玻璃的低温制备工艺, 来获得高品质石墨烯玻璃, 逐渐成为制约该领域发展的瓶颈问题.

4.1 垂直取向石墨烯的PECVD生长法

PECVD生长体系中, 石墨烯在玻璃基底表面的生长过程如图7(a)所示, 在生长的初始阶段, CH₄前驱体在高能等离子体的作用下裂解成活性碳物种, 并在玻璃基底表面进行快速的碳化反应, 形成一层水平的碳缓冲层(buffer layer). 强烈的离子轰击作用以及碳缓冲层与基底间的晶格失配会导致碳缓冲层内产生缺陷和内应力, 促使部分缓冲层的边缘和结构缺陷处向上弯曲, 最终呈现垂直取向生长的趋势^[44,45], 我们称之为垂直取向石墨烯(VG). 本课题组基于PECVD生长体系, 在550 °C生长温度下, 实现了6-inch钠钙玻璃基底上VG薄膜的低温直接生长, 所制备的VG/玻璃实物图及VG纳米片的形貌分别如图7(b, c)所示. 生长时间由8 min增加到15 min, 石墨烯Raman光谱2D峰与G峰的强度比从0.11增加到0.74, 表明石墨烯玻璃样品的结晶质量随生长时间的增加而提升(图7(d)). 不同生长时间所制备的VG/玻璃样品的面电阻及对应的可见光透过率如图7(e)所示. 如前文所述, 与高温制备路线相比, PECVD法低温制备的石墨烯玻璃通常质量较差, 在82.9%透过率下的面电阻高达10.9 kΩ/sq, 所用生长时间为~6 min.

本研究基于PECVD生长体系, 在550 °C的生长条件下, 实现了钠钙玻璃基底上石墨烯的低温/直接生长. 对于拓展石墨烯在低软化点玻璃基底上的可制备具有重要的指导意义. 但低温制备过程中产生的大量的无定形碳会严重影响石墨烯的品质, 导致石墨烯玻璃的面电阻较高, 透过率较低. 因此, 如何优化石墨烯玻璃的低温制备工艺, 来获得高品质石墨烯玻璃, 是需要我们持续思考的问题.

4.2 乙醇辅助垂直取向石墨烯的PECVD生长法

PECVD法制备石墨烯玻璃的工艺中, 前驱体的选择是关键. 常用的气态CH₄前驱体可控性好, 有利于调控石墨烯的生长过程. 但CH₄的含碳量较低, 石墨烯生长过程需要相对较长的反应时间(~10 min). 而且, 低温制备过程中产生的无定形碳无法避免, 会严重影响石墨烯的品质. 因此, 通过寻找更加合适的碳源前驱体, 来实现高导电石墨烯玻璃的低温、快速、可控制备, 是优化石墨烯玻璃PECVD法低温制备工艺的关键.

本课题组首次提出了基于乙醇前驱体的刻蚀辅助

图 7 钠钙玻璃基底上VG的PECVD生长法. (a) 钠钙玻璃基底上VG的生长过程示意图. (b) VG/玻璃实物图(10 cm×10 cm). 生长条件: 40 sccm CH₄, 580℃, 8 min. (c) VG纳米片的表面形貌. 生长条件: 40 sccm CH₄, 580℃, 10 min. (d, e) 不同生长时间(2、4、6、8、10和15 min)制备的VG/玻璃的Raman光谱(d)、面电阻及对应的可见光透过率(e). (e)插图显示生长8 min的VG/玻璃样品(2 cm×2 cm)的面电阻mapping^[45] (网络版彩图)

Figure 7 Vertically-oriented graphene (VG) growth on soda-lime glass via PECVD route. (a) A schematic for the direct growth of VG on glass substrates. (b) Photograph of the as-grown VG/glass (10 cm×10 cm). Growth conditions: 40 sccm CH₄, 580℃, 8 min. (c) Morphology of the VG-nanosheets grown on the glass (40 sccm CH₄, 580℃, 10 min). (d, e) Raman spectra characterizations (d), corresponding sheet resistances and UV-Vis transmittance spectra (e) at 550 nm for the VG-nanosheets on glass at growth times of 2, 4, 6, 8, 10, and 15 min, respectively. The inset in (e) shows the sheet resistance mapping of a VG/glass sample (2 cm×2 cm) at growth time of 8 min^[45] (color online).

生长机制, 发展了高导电VG/玻璃的PECVD制备路线^[46]. 在钠钙玻璃基底上, 乙醇前驱体的裂解及VG低温生长过程的基元步骤(图8(a))为: 乙醇在高等等离子体作用下, 被快速、高效地裂解(步骤1); 活性碳物种被迅速吸附在钠钙玻璃基底表面, 形成水平的碳缓冲层; 经过三维(3D)石墨烯成核、带电粒子扩散和迁移过程, 最终形成VG纳米片(步骤2); 乙醇裂解产生刻蚀剂, 如O、H₂、H₂O等, 对无定形碳具有良好的刻蚀作用, 可有效提高石墨烯的质量(步骤3, 4). 基于该体系不同生长时间所制备的VG/玻璃样品(6 cm×10 cm)的实物图如图8(b)所示. 玻璃基底表面石墨烯的形貌随生长时间的演变过程如图8(c)所示. 在生长的初始阶段(~1 min), 基底表面形成一层大面积均匀的碳缓冲层, 紧接着, 在碳缓冲层的表面出现了少量的VG纳米片结构(~1.5 min). 当生长时间增长到~2 min时, 基底表面可明显观察到满层覆盖的VG纳米片结构. 随着生长时间的继续增长, VG纳米片的密度和尺寸逐渐增大.

该制备路线中, 生长时间为~2 min时, 样品的Raman光谱中便可观察到明显的石墨烯2D特征峰(图8(d)). 而传统的基于CH₄前驱体的PECVD工艺路线中, 通常需要8 min以上的生长时间, 才可观察到明显的石墨烯的2D特征峰(图7(d)). 研究表明, 乙醇前驱体有助于碳缓冲层的快速形成, 以及后续石墨烯的垂直取向生长. 随生长时间的增加(从1.5~10 min), 石墨烯Raman光谱2D峰与G峰的强度比由~0.33增长到~0.67. 其中, 生长时间为8 min的石墨烯玻璃样品的Raman特征峰比值 I_{2D}/I_G 达到~0.57, 高于传统甲烷前驱体基PECVD路线在相同生长时间所制备的石墨烯样品($I_{2D}/I_G \sim 0.11$)^[45], 表明该方法所制备的石墨烯具有更好的结晶质量. 不同生长时间下所制备的VG/玻璃样品的面电阻及对应的可见光透过率如图8(e)所示. 与传统的基于CH₄前驱体的PECVD路线相比, 该路线制备的石墨烯玻璃在相同透过率下的导电性能可提升一倍. 此外, VG独特的3D结构有助于提升石墨烯玻璃表面的疏水性能, 疏水角最高可达140° (图8(f)).

图 8 钠钙玻璃基底上VG的乙醇辅助PECVD生长法. (a) 乙醇前驱体裂解及VG生长过程示意图; (b) 不同生长时间(2、10和20 min)下制备的VG/玻璃样品(6 cm×10 cm)的实物图. 生长条件: 80 sccm乙醇, 650℃. (c) 不同生长时间下, 钠钙玻璃基底上VG的形貌演变过程. (d~f) 不同生长时间下制备的VG/玻璃样品的Raman光谱(d)、透过率及面电阻(e)和疏水性能(f) [46] (网络版彩图)

Figure 8 Direct growth of VG on soda-lime glass via the ethanol-precursor-based PECVD method. (a) Schematic for precursor decomposition and subsequent growth of VG. (b) Photographs of VG/glass samples (6 cm×10 cm) with growth time of 2, 10, 20 min, respectively. Growth conditions: 80 sccm ethanol, 650 °C. (c) Growth-time-dependent morphology evolution of VG. (d~f) Series of Raman spectra (d), sheet resistance, transmittance (e) and hydrophobic characteristics (f) results of VG/glass with different growth time [46] (color online).

4.3 水平取向石墨烯的PECVD生长法

在PECVD生长体系中, 外加电场是诱导石墨烯在基底表面生长取向的关键因素(图9(a, b)). 为调控石墨烯在玻璃基底表面的生长取向, 本课题组发展了一种法拉第笼辅助式PECVD生长方法[47]. 理论模拟结果表明, 将玻璃基底放置于由泡沫铜制成的法拉第笼内, 可将基底附近的电场强度由6000 V/m降至0.1 V/m以下(图9(c, d)). 此外, 法拉第笼的引入可有效避免强离子轰击效应, 降低样品表面的电荷积累、碳物种吸附积累, 以及对已生成石墨烯的损伤, 有助于促进石墨烯的水平取向生长和质量的提升. 样品表面的形貌表征(原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM))如图10(e~h)所示, 法拉第笼引入后, 石墨烯在玻璃基底表

面沿水平取向生长, 呈现出与常规PECVD体系下完全不同的生长模式, 所制备石墨烯薄膜的表面粗糙度仅有0.4 nm. 此外, 相比于传统的PECVD制备路线, 法拉第笼辅助生长的水平取向石墨烯, 在相同透过率下, 具有更低的面电阻(~76.5%, 3.7 kΩ/sq vs. ~76.9%, 7.3 kΩ/sq), 展现出在透明导电领域中良好的应用潜力.

4.4 熔融床APCVD生长法

以钠钙玻璃为代表的普通玻璃的软化点为600~700℃, 显然无法耐受前文所述APCVD生长体系中1000℃以上的高温环境. 那么, 在软化的玻璃基底表面能否实现石墨烯的生长呢? 这是石墨烯玻璃发展历程中必须思考的问题. 事实上, 类似的尝试在熔融态

图 9 钠钙玻璃基底上水平取向石墨烯的法拉第笼辅助PECVD生长法. (a, b) 无法拉第笼(a)和法拉第笼(b)辅助的PECVD生长机制对比示意图. (c, d) 无法拉第笼(c)和法拉第笼(d)辅助的PECVD体系中基底附近的电场分布的2D模拟图. (e, f) 无法拉第笼辅助PECVD法生长的VG的AFM形貌图和TEM截面图(生长条件: 40 sccm CH_4 , 580 °C, 60 min). (g, h) 法拉第笼辅助PECVD法生长的水平取向石墨烯的AFM形貌图和TEM截面图(生长条件: 40 sccm CH_4 , 580 °C, 10 min)^[47] (网络版彩图)

Figure 9 Horizontally-oriented graphene growth on glass via faraday-cage-assisted PECVD growth routes. (a, b) Schematics and mechanisms for the conventional (a) and faraday-cage-assisted (b) PECVD growth routes. (c, d) 2D simulated distributions of the electric field in PECVD without (c) and with (d) faraday cage. (e, f) AFM and TEM images of VG grown without faraday-cage-assisted PECVD growth routes (growth conditions: 40 sccm CH_4 , 580 °C, 60 min). (g, h) AFM and TEM images of horizontally-oriented graphene grown with faraday-cage-assisted PECVD growth routes (growth conditions: 40 sccm CH_4 , 580 °C, 10 min) ^[47] (color online).

金属铜表面已经取得了成功. 2015年, 本课题组^[48]报道了有关石墨烯在熔融态玻璃表面生长的研究, 并将其称为“熔融床APCVD生长法”. 该研究中, 考虑到石墨坍塌对玻璃的不浸润性及其在高温下的化学稳定性, 选择用石墨坍塌作为支撑熔融态玻璃的耐高温容器. 熔融床APCVD法制备石墨烯玻璃的原理如图10(a)所示, 包括石墨烯成核、快速生长、拼接生长三个阶段. 所制备的直径为5 cm的石墨烯玻璃样品的实物图如图10(b)所示. 生长石墨烯后, 钠钙玻璃的透光度几乎保持不变.

该研究中发现, 石墨烯成核过程很快, 当生长时间为~30 min时便可形成密度较大的圆形石墨烯小核(图10(c)). 石墨烯成核及生长过程与玻璃表面的熔融态结构密不可分. 在熔融态玻璃表面, 不存在易于成核的高活性位点, 故当活性碳物种浓度跨过临界值时, 会形成

均匀分布的成核中心. 当生长时间达到~1 h时, 会形成尺寸为~1 μm 的均匀石墨烯畴区. 随着生长时间的逐渐延长, 均匀分布的石墨烯畴区逐渐长大、拼接, 最后形成完整的石墨烯薄膜, 该过程如图10(c~f)所示.

熔融态的玻璃表面会促进活性碳物种的表面扩散, 因此石墨烯的生长速度较快. 此外, 钠钙玻璃的溶碳量很低, 石墨烯在熔融态玻璃表面的生长主要是表面自限制生长模式, 有利于形成单层石墨烯薄膜. 进一步的Raman (图10(g))、AFM (图10(h))及TEM等表征(图10(i, j)), 证实了所制备石墨烯的单层特性及较高的晶体质量.

5 石墨烯玻璃应用探索

新材料价值的体现关键在于应用. 石墨烯玻璃作

图 10 钠钙玻璃基底上石墨烯的熔融床APCVD生长法。(a) 石墨烯在熔融态玻璃表面的生长过程示意图; (b) 熔融法制备的石墨烯玻璃的实物照片; (c~f) 石墨烯成核生长的表面形貌演变过程(生长条件分别为: 150/20/8 sccm Ar/H₂/CH₄, 970 °C, 1 h; 150/15/5 sccm Ar/H₂/CH₄, 1000 °C, 2 h; 150/15/6 sccm Ar/H₂/CH₄, 1020 °C, 2 h; 150/15/15 sccm Ar/H₂/CH₄, 1020 °C, 4 h. 标尺: 5 μm). (g~j) 所制备石墨烯玻璃样品的Raman光谱(g)、AFM (h)、TEM (i)、HRTEM (j)表征结果. (h~j) 标尺分别为200、500和10 nm^[48] (网络版彩图)

Figure 10 Growth of graphene on a molten soda-lime glass surface via APCVD. (a) Schematic of graphene growth on molten glass. (b) A photograph of as-grown graphene/glass plate. (c~f) SEM images showing the morphology evolution of as-grown graphene on molten glass from individual disks to a continuous film (Corresponding conditions from left to right: 150/20/8 sccm Ar/H₂/CH₄, 970 °C, 1 h; 150/15/5 sccm Ar/H₂/CH₄, 1000 °C, 2 h; 150/15/6 sccm Ar/H₂/CH₄, 1020 °C, 2 h; 150/15/15 sccm Ar/H₂/CH₄, 1020 °C, 4 h. Scale bars: 5 μm). (g~j) The Raman spectra (g), AFM (h), TEM (i) and HRTEM (j) characterization results for as-grown graphene, the scale bars of (h~j) are 200, 500 and 10 nm, respectively^[48] (color online).

为一种新型复合材料, 兼具透明、导电、导热、疏水以及生物相容等优异的特性, 具有广阔的应用前景. 本课题组经过多年的努力, 发展了石墨烯玻璃在智能窗、触摸屏、透明加热元件和细胞培养皿等领域的应用, 本部分将对其进行分类综述.

5.1 石墨烯玻璃在智能窗及触摸屏中的应用

石墨烯玻璃作为一种新型透明导电材料, 可作为透明电极应用于液晶调光智能窗及触摸屏等领域中. 图11(a~e)为本课题组^[38]开发的基于石墨烯玻璃的液晶调光智能窗. 器件工作原理如示意 图11(a)所示, 开态时, 聚合物分散液晶(PDLC)沿电场方向排布, 入射光可无阻碍通过, 器件呈现透明状态; 关态时, PDLC无规则排布, 入射光被散射, 器件呈现不透明状态. 器件

开、关态实物图如图11(b)所示. 器件性能测试结果表明, 石墨烯玻璃基液晶调光器件具有良好的对比度、响应速度以及稳定性(图11(c~e)). 商用液晶调光智能窗中通常要求透明导电膜的透光率应不小于70%, 且透光均匀. 目前成品液晶调光智能窗器件中的透明导电膜材料为氧化铟锡(indium tin oxide, ITO), 透过率通常为78%~82%, 面电阻为70~120 Ω/sq. 与ITO相比, 石墨烯玻璃透过率高达85%~90%, 且高温下稳定性较好, 可有效避免热氧老化问题. 但石墨烯玻璃的面电阻相对较高(~1000 Ω/sq), 工作状态所需的驱动电压相对较大, 且大面积均匀性有待提升. 图11(f~h)展示了本课题组^[49]发展的基于石墨烯玻璃的电阻式触摸屏的应用实例, 以石墨烯玻璃作导电基板制备的电阻式触摸屏具有良好的响应性能和书写体验.

图 11 石墨烯玻璃在液晶调光智能窗及触摸屏中的应用. (a) 石墨烯玻璃基液晶调光器件工作原理图; (b) 35 V驱动电压下, 25-inch石墨烯玻璃基液晶智能窗(下)、关态(上)实物照片; (c) 与ITO基调光器件光学性能的比较; (d) 器件开关态透光率变化; (e) 器件循环性能测试; (f-h) 石墨烯玻璃基触摸屏结构(f)、线性响应(g)及实物图(h) [38,49] (网络版彩图)

Figure 11 Applications of graphene/glass in switchable window and touch screen. (a) Schematic of the graphene/glass-based switchable window; (b) photographs of the 25-inch graphene/glass-based switchable window in the off state and on state, under driven voltage of 35 V; (c) comparison of the transmittances of the graphene/glass-based and ITO/glass-based switchable windows as a function of the applied voltage; (d) transmittances in the off-state and on-state of the graphene/glass-based switchable window; (e) results of the cycling test of the switchable window under a periodic voltage; (f-h) schematic (f), linear response (g) and photograph (h) of graphene/glass-based touch screen [38,49] (color online).

5.2 石墨烯玻璃在热管理中的应用

石墨烯玻璃自身具有一定的电阻, 根据焦耳定律 $Q=U^2/R$, 施加电压会产生相应的焦耳热效应. 因此, 石墨烯玻璃可作为一种理想的透明电热材料. 在石墨烯玻璃的表面涂覆一层可逆的热敏材料, 利用石墨烯玻璃的电热性能, 可构筑石墨烯玻璃基热致变色智能窗, 如图12(a, b)所示 [28]. 利用类似的原理, 本课题组还展示了一种新型防雾视窗(图12(c)). 石墨烯基电加热除雾窗兼具了优异的表面疏水性和电加热功能, 具有广阔的应用前景. 目前, 商用透明电加热材料通常为ITO、铜网、银线等, 石墨烯玻璃与之相比, 具有更高

的电热转换效率、热稳定性以及耐久性, 但成本相对较高, 大尺寸批量化制备工艺有待提升.

石墨烯超高的热导率, 促使其具有良好的热传递效果. 本课题组的相关研究表明, 在蓝宝石玻璃基底上生长VG薄膜, 可有效提高LED器件的散热效率, 从而提高光输出功率, 如图12(d)所示 [50]. 此外, 石墨烯玻璃还可用于光热转化装置. 利用VG薄膜独特的3D结构, 可将太阳光捕获到纳米片内部, 经多次内反射过程, 增加光的吸收率, 快速有效地将太阳能转化为热能(图12(e, f)) [45]. 相关结果展现出石墨烯玻璃在光热转换领域良好的应用前景.

图 12 石墨烯玻璃在热管理中的应用. (a) 石墨烯玻璃基透明电加热器件的结构图. (b) 石墨烯玻璃(4 cm×6 cm; $T_{550}=85.7\%$)基热致变色器件实物图及循环性能测试(驱动电压20 V). (c) 石墨烯玻璃基电加热除雾器件实物图及其工作时的可见光吸收光谱变化情况. (d) VG纳米片促进LED器件散热示意图. (e) VG/玻璃基光热器件工作原理图. (f) VG/玻璃基光热器件在模拟太阳光源照射下的加热温度随时间的变化情况^[28,45,50] (网络版彩图)

Figure 12 Applications of graphene/glass in thermal management. (a) Structural schematic of graphene/glass based transparent heater. (b) Photograph and cycling performance of graphene/glass (4 cm×6 cm; $T_{550}=85.7\%$) based thermochromic display, under input voltage of 20 V. (c) Photograph and absorption spectrum of visible light of graphene/glass based electric heating defogging device. (d) Schematic illustration of heat-dissipation enhancement of LED device via VG nanosheets. (e) Schematic illustrations of VG/glass based photothermal devices. (f) Temperature versus time curves of VG/glass based photothermal devices under the irradiation of simulated solar source^[28,45,50] (color online).

5.3 石墨烯玻璃在生物领域的应用

利用石墨烯良好的生物相容性, 本课题组^[48]将石墨烯玻璃用于细胞培养及高灵敏生物传感器中. 图13(a~c)展示了石墨烯玻璃在细胞培养中的应用实例. 测试结果显示, 与普通玻璃培养皿相比, 石墨烯玻璃基培养皿内的细胞增殖速率更快. 图13(d~f)展示了石墨烯玻璃基生物传感器的基本结构及传感性能^[38]. 通过化学修饰的方法将抗原结合到石墨烯玻璃表面, 再将其置于光学棱镜上, 构成如图13(d)所示的传感器结构. 利用全反射条件下石墨烯对偏振光吸收特性的变化, 实现对抗原-抗体特异性结合行为的实时监测.

6 总结与展望

本文系统地综述了本课题组在石墨烯玻璃的制备及应用领域所展开的一系列研究工作. 从石墨烯玻璃

制备面临的主要挑战出发, 详细阐述了玻璃基底上石墨烯直接生长中面临的五个主要挑战: 催化活性差、迁移势垒高、生长速度慢、畴区尺寸小、晶体质量差. 针对不同种类的玻璃基底以及实际应用的需要, 发展了基于APCVD、LPCVD及PECVD的多种石墨烯玻璃制备路线. 所制备的石墨烯玻璃具有透明导电、导热、生物相容及表面疏水等特点. 通过发展基于石墨烯玻璃的智能窗、触摸屏、电热防雾视窗、细胞培养皿等应用实例, 展示了石墨烯玻璃在能源、环境、生物等诸多领域广阔的应用前景.

石墨烯玻璃展现出的优异性能与应用价值值得我们深入研究. 目前, 无论在科学还是技术上依然还有很多问题有待解决, 如进一步降低生长温度、缩短生长时间、提高样品质量. 在此基础上, 探究如何实现石墨烯玻璃的规模化制备, 并发掘石墨烯玻璃的杀手铜级应用, 这些问题对于我们科研工作者来说, 既是机遇也是挑战.

图 13 石墨烯玻璃在生物领域的应用. (a~c) 石墨烯玻璃基细胞培养皿; (d~f) 石墨烯玻璃基生物传感器^[38,48] (网络版彩图)
Figure 13 Applications of graphene/glass in biological field. (a~c) Graphene/glass-based cell-culture dish; (d~f) graphene/glass-based biosensor^[38,48] (color online).

参考文献

- 1 Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. *Science*, 2008, 321: 385–388
- 2 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 3 Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, Peres NMR, Geim AK. *Science*, 2008, 320: 1308
- 4 Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari AC. *Nat Photon*, 2010, 4: 611–622
- 5 Lin L, Deng B, Sun J, Peng H, Liu Z. *Chem Rev*, 2018, 118: 9281–9343
- 6 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, Dubonos SV, Firsov AA. *Nature*, 2005, 438: 197–200
- 7 Rhodes D, Chae SH, Ribeiro-Palau R, Hone J. *Nat Mater*, 2019, 18: 541–549
- 8 Bediako DK, Rezaee M, Yoo H, Larson DT, Zhao SYF, Taniguchi T, Watanabe K, Brower-Thomas TL, Kaxiras E, Kim P. *Nature*, 2018, 558: 425–429
- 9 Huang P, Riccardi E, Messelot S, Graef H, Valmorra F, Tignon J, Taniguchi T, Watanabe K, Dhillon S, Plaças B, Ferreira R, Mangeney J. *Nat Commun*, 2020, 11: 863
- 10 Gabor NM, Song JCW, Ma Q, Nair NL, Taychatanapat T, Watanabe K, Taniguchi T, Levitov LS, Jarillo-Herrero P. *Science*, 2011, 334: 648–652
- 11 Zhang Z, Lin P, Liao Q, Kang Z, Si H, Zhang Y. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806411
- 12 Akinwande D, Huyghebaert C, Wang CH, Serna MI, Goossens S, Li LJ, Wong HSP, Koppens FHL. *Nature*, 2019, 573: 507–518
- 13 Ameri SK, Ho R, Jang H, Tao L, Wang Y, Wang L, Schnyer DM, Akinwande D, Lu N. *ACS Nano*, 2017, 11: 7634–7641
- 14 Lv W, Li Z, Deng Y, Yang QH, Kang F. *Energy Storage Mater*, 2016, 2: 107–138
- 15 Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. *Nature*, 2012, 490: 192–200
- 16 Llordés A, Garcia G, Gazquez J, Milliron DJ. *Nature*, 2013, 500: 323–326
- 17 Li X, Zhang G, Bai X, Sun X, Wang X, Wang E, Dai H. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 538–542
- 18 Paton KR, Varrla E, Backes C, Smith RJ, Khan U, O'Neill A, Boland C, Lotya M, Istrate OM, King P, Higgins T, Barwich S, May P, Puczkarski P, Ahmed I, Moebius M, Pettersson H, Long E, Coelho J, O'Brien SE, McGuire EK, Sanchez BM, Duesberg GS, McEvoy N, Pennycook TJ, Downing C, Crossley A, Nicolosi V, Coleman JN. *Nat Mater*, 2014, 13: 624–630
- 19 Suk JW, Lee WH, Lee J, Chou H, Piner RD, Hao Y, Akinwande D, Ruoff RS. *Nano Lett*, 2013, 13: 1462–1467
- 20 Pirkle A, Chan J, Venugopal A, Hinojos D, Magnuson CW, McDonnell S, Colombo L, Vogel EM, Ruoff RS, Wallace RM. *Appl Phys Lett*, 2011,

99: 122108

- 21 Lin YC, Jin C, Lee JC, Jen SF, Suenaga K, Chiu PW. *ACS Nano*, 2011, 5: 2362–2368
- 22 Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park JS, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Ri Kim H, Song YI, Kim YJ, Kim KS, Özyilmaz B, Ahn JH, Hong BH, Iijima S. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 574–578
- 23 Gao L, Ren W, Xu H, Jin L, Wang Z, Ma T, Ma LP, Zhang Z, Fu Q, Peng LM, Bao X, Cheng HM. *Nat Commun*, 2012, 3: 699
- 24 Sun Z, Yan Z, Yao J, Beitler E, Zhu Y, Tour JM. *Nature*, 2010, 468: 549–552
- 25 Hao Y, Bharathi MS, Wang L, Liu Y, Chen H, Nie S, Wang X, Chou H, Tan C, Fallahazad B, Ramanarayan H, Magnuson CW, Tutuc E, Yakobson BI, McCarty KF, Zhang YW, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff RS. *Science*, 2013, 342: 720–723
- 26 Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus MS, Kong J. *Nano Lett*, 2009, 9: 30–35
- 27 Shan J, Wang S, Zhou F, Cui L, Zhang Y, Liu Z. *Nano Lett*, 2020, 20: 5097–5105
- 28 Sun J, Chen Y, Priydarshi MK, Chen Z, Bachmatiuk A, Zou Z, Chen Z, Song X, Gao Y, Rummeli MH, Zhang Y, Liu Z. *Nano Lett*, 2015, 15: 5846–5854
- 29 Chen J, Wen Y, Guo Y, Wu B, Huang L, Xue Y, Geng D, Wang D, Yu G, Liu Y. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17548–17551
- 30 Sun J, Lindvall N, Cole MT, Wang T, Booth TJ, Bøggild P, Teo KBK, Liu J, Yurgens A. *J Appl Phys*, 2012, 111: 044103
- 31 Xu SC, Man BY, Jiang SZ, Chen CS, Yang C, Liu M, Gao XG, Sun ZC, Zhang C. *CrystEngComm*, 2013, 15: 1840–1844
- 32 Zhang L, Shi Z, Wang Y, Yang R, Shi D, Zhang G. *Nano Res*, 2011, 4: 315–321
- 33 Yazyev OV, Pasquarello A. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 156102
- 34 Chen Z, Qi Y, Chen X, Zhang Y, Liu Z. *Adv Mater*, 2019, 31: 1803639
- 35 Köhler C, Hajnal Z, Deák P, Frauenheim T, Suhai S. *Phys Rev B*, 2001, 64: 085333
- 36 Xie H, Cui K, Cui L, Liu B, Yu Y, Tan C, Zhang Y, Zhang Y, Liu Z. *Small*, 2020, 16: 1905485
- 37 Chen Z, Guan B, Chen X, Zeng Q, Lin L, Wang R, Priydarshi MK, Sun J, Zhang Z, Wei T, Li J, Zhang Y, Zhang Y, Liu Z. *Nano Res*, 2016, 9: 3048–3055
- 38 Chen XD, Chen Z, Jiang WS, Zhang C, Sun J, Wang H, Xin W, Lin L, Priydarshi MK, Yang H, Liu ZB, Tian JG, Zhang Y, Zhang Y, Liu Z. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603428
- 39 Cui L, Chen X, Liu B, Chen K, Chen Z, Qi Y, Xie H, Zhou F, Rummeli MH, Zhang Y, Liu Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 32622–32630
- 40 Lee BJ, Lee TW, Park S, Yu HY, Lee JO, Lim SH, Jeong GH. *Mater Lett*, 2011, 65: 1127–1130
- 41 Kim Y, Song W, Lee SY, Jeon C, Jung W, Kim M, Park CY. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 263106
- 42 Wei D, Lu Y, Han C, Niu T, Chen W, Wee ATS. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 14121–14126
- 43 Wei D, Peng L, Li M, Mao H, Niu T, Han C, Chen W, Wee ATS. *ACS Nano*, 2015, 9: 164–171
- 44 Malesevic A, Vitchev R, Schouteden K, Volodin A, Zhang L, Van Tendeloo G, Vanhulsel A, Van Haesendonck C. *Nanotechnology*, 2008, 19: 305604
- 45 Ci H, Ren H, Qi Y, Chen X, Chen Z, Zhang J, Zhang Y, Liu Z. *Nano Res*, 2018, 11: 3106–3115
- 46 Shan J, Cui L, Zhou F, Wang R, Cui K, Zhang Y, Liu Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 11972–11978
- 47 Qi Y, Deng B, Guo X, Chen S, Gao J, Li T, Dou Z, Ci H, Sun J, Chen Z, Wang R, Cui L, Chen X, Chen K, Wang H, Wang S, Gao P, Rummeli MH, Peng H, Zhang Y, Liu Z. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704839
- 48 Chen Y, Sun J, Gao J, Du F, Han Q, Nie Y, Chen Z, Bachmatiuk A, Priydarshi MK, Ma D, Song X, Wu X, Xiong C, Rummeli MH, Ding F, Zhang Y, Liu Z. *Adv Mater*, 2015, 27: 7839–7846
- 49 Sun J, Chen Z, Yuan L, Chen Y, Ning J, Liu S, Ma D, Song X, Priydarshi MK, Bachmatiuk A, Rummeli MH, Ma T, Zhi L, Huang L, Zhang Y, Liu Z. *ACS Nano*, 2016, 10: 11136–11144
- 50 Ci H, Chang H, Wang R, Wei T, Wang Y, Chen Z, Sun Y, Dou Z, Liu Z, Li J, Gao P, Liu Z. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901624

Preparation and application of graphene glass

Junjie Shan^{1,2}, Lingzhi Cui¹, Fan Zhou³, Yanfeng Zhang^{1,2,4*}, Zhongfan Liu^{1,2*}

¹ Center for Nanochemistry, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

² Beijing Graphene Institute, Beijing 100095, China;

³ Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100871, China;

⁴ Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding authors (email: yanfengzhang@pku.edu.cn; zfliu@pku.edu.cn)

Abstract: Numerous excellent characteristics of graphene endow it an irreplaceable role in modern science and technology. The controllable preparation and application exploration of high-quality graphene are the key to the industrialization of graphene. In the premise that no breakthrough can be made in the nondestructive transfer technique, the directly controllable growth of high-quality graphene on the surface of functional insulating substrate provides a new idea and direction for the industrialized application of graphene in the future. The direct growth of graphene on glass substrate can integrate the excellent characteristics of graphene and the wide applications of glass, which is of significant research value in both basic science and practical applications. The concept of “super graphene glass” was first proposed by Liu’s group of Peking University, and through years of efforts, a series of significant advances have been achieved in the preparation and application of graphene/glass. The technical challenge for the direct growth of graphene on glass substrate, the growth mechanism and basic physical properties of graphene on different glass substrates are reviewed, and the latest research advances in application of graphene/glass are summarized. Finally, the development directions of graphene/glass in the future are prospected.

Keywords: graphene, glass, chemical vapor deposition, plasma enhanced, intelligent window

doi: [10.1360/SSC-2020-0130](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0130)