

平面微型超级电容器石墨烯电极制备与表征

张光宇, 尹 雁, 赵鹏飞, 刘琳婧, 李 闯,
吕胤霖, 陈玉娟, 朱大福, 杨昕瑞
(哈尔滨理工大学 应用科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要: 为了研究化学气相沉积法(CVD)制备石墨烯电极性能,通过对CVD工艺参数的改进,成功地制备出了符合全固态平面微型超级电容器离子传输机制所需要的石墨烯薄膜电极。对比相同生长时间,不同甲烷浓度的石墨烯薄膜的性能;对比相同甲烷浓度,不同生长时间的石墨烯薄膜性能。结果表明,温度 $1\,000^{\circ}\text{C}$ 、甲烷流量 35 sccm 、氢气流量 10 sccm 、生长时间 60 min 时,制备出的石墨烯薄膜质量和性能最好。此时石墨烯薄膜具有较低的薄膜方阻($60.28\text{ }\Omega/\text{sq} - 155.75\text{ }\Omega/\text{sq}$),厚度为 1.25 nm 。为平面微型超级电容器的进一步研究提供了重要参考。

关键词: 石墨烯; 化学气相沉积; 平面微型超级电容器

DOI: 10.15938/j.jhust.2019.01.022

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1007-2683(2019)01-0132-06

Preparation and Characterization of Graphene Electrode for Planar Micro-Supercapacitor

ZHANG Guang-yu, YIN Yan, ZHAO Peng-fei, LIU Lin-jing, LI Chuang, LÜ Yin-lin,
CHEN Yu-juan, ZHU Da-fu, YANG Xin-rui
(School of Applied Sciences, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Considering the low performance of graphene electrode prepared by chemical vapor deposition (CVD) method, the graphene film electrode required for the ion transport mechanism of the solid planar micro super capacitor was successfully prepared through improved the craft parameter. The properties of graphene films with the same growth time and different methane flow rate were compared, and the performances of graphene films with the same methane flow rate and different growth time were compared. The results show that the graphene films with the best quality and performance when the growth temperature, methane flow rate, hydrogen flow rate and the growth time were $1\,000^{\circ}\text{C}$, 35 sccm , 10 sccm and 60 min , respectively. Moreover, the graphene film has a lower Square resistance of $60.28\text{ }\Omega/\text{sq} - 155.75\text{ }\Omega/\text{sq}$, and the thickness of the film is 1.25 nm . This study provides an important reference for the further research of the planar micro capacitor.

Keywords: graphene; chemical vapor deposition; planar micro-supercapacitor

收稿日期: 2016-12-15

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(F200831); 黑龙江省大学生创新创业训练计划项目(201510214050)。

作者简介: 尹 雁(1991—),女,硕士研究生;

赵鹏飞(1990—),男,硕士研究生。

通信作者: 张光宇(1971—),男,博士,教授, E-mail: guangyuzhang@163.com.

0 引 言

在微型电子器件快速发展的当今,超级电容器无论是在大功率能源转换还是便携式电子器件亦或是微电流供电设备上都得到了很好的应用^[1]。但随着人们对电子产品的追求日益小型化、微型化,传统的超级电容器逐渐显露出其局限性^[2-3],如体积大、存储能量低等。近年来,便携式电子产品和体内电子器件的快速发展^[4-5],促进了世界范围内平面微型超级电容器(planar micro-supercapacitors, PMSCs)的研制^[6-7]。

石墨烯,一种具有高强度、高弹性和高导电性等性质纳米数量级的材料^[8-10],是制备 PMSCs 电极的热点材料之一^[11-14]。随着石墨烯的制备技术和在应用层面的飞速发展,使其在微纳电子器件和储能器件市场上大放异彩,其中石墨烯作为电极的超级电容器更是研究热点^[15-16]。然而,石墨烯在平面微型超级电容器领域若想充分发挥其特性,其前提是制备出高质量的石墨烯薄膜电极。

化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)^[17-19]制备的石墨烯薄膜具有优异的电学、机械性能,采用的碳源一般为 CH_4 、 C_2H_2 等碳化合物,成本低廉。Bhaviripudi 等^[20]研究了常压条件下基于 CVD 法制备石墨烯的方法,发现生长气氛的比例对石墨烯的质量有很大影响。CVD 法可以实现快速制备厚度可控的大面积宏观尺寸的高质量薄膜,所制薄膜可以与现有的半导体制造工艺兼容,对石墨烯基薄膜电极的推广应用和工业化生产起了推动作用。

石墨烯基 PMSCs 的结构设计主要是同心圆型和平面交叉型两种构型^[20-21]。2012 年, Maher 等^[22]研制出同心圆型石墨烯基 PMSCs,功率密度可达到 1.7 Wcm^{-3} 。2013 年, Wu 等^[23]研制出平面交叉型石墨烯基 PMSCs,功率密度高达 495 Wcm^{-3} ,是迄今为止石墨烯基超级电容器功率密度的最大值。平面交叉型 PMSCs 充分利用了石墨烯的二维特征和器件的自身结构,有效地缩短了电解质离子的传输距离^[24-25]。

本文基于 CVD 法,通过改进工艺参数,制备出高质量石墨烯薄膜电极,以期进一步促进 PMSCs 的应用研究。

1 石墨烯电极制备

1.1 石墨烯制备

采用 CVD 方法以铜作为基底制备石墨烯,其过

程主要包括铜箔的预处理、石墨烯恒温生长以及炉体冷却。CVD 法制备石墨烯薄膜缺陷小、表面均匀,但是单层石墨烯不利于层与层之间的离子传输,因此我们设计通过长时间通入大浓度的碳源来增加石墨烯的层数及厚度,从而获得多层的石墨烯薄膜电极。

1.1.1 铜基底预处理

为了在铜箔上生长出无杂质且平整的石墨烯薄膜,将用于石墨烯生长的铜箔(Alfa Aesar 公司,厚度为 0.025 mm ,编号 46365)进行预处理。首先,将铜箔裁剪成 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的正方形,然后依次在丙酮,无水乙醇,去离子水中超声清洗处理(时间为 12 min),并进行烘干。随后,将铜箔进行平整化处理,即用石英管沿着一个方向将置于载玻片上铜箔擀平。

1.1.2 退火处理

对铜箔进行还原气氛退火处理,可以除去在储存过程中表面残留的氧化物、有机物等杂质;另外,经过退火处理的铜箔,表面更加纯净,增强了其催化活性;同时,能使铜金属的表面再结晶,形成原子级别平整台阶,扩大晶粒尺寸,宏观上表面平整,有利于提高石墨烯生长质量。其中,退火处理温度为 1050°C ,时间 20 min ,氢气流速 10 sccm ,压强约为 -0.1 MPa 。

1.1.3 石墨烯的生长

平面微型超级电容器离子传输是利用石墨烯层与层之间水平通道进行传输。而单层石墨烯虽然性能优异,但是为层间水平通道贡献较少,因此,为了大大地缩减离子传输的路径,更有效利用石墨烯的层间空隙,对 CVD 制备石墨烯薄膜的工艺参数进行改进,参数如表 1 所示。

表 1 石墨烯电极制备工艺参数表

Tab. 1 List of graphene electrode preparation parameter

编号	1	2	3	4	5	6
H_2 浓度/sccm	10	10	10	10	10	10
CH_4 浓度/sccm	35	35	50	50	65	65
生长时间/min	30	60	30	60	30	60

1.2 石墨烯的转移

采用 PMMA 辅助转移法对石墨烯进行转移。首先,将 PMMA 溶液(PMMA 质量分数为 5%)旋涂在生长有石墨烯的铜箔表面,转速 1500 r/min ,时间为 60 s ,然后在 180°C 热板上加热 90 s ,烘干固化;随后,将得到的 PMMA/石墨烯/铜箔置于配置的铜刻

蚀液(FeCl_3 溶液)中,完全刻蚀掉铜衬底;将铜刻蚀液吸出并用去离子水清洗石墨烯薄膜,再将 PMMA/Graphene 从去离子水中捞起,室温中静置 30 min;最后,将 PMMA/Graphene/目标衬底置于丙酮溶液中浸泡 10 h 以上,期间更换 3 次丙酮,将大片的 PMMA 溶解于丙酮中,将泡好的 PMMA/Graphene/目标衬底用大量去离子水冲洗,烘干备用。为了解决 PMMA 残胶问题,将已经转移到 SiO_2/Si 上的样品进行退火处理。

2 石墨烯电极表征

2.1 拉曼光谱表征

2.1.1 不同碳源浓度拉曼光谱分析

将所得石墨烯样品(保持 H_2 的流量为 10 sccm 不变,反应时间 30 min,甲烷流量分别为 35 sccm、50 sccm 和 65 sccm)转移至 SiO_2/Si 基底上,进行拉曼测试。

图 1 为石墨烯样品的光学图像。由图可见,甲烷流量为 35 sccm 时,薄膜表面颜色均一,无明显的色差出现,宏观上证明石墨烯生长均匀;当甲烷流量从 50 sccm 上升到 65 sccm,颜色与前两张光学照片颜色明显不同,此时这片区域已经有多层石墨烯生成。

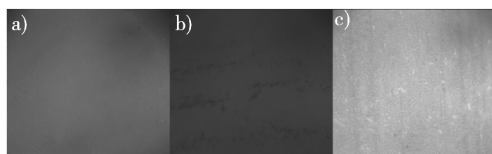
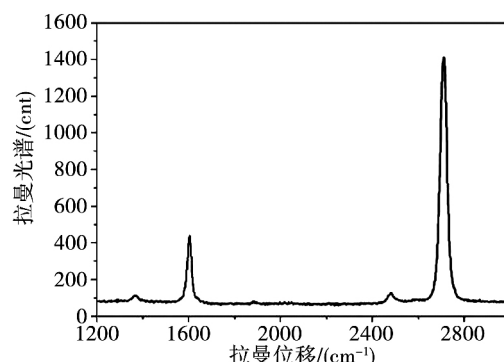


图 1 不同碳源浓度下石墨烯样品的光学图像

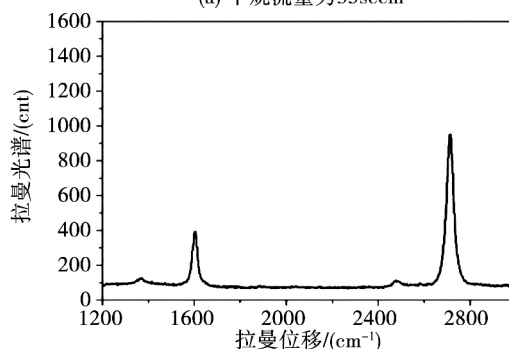
Fig. 1 Optical images of graphene film grown with different methane concentration

图 2 为不同碳源浓度下石墨烯样品的拉曼光谱,D 峰和 G 峰均是 C 原子晶体的 Raman 特征峰,D 峰代表的是 C 原子晶格的缺陷,G 峰代表的是 C 原子 sp^2 杂化的面内伸缩振动。图 2(a)中,观察不到明显的 D 峰,而且 G' 峰与 G 峰强度比值 IG'/IG 分布在 2~3 之间,说明单层石墨烯具有较好的质量。图 2(b)中, IG'/IG 的比值有所减小,说明石墨烯薄膜的厚度产生了不均匀的现象,且图谱中 1350 cm^{-1} 附近出现了强度较小的 D 峰,说明不同石墨烯岛连接成膜的时候,由于厚度不同而产生了一定的缺陷,局部已经开始向多层化生长。从图 2(c)中可以看出,当甲烷流量从 50 sccm 上升到 65 sccm, IG'/IG 比值始终锐减至 0.5 左右,此时这片区域已经有

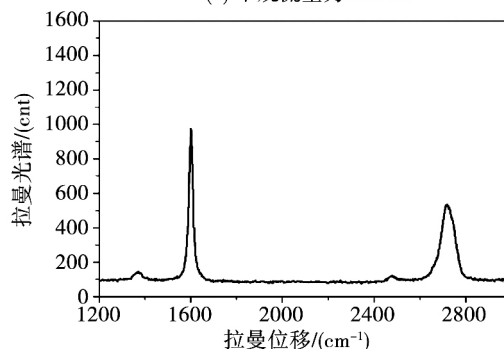
多层石墨烯生成。



(a) 甲烷流量为35sccm



(b) 甲烷流量为50sccm



(c) 甲烷流量为65sccm

图 2 不同碳源浓度下石墨烯样品的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of graphene film grown with different methane concentration

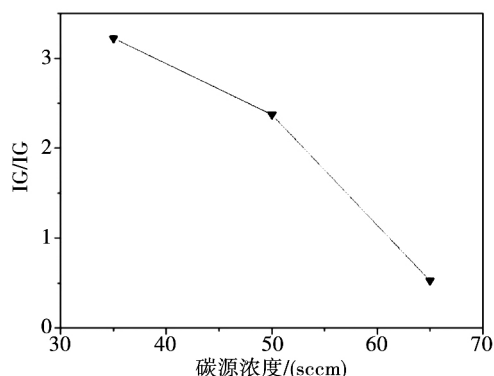


图 3 IG'/IG 比值与碳源浓度的关系

Fig. 3 Relationship between the ratio of IG'/IG and concentration of carbon source

由图3可见,不同碳源浓度的IG/IG₀比值变化随着碳源浓度增加而显著降低。这可能是由于碳源浓度的增大,导致甲烷裂解后,碳原子结晶成膜的速率增大,而铜箔表面的自由能并不是均匀分布,造成碳原子成核生长的速度产生了差异,不难设想,在生长时间足够长的情况下,可生长成相对平整的多层石墨烯。

2.1.2 不同生长时间拉曼光谱分析

在对碳源浓度的研究基础上,我们横向研究了生长时间(30 min 和 60 min)对石墨烯成膜质量的影响规律。

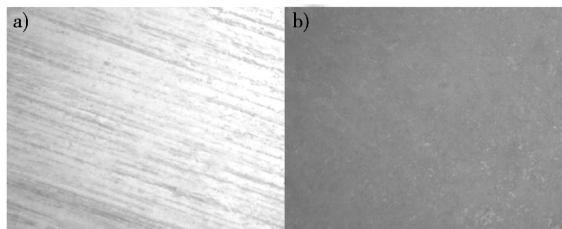


图4 不同生长时间石墨烯样品的光学图像

Fig.4 Optical images of graphene film grown with different different growth time

图4为生长温度为1 000℃,碳源浓度为35 sccm,生长时间分别为30 min 和 60 min 的石墨烯样品在10倍放大倍数下的光学照片。从图4(a)中可以看出,石墨烯薄膜的厚度很薄,透光度比较高,能够分辨出衬底的颜色;而图4(b)中,石墨烯薄膜的则比较厚,透光度较低。随着反应时间的增加,裂解的碳原子不断在铜箔表面上以活性核心为中心连接生长成膜,单晶尺寸随之增大。最终,各个石墨烯岛面积扩大,并连接成大尺寸的石墨烯薄膜。在反应时间进行到30 min 时,铜箔表面已经形成了均一平整的石墨烯薄膜,在30 min 之后,随着碳源的继续通入,在已经生成的石墨烯表面还会继续形成石墨烯单晶,当生长至60 min 时,形成了较为平整的多层石墨烯薄膜。

图5中,石墨烯生长至60 min 时,G₀峰与G₀峰强度比值IG/IG₀在1/3左右,表明已经生长成多层石墨烯,且虽然存在D峰,但是其峰值并不大,因此多层石墨烯膜的缺陷较小。

2.2 原子力显微镜表征

对选取生长时间为30 min,生长温度1 000℃,碳源浓度35 sccm,H₂ 10 sccm 的样品,进行AFM测试,测得的石墨烯薄膜形貌和厚度如图6所示。

图6(a)为石墨烯薄膜边缘的AFM图像,可以看出薄膜表面与基底存在着高度落差。选取图中虚

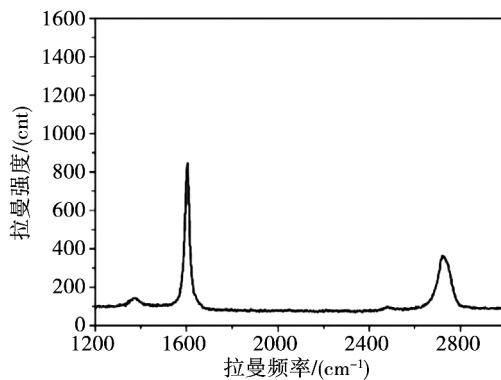


图5 1 000℃,35 sccm,生长60 min 的拉曼光谱

Fig.5 1 000℃,35 sccm, Raman spectra with growth time of 60 min

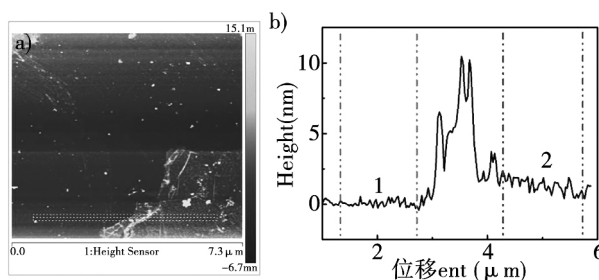
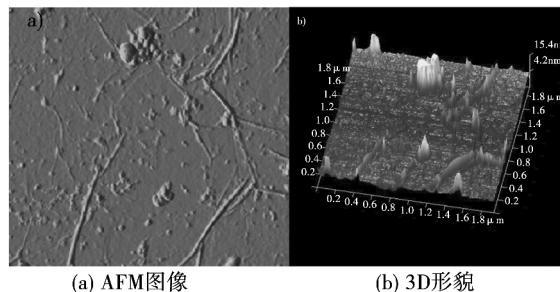


图6 生长时间为30 min 的石墨烯薄膜 AFM 测试

Fig.6 AFM tests of graphene with growth time of 30 min

线部分进行高度测量,得到剖面曲线如图6(b)所示,可以明显看出高度台阶,台阶边缘出现较高的峰值为薄膜边缘卷曲的结果,去除此处影响,选取基底区域1,和薄膜区域2,通过计算,得到石墨烯的薄膜厚度为1.25 nm,且从区域1和区域2在图6(b)中的浮动范围可以看出,石墨烯表面较为均匀平整。



(a) AFM图像

(b) 3D形貌

图7 生长时间为30 min 的石墨烯薄膜 AFM 图像

Fig.7 AFM images of graphene with growth time of 30 min

图7为对石墨烯的表面的AFM图像进一步表征所制备石墨烯表面质量。(a)为石墨烯薄膜表面形貌的AFM图像,(b)为对应的3D形貌图。可以

看出,薄膜的表面存在着一定褶皱,褶皱高度在 2 ~ 4 nm 之间。

2.3 导电性表征

选取 35 sccm, 50 sccm 和 65 sccm 三组不同碳源浓度(生长温度 1 000℃, 时间 30 min, H_2 10 sccm), 和生长时间分别为 30 min, 60 min (生长温度 1 000℃, 碳源浓度 35 sccm, H_2 10 sccm) 的条件下生长的石墨烯样品, 用四探针法分别测量了它们的薄膜方阻。为了尽量减少误差, 我们利用正反向电流在 5 个不同位置分别测量, 经计算得到结果见表 2。

表 2 不同碳源浓度条件下石墨烯薄膜的方阻
Tab. 2 Square resistance of graphene film growing with different CH_4 concentration

碳源流量/sccm	35	50	65
薄膜方阻/(Ω /sq)	155.75	73.03	60.28

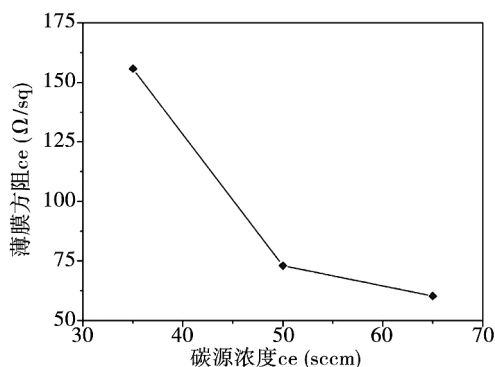


图 8 碳源浓度与薄膜方阻的关系

Fig. 8 Relationship between concentration of carbon source and sheet resistance

从表 2 和图 8 可以发现, 不同碳源浓度条件下生长的石墨烯薄膜方阻的分布范围为 60.28 Ω /sq ~ 155.75 Ω /sq, 可以看出随着碳源浓度的增大, 方阻值随之减小。这主要是由于随着浓度的增加, 石墨烯成膜面积变大, 均一性逐渐提高, 给电子的迁移形成顺畅的“通道”。

表 3 不同生长时间下, 生长温度 1 000℃, 碳源浓度 35 sccm, H_2 10 sccm 的石墨烯薄膜方阻

Tab. 3 Square resistance of graphene film growing with different growth time

生长时间/min	30	60
薄膜方阻/(Ω /sq)	155.75	72.92

由表 3 可知, 随着生长时间的增长, 石墨烯厚度增加, 当时间达到足够长时, 石墨烯厚度将稳定在一

个区间, 这时生长成的石墨烯薄膜会有少量的缺陷, 因此, 其薄膜方阻会比较小。

3 结 论

采用化学气相沉积法(CVD), 通过对工艺参数的改进, 成功地制备出了符合全固态平面微型超级电容器离子传输机制所需要的石墨烯薄膜电极。结果表明, 当生长时间为 30 min, 甲烷浓度为 35 sccm 时, 石墨烯薄膜单一均匀; 但当甲烷浓度高于 35 sccm 时, 薄膜多层化明显; 在生长时间达到 60 min 时, 石墨烯生长成多层石墨烯, 导电性较好, 但是表面存在缺陷。实现了石墨烯电极工艺参数的优化: 生长温度 1 000℃, 甲烷流量 35 sccm, 氢气流量 10 sccm, 生长时间 60 min。此时石墨烯薄膜具有较低的薄膜方阻(60.28 Ω /sq ~ 155.75 Ω /sq), 厚度为 1.25 nm。

参考文献:

- [1] HU H, PEI Z, Ye C. Recent Advances in Designing and Fabrication of Planar Micro-supercapacitors for On-chip Energy Storage [J]. Energy Storage Materials, 2015(1): 82.
- [2] KURRA N, JIANG Q, ALSHAREEF H N. A General Strategy for the Fabrication of High Performance Microsupercapacitors [J]. Nano Energy, 2015(16): 1.
- [3] SUN X Z, ZHANG X, HUANG B, et al. Effects of Separator on the Electrochemical Performance of Electrical Double-Layer Capacitor and Hybrid Batter-Supercapacitor [J]. Acta Physico-Chimica, 2014, 30(3): 485.
- [4] LAMBERT S M, Pickert V, Holden J, et al. Comparison of Supercapacitor and Lithium-ion Capacitor Technologies for Power Electronics Applications [J] // Iet International Conference on Power Electronics, Machines and Drives. IET, 2010: 1.
- [5] HUI S Y. Planar Wireless Charging Technology for Portable Electronic Products and Qi [J]. Proceedings of the IEEE, 2013, 101(6): 1290.
- [6] KURRA N, HOTA M K, Alshareef H N. Conducting Polymer Micro-supercapacitors for Flexible Energy Storage and Ac Line-filtering [J]. Nano Energy, 2015(13): 500.
- [7] FRACKWIAK E. Carbon Materials for Application [J]. Physical Chemistry Chemical Physics Peep, 2007, 9(15): 1774.
- [8] XIONG G, MENG C, Reifengerger R G, et al. A Review of Graphene-Based Electrochemical Microsupercapacitors [J]. Electroanalysis, 2014, 26(1): 30.
- [9] BEIDAGHI M, WANG C. Micro-Supercapacitors Based on Interdigital Electrodes of Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotube Composites with Ultrahigh Power Handling Performance [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(21): 4500.
- [10] JOHN R M, Outlaw R A, Holloway B C. Graphene Double-Layer

- Capacitor with ac Line-Filtering Performance [J]. Science, 2010, 329(5999): 1637.
- [1] YAN H, LOW T, Guinea F, et al. Tunable Phonon-Induced Transparency in Bilayer Graphene Nanoribbons [J]. Nano Letters, 2013, 14(8): 4581.
- [2] LI J, ZHOU Y, QUAN B, et al. Graphene-metamaterial Hybridization for Enhanced Terahertz Response [J]. Carbon, 2014, 78(18): 102.
- [3] 沈宸, 陆云. 石墨烯/导电聚合物复合材料在超级电容器电极材料方面的研究进展 [J]. 高分子学报, 2014(10): 1328.
- [4] 陈仲欣, 卢红斌. 石墨烯-聚苯胺杂化超级电容器电极材料 [J]. 高等学校化学学报, 2013(9): 2020.
- [5] WU Z S, PARVEZ K, FENG X, et al. Graphene-based in-plane Micro-supercapacitors with High Power and Energy Densities [J]. Nature Communications, 2013, 4(9): 2487.
- [6] Yoo J J, BALAKRISHNAN K, Huang J, et al. Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors [J]. ACS Publications, 2011, 11(4): 1423.
- [7] CHOUBAK S, LEVESQUE PL, Gaufres E, et al. Graphene CVD: Interplay Between Growth and Etching on Morphology and Stacking by Hydrogen and Oxidizing Impurities [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 118(37): 21532.
- [8] TIAN J, HU B, WEI Z, et al. Surface Structure Deduced Differences of Copper Foil and Film for Graphene CVD Growth [J]. Applied Surface Science, 2014, 300(2): 73.
- [9] CABRERO-VILATELA A, WEATHERUP R S, BRAEUNINGER-WEIMER P, et al. Towards a General Growth Model for Graphene CVD on Transition Metal Catalysts [J]. Nanoscale, 2016, 8(4): 2149.
- [20] BHAVIRIPUDI S, JIA X, DRESSELHAUS M S, et al. Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst [J]. Nano Letters, 2010, 10(10): 4128.
- [21] GAO W, SINGH N, SONG L, et al. Direct Laser Writing of Micro-supercapacitors on Hydrated Graphite Oxide Films [J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(8): 496.
- [22] WANG Y, SHI Y, ZHAO C X, et al. Printed All-solid Flexible Micro-supercapacitors: towards the General Route for High Energy Storage Devices [J]. Nanotechnology, 2014, 25(9): 094010.
- [23] ELKADY M F, KANER R B. Scalable Fabrication of High-power Graphene Micro-supercapacitors for Flexible and On-chip Energy Storage [J]. Nature Communications, 2013, 4(2): 1475.
- [24] WU Z S, PARVEZ K, FENG X, et al. Graphene-based In-plane Micro-supercapacitors with High Power and Energy Densities [J]. Nature Communications, 2013, 4(9): 2487.
- [25] WU Z S, FENG X, CHENG H M, et al. Recent Advances in Graphene-based Planar Micro-supercapacitors for On-chip Energy Storage [J]. National Science Review, 2014, 1(2): 277.
- [26] WU ZS, PARVEZ K, FENG X, et al. Photolithographic Fabrication of High-performance All-solid-state Graphene-based Planar Micro-supercapacitors with Different Interdigital Fingers [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(22): 8288.
- [27] KIDAMBI P R, DUCATI C, DLUBAK B, et al. The Parameter Space of Graphene CVD on Polycrystalline Cu [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(42): 22492.

(编辑: 温泽宇)