

学校编码：10384

密级_____

学号：32420131152308

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

PECVD 法制备石墨烯及其锂电性能研究

**Synthesis of graphene by PECVD and research on the
performance of graphene-based Li-ion batteries**

吴 洁 阳

指导教师姓名：程其进 副教授

专业名称：材料工程

论文提交日期：2016 年 4 月

论文答辩日期：2016 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

石墨烯是由碳六元环形成的二维蜂窝状晶格结构，只有一个碳原子的厚度，是第一种真正意义上的二维材料。由于这种特殊的结构，石墨烯拥有一些优异的物理和化学性能，如优异的力学性能、较好的柔韧性、良好的导电性能、很高的电子迁移率、较大的杨氏模量。这使得石墨烯在纳米电子器件、超级计算机、太阳能电池、透明电极等的应用方面具有很高的应用价值。但是所有这一切的前提是需要大规模制备出高质量的石墨烯。目前，石墨烯制备方法已有很多，但是要想实现石墨烯的产业化，就必须针对不同的应用实现石墨烯的大规模、高质量、可调控生长。通过石墨烯常用的几种制备方法相比较，化学气相沉积法(CVD)是最有可能实现这一要求的方法。而在诸多的 CVD 设备中，等离子体增强化学气相沉积(PECVD)由于其可以有效降低沉积温度及提升沉积速度，在工业化生产石墨烯的过程中可以有效降低生产成本，提高生产效率，是理想的大面积生产石墨烯的方法之一。

本论文采用 PECVD 法，以甲烷为碳源，在铜基底上制备石墨烯，研究不同的实验参数(气氛条件、沉积温度、放电功率、沉积时间)对石墨烯生长的影响。使用拉曼光谱(Raman spectroscopy)和扫描电子显微镜(SEM)对制备的石墨烯样品进行表征，研究了 PECVD 法制备石墨烯的最优参数并制备了垂直方向生长的石墨烯纳米片材料。利用 PECVD 法在铜箔上制备的石墨烯纳米片及氮掺杂后改性的石墨烯作为锂离子电池正极材料，与锂片作为对电极组装为扣式电池，对电池进行恒流充放电测试检测扣式电池比容量及循环性能。结果发现石墨烯纳米片扣式电池容量随着沉积功率和沉积时间的增加而增加，最大达到 400mAh/g，循环效率则一直保持在 90%以上。氮掺杂石墨烯扣式电池比容量达到 550mAh/g，循环效率也维持在 92%以上。

此外，本文还将在铜箔表面沉积的石墨烯转移到镀有 SiO₂ 的 Si 基底上进行电学性能测试，结果显示石墨烯的载流子迁移率为 695cm²/V·s。最后本文在镀有 SiO₂ 的硅基底上直接沉积制备得到石墨烯。这种新方法省去了复杂的石墨烯转移工作，方便了石墨烯直接应用至其他各个领域。

关键词： 等离子体增强化学气相沉积 石墨烯 锂离子电池

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Graphene, a monolayer of sp^2 -bonded carbon atoms, is a quasi-two-dimensional material. It is only one carbon atomic layer thick. The unique structure of graphene makes it have some excellent physical and chemical properties, such as an extremely large strength, highly flexibility, excellent electrical conductivity, large electron mobility and relatively large Young's modulus. This makes graphene a great value on the applications of nano-electronic devices, supercomputers, solar cells, transparent electrodes, and so on. However, the premise of this is the preparation of large-scale and high-quality graphene. Currently, there exist several preparation methods of graphene, but it is necessary to realize the large-scale, high-quality and controllable growth of graphene for different applications. Based on the comparison of several existing methods, it is found that chemical vapor deposition (CVD) is the most likely to achieve this requirement. Plasma-enhanced CVD (PECVD), compared to traditional CVD, has a number of advantages, such as lower temperature, faster deposition rate, etc. This makes PECVD become an outstanding method to fabricate large-scale graphene.

In this dissertation, PECVD was used to fabricate graphene on copper foils under different experimental conditions (including working gas, substrate temperature, RF power and deposition time). The morphology and structure of the synthesized graphene were studied using Raman spectroscopy and scanning electron microscope. We further explored the possibility of using graphene and N-doped graphene as cathode materials against lithium plates for Li-ion batteries. The properties of batteries were studied by constant current charge-discharge method. It is found that the specific capacity of graphene based Li-ion batteries increases as the RF power and deposition time increase. The cycle efficiency remains over 90% after 100 charge-discharge cycles. Particularly, N-doped graphene based Li-ion battery shows excellent electrochemical properties with a specific capacity of 550mAh/g and cycle efficiency of 92%.

In addition, the graphene was successfully transferred to SiO₂ decorated Si substrate. Then, the electrical properties of graphene were studied by Hall effect system. The carrier mobility of graphene was 695cm²/V·s. Finally, graphene was directly synthesized on SiO₂ decorated Si substrate without using any catalyst. This new method enables graphene to be directly applied to many devices.

Keywords: PECVD; Graphene; Li-ion batteries.

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 石墨烯的结构及性质.....	1
1.2.1 石墨烯的结构.....	1
1.2.2 石墨烯的性质.....	2
1.3 石墨烯的制备方法.....	6
1.3.1 机械剥离法.....	6
1.3.2 化学气相沉积法.....	7
1.3.3 氧化还原法.....	9
1.3.4 SiC 外延生长法.....	10
1.4 石墨烯应用现状.....	11
1.4.1 透明导电膜.....	11
1.4.2 储能材料.....	12
1.4.3 石墨烯基太阳能电池.....	13
1.5 本文研究目的与内容.....	14
第二章 实验及表征方法	15
2.1 引言.....	15
2.2 实验部分.....	15
2.2.1 实验仪器及设备.....	15
2.2.2 实验过程.....	17
2.3 石墨烯的检测与表征.....	17
2.3.1 Raman 光谱.....	17
2.3.2 扫描电子显微镜.....	19
2.3.3 霍尔效应测试仪.....	20

第三章 铜基底沉积石墨烯参数优化	22
3.1 不同氢气流量对生长石墨烯的影响	22
3.1.1 石墨烯的生长参数.....	22
3.1.2 Raman 光谱结果.....	23
3.1.3 SEM 结果.....	25
3.1.4 小结.....	26
3.2 不同氩气流量对石墨烯生长的影响	26
3.2.1 石墨烯的生长参数.....	26
3.2.2 Raman 光谱结果.....	27
3.2.3 SEM 结果.....	28
3.2.4 小结.....	30
3.3 不同温度对石墨烯生长的影响	30
3.3.1 石墨烯的生长参数.....	30
3.3.2 Raman 光谱结果.....	31
3.3.3 SEM 结果.....	32
3.3.4 小结.....	34
3.4 不同放电功率对生长石墨烯的影响	34
3.4.1 石墨烯生长参数.....	34
3.4.2 Raman 光谱结果.....	35
3.4.3 SEM 结果.....	37
3.4.4 小结.....	39
3.5 不同沉积时间对石墨烯生长的影响	39
3.5.1 石墨烯生长参数.....	39
3.5.2 Raman 光谱结果.....	40
3.5.3 SEM 结果.....	41
3.5.4 小结.....	42
3.6 生长机理分析	42
3.7 总结	44
第四章 石墨烯锂离子电池性能探究	45
4.1 引言	45
4.1.1 锂离子电池工作原理.....	45

4.1.2 扣式电池结构, 组装工艺及性能测试方法.....	46
4.2 不同功率条件制备的石墨烯扣式电池性能.....	48
4.2.1 恒流充放电曲线.....	48
4.2.2 循环性能测试.....	51
4.3 不同沉积时间条件制备的石墨烯扣式电池性能.....	52
4.3.1 石墨烯沉积参数.....	52
4.3.2 恒流充放电曲线.....	53
4.3.3 循环性能测试.....	54
4.4 氮掺杂石墨烯扣式电池性能.....	55
4.4.1 简介.....	55
4.4.2 氮掺杂石墨烯制备参数.....	56
4.4.3 掺杂表征结果.....	56
4.4.4 恒流充放电测试.....	58
4.4.5 循环性能测试.....	59
4.5 总结.....	59
第五章 石墨烯的转移及硅基底上沉积石墨烯实验.....	61
5.1 石墨烯的转移.....	61
5.1.1 石墨烯转移至 Si-SiO ₂ 基底.....	61
5.1.2 Raman 光谱结果.....	63
5.1.3 霍尔效应检测.....	64
5.2 硅基底上直接生长石墨烯工艺研究.....	65
5.2.1 Raman 光谱结果.....	66
5.2.2 SEM 结果.....	67
5.3 总结.....	69
第六章 结论.....	70
参考文献.....	71
致 谢.....	77

Table of contents

Chinese abstract	I
Abstract	III
Chapter 1 General introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Structure and properties of graphene	1
1.2.1 Structure of graphene	1
1.2.2 Properties of graphene	2
1.3 Preparation methods of graphene	6
1.3.1 Mechanical exfoliation method.....	6
1.3.2 Chemical vapor deposition method.....	7
1.3.3 Oxidation-reduction method	9
1.3.4 Growth of epitaxial graphene on SiC.....	10
1.4 Application status of graphene	11
1.4.1 Transparent conductive films.....	11
1.4.2 Energy storage materials.....	12
1.4.3 Graphene-on-silicon heterojunction solar cells	13
1.5 Research significance and main contents of this dissertation	14
Chapter 2 Introduction of experiment and characterization methods	15
2.1 Introduction	15
2.2 Introduction of experiment	15
2.1.1 Experimental devices	15
2.2.2 Processes of experiment.....	17
2.3 Characterization methods of graphene	17
2.3.1 Raman spectroscopy	17

2.3.2 Scanning electron microscope	19
2.3.3 Hall effect measurement system	20
Chapter 3 Synthesis of graphene on copper substrates	22
3.1 Effect of the hydrogen flow rate on the graphene growth.....	22
3.1.1 Experimental parameters of graphene growth	22
3.1.2 Results of Raman spectra.....	23
3.1.3 Results of SEM	25
3.1.4 Conclusion	26
3.2 Effect of the argon flow rate on the graphene growth.....	26
3.2.1 Experimental parameters of graphene growth	26
3.2.2 Results of Raman spectra.....	27
3.2.3 Results of SEM	28
3.2.4 Conclusion	30
3.3 Effect of the temperature on the graphene growth.....	30
3.3.1 Experimental parameters of graphene growth	30
3.3.2 Results of Raman spectra.....	31
3.3.3 Results of SEM	32
3.3.4 Conclusion	33
3.4 Effect of the RF power on the graphene growth	34
3.4.1 Experimental parameters of graphene growth	34
3.4.2 Results of Raman spectra.....	34
3.4.3 Results of SEM	37
3.4.4 Conclusion	39
3.5 Effect of the deposition time on the graphene growth.....	39
3.5.1 Experimental parameters of graphene growth	39
3.5.2 Results of Raman spectra.....	40
3.5.3 Results of SEM	41
3.5.4 Conclusion	42
3.6 Growth mechanism of vertical-oriented graphene nanoflakes	42
3.7 Chapter summary	44
Chapter 4 Research on the performance of graphene-based	

lithium-ion batteries	45
4.1 Introduction.....	45
4.1.1 Working principle of lithium ion battery	45
4.1.2 Structure, assembling processes and testing methods of coin-type cell	46
4.2 Performance of graphene based coin-type cells prepared under different RF powers	48
4.2.1 Charge/discharge curves of graphene based coin-type cells.....	48
4.2.2 Cycle performance of the graphene based coin-type cells.....	51
4.3 Performance of graphene based coin-type cells prepared under different deposition times.....	52
4.3.1 Experimental parameters of graphene growth	52
4.3.2 Charge/discharge curves of graphene based coin-type cells.....	53
4.3.3 Cycle performance of the graphene based coin-type cells.....	54
4.4 Performance of N-doped graphene based coin-type cell.....	55
4.4.1 Introduction.....	55
4.4.2 Experimental parameters of N-doped graphene growth	56
4.4.3 Characterization results of N-doped graphene.....	56
4.4.4 Charge/discharge curves of N-doped graphene based coin-type cell	58
4.4.5 Cycle performance of the N-doped graphene based coin-type cell	59
4.5 Chapter summary	59
Chapter 5 Transfer of graphene and synthesis of graphene on silicon substrate.....	61
5.1 Transfer of graphene.....	61
5.1.1 Transfer of graphene into Si-SiO ₂ substrate.....	61
5.1.2 Results of Raman spectra.....	63
5.1.3 Results of Hall effect measurement system	64
5.2 Synthesis of graphene on silicon substrate	65
5.2.1 Results of Raman spectra.....	66
5.2.2 Results of SEM	67
5.3 Chapter summary	69

Chapter 6 Summary of this dissertation.....	70
Reference.....	71
Acknowledgements	77

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

石墨烯是一种新型的碳材料，它是碳家族中继富勒烯和碳纳米管之后，又一新发现的新型碳同素异形体材料。在碳家族成员中，从三维的金刚石、石墨到一维的碳纳米管及零维的富勒烯均已实现，唯独二维结构的碳晶体一直未被发现，石墨烯的出现正好填补了这个空白。石墨烯最早是在 2004 年由曼彻斯特大学 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 教授通过机械剥离法制得^[1]，而他们也因为在石墨烯领域方面的开创性工作获得了 2010 年的诺贝尔物理学奖。

1.2 石墨烯的结构及性质

1.2.1 石墨烯的结构

石墨烯是迄今为止发现的最薄的二维碳材料，基本结构如图 1-1 所示。完美的石墨烯结构是由单层碳原子以 sp^2 杂化形成的只有一个碳原子厚度的蜂窝状二维晶体结构。也可以通俗地将石墨烯理解为一个苯环在二维空间内延伸扩展形成。石墨化碳的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，在石墨烯的“蜂巢”晶格结构中，一个元胞包含两个碳原子，每个原子具有 1 个 s 轨道和 2 个面内 p 轨道。碳原子的 $2s$ 轨道与 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道杂化，与最邻近的 3 个碳原子形成 3 个 σ 键，构成稳定的碳平面结构，其余的 1 个 p 电子与石墨烯平面垂直，它和周围碳原子的电子云形成大 π 键，使得石墨烯具有二维平面传导特性。

如图 1-2 所示，石墨烯是构建其他碳质材料的基本单元^[1-3]。我们将单层或者少层的石墨烯卷曲包裹起来，就形成了一维结构的碳纳米管；如果石墨烯中存在 12 个五边形，就可以将石墨烯包裹成为零维的富勒烯(C_{60})；将无数个单层的石墨烯沿竖直方向堆叠起来，就得到了三维的石墨。

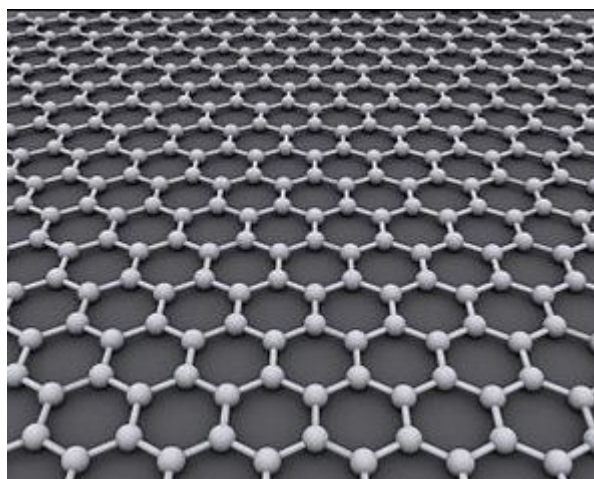


图 1.1 石墨烯的基本结构

Fig. 1.1 Basic structure of graphene.

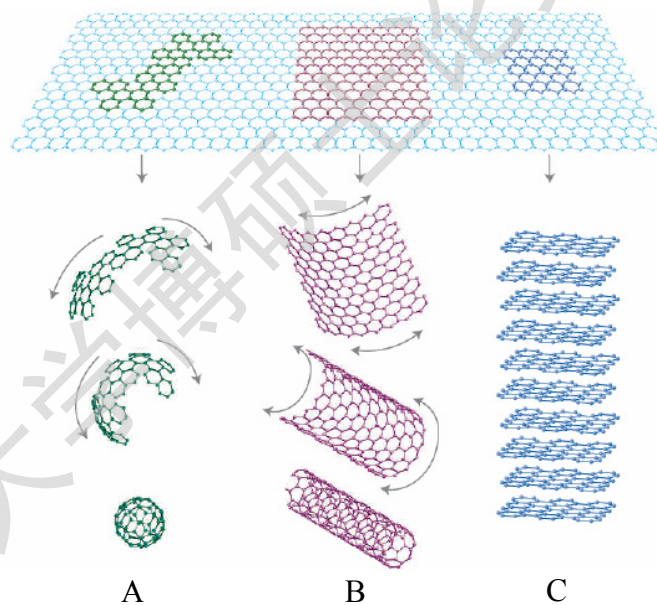


图 1-2 石墨烯与其他碳的同素异形体关系示意图：A 富勒烯；B 碳纳米管；C 石墨

Fig.1-2 Relationship between graphene and its derivatives: (A) Fullerene; (B) carbon nanotube; (C) graphite.

1.2.2 石墨烯的性质

由于石墨烯具有特殊的晶体结构，它具有优异的电学、力学、热学、光学性

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.