



站立式石墨烯的化学气相沉积及其应用: 现状与展望

区昊雄, 颜鑫承, 王超*, 刁东风

深圳大学机电与控制工程学院, 纳米表面科学与工程研究所, 深圳 518060

* 联系人, E-mail: cwang367@szu.edu.cn

2024-04-07 收稿, 2024-08-26 修回, 2024-09-02 接受, 2024-09-03 网络版发表

国家自然科学基金(51875364)和广东省自然科学基金(2024A1515010838)资助

摘要 站立式石墨烯(vertical graphene, VG)是一种纵向生长的石墨烯材料. 它一方面具备石墨烯诸多物理化学性质, 另一方面由于片层取向与衬底垂直, 具有丰富锐利的边缘和巨大的比表面积, 故而具有独特的性能优势, 在新能源、传感器、半导体等领域展示出巨大的应用潜力. 目前, 人们已经开发出多种制备VG的方法, 其中化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法有利于大面积生长和器件化, 逐渐成为主要方法之一. VG的CVD生长过程可分为形成缓冲层、石墨烯成核、片层垂直生长三个阶段, 其独特的站立式结构是电场、温度场、衬底催化等作用的复杂结果. 目前, VG已经应用于新型电源、高灵敏传感器、生物医疗技术、柔性可穿戴电子等领域. 但由于需要较高的环境温度或催化性衬底才能形成, 因此VG在可穿戴设备、柔性电子等场景的应用发展较慢. 作者认为在柔性衬底表面实现VG的低温生长将成为该领域的重点突破方向. 本文从VG的结构与性质、形成机理、生长技术以及应用进展四个方面综述其研究现状, 并对其生长技术和应用的发展趋势进行展望.

关键词 站立式石墨烯, 化学气相沉积, VG生长机理, 柔性传感

站立式石墨烯(vertical graphene, VG)又被称为垂直石墨烯、碳纳米壁, 是一种以 sp^2 杂化为主的新型碳基材料. VG不仅具备石墨烯的物理化学性质, 例如导电性好、导热性好、化学稳定性好等, 而且由于其垂直于衬底的生长结构、锐利的边缘和巨大的比表面积, 体现出独特的优异性质, 如场发射、电磁屏蔽、气体传感等, 在新能源、半导体、传感器等领域具有广阔的应用前景. 近年来, 有关VG的研究越来越多, 从生长调控、生长机理到具体应用, 各个环节都在VG价值的开发中发挥重要作用. 本文将从VG的结构与性质、形成机理、生长技术以及应用进展4个方面综述其发展现状, 最后对VG的未来发展前景进行展望.

1 VG结构与表征概述

1.1 VG的结构特点

1997年, 安藤在制备碳纳米管时偶然发现一种花瓣状的“碳玫瑰”^[1], VG材料首次进入学者的视野. 与常规水平取向的石墨烯不同, VG呈现出垂直生长的特点, 含有4种特征结构: 水平石墨烯基层、站立石墨烯纳米片、片层边缘和片层内缺陷. 水平石墨烯基层和站立石墨烯纳米片构成了VG的主体部分, 共同决定了其基本物理化学性质; 边缘和缺陷是微观结构细节, 其数量和结构与生长条件密切相关, 通过控制边缘形态和缺陷数量可以进一步调节VG的微观形貌、孔隙率、比表面积等结构特征^[2]. 总体而言, 与VG应用密切相关的

引用格式: 区昊雄, 颜鑫承, 王超, 等. 站立式石墨烯的化学气相沉积及其应用: 现状与展望. 科学通报, 2024, 69: 4748–4762

Ou H X, Yan X C, Wang C, et al. Chemical vapor deposition and applications of vertical graphene: Progress and prospects (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 4748–4762, doi: [10.1360/TB-2024-0365](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0365)

结构形貌特征有: 大比表面积、孔隙结构、片间开放通道、微观裂纹、丰富的边缘、活性位点。下面分别简要介绍这些特征。

(1) 大比表面积: VG中含有大量站立的, 由数层石墨烯组成的纳米片。这些站立的纳米片之间相互独立, 充分暴露, 因而为VG提供了超大的表面积, 特别是显著优于相同面积衬底上的水平石墨烯。

(2) 孔隙结构: VG中的孔隙主要来源于组成VG的石墨烯片中存在的缺陷, 其中既有石墨烯片层中的晶格缺陷, 也有通过原子掺杂带来的缺陷。这种孔隙结构不仅有利于提高VG的表面活性, 也对电磁波有额外的吸收和反射作用。

(3) 开放通道: 站立的石墨烯纳米片之间相互独立, 彼此之间形成了开放的垂直通道。这些开放的通道允许外部物质快速进入VG内部(物质通道), 而且垂直形态的纳米片也是电荷从顶部快速转移到底部的通道(电荷通道)。

(4) 微观裂纹: VG是在水平的缓冲层上进一步生长而来的, 而VG中的微观裂纹始于缓冲层^[3]。这些裂纹的存在使得VG拥有一定的可伸缩性, 同时裂纹的形态也影响着VG的导电性, 是影响其柔性电子应用的重要结构特征。

(5) 边缘丰富: VG中存在大量尖锐、裸露的边缘, 不仅可以充当活性位点并存储更多的电荷, 而且其附

近的电子也呈现出更快的转移速率, 因此VG作为功能表面在生物化学传感、电化学载体等领域有巨大的应用潜力。

(6) 活性位点: VG与水平石墨烯类似, 存在大量活性位点, 可以通过物理吸附和化学吸附的形式吸附气体、液体、固体等各种物质。得益于其巨大的比表面积, 活性位点充分暴露, VG的传感灵敏度、量程等与吸附量有关的性能指标有望优于水平石墨烯。

综上, VG特殊的结构使其在众多领域拥有广阔的应用前景: 巨大的比表面积、丰富的活性位点和片间开放通道有利于电极载体、生物电化学传感应用; 高其孔隙率不仅提供了丰富的物理吸附位点, 而且可以增加电磁波在其内部的反射率, 有利于气体传感、电磁屏蔽应用; 微裂纹是柔性传感的关键结构; 稳定的结构和巨大的比表面积使其成为优秀的载体骨架。

1.2 VG的表征方式

(1) 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM): SEM利用聚焦的电子束与样品的相互作用激发出多种物理信息, 并对这些物理信息接收和放大显示样品表面形貌, 分辨率为0.5~5 nm。常用SEM从VG的顶部和横截面两个视角观察VG形貌, 顶部的SEM照片展示出VG的片层形态和密度, 而横截面的SEM照片则展示出VG的高度和垂直取向(图1(a, b))^[4]。

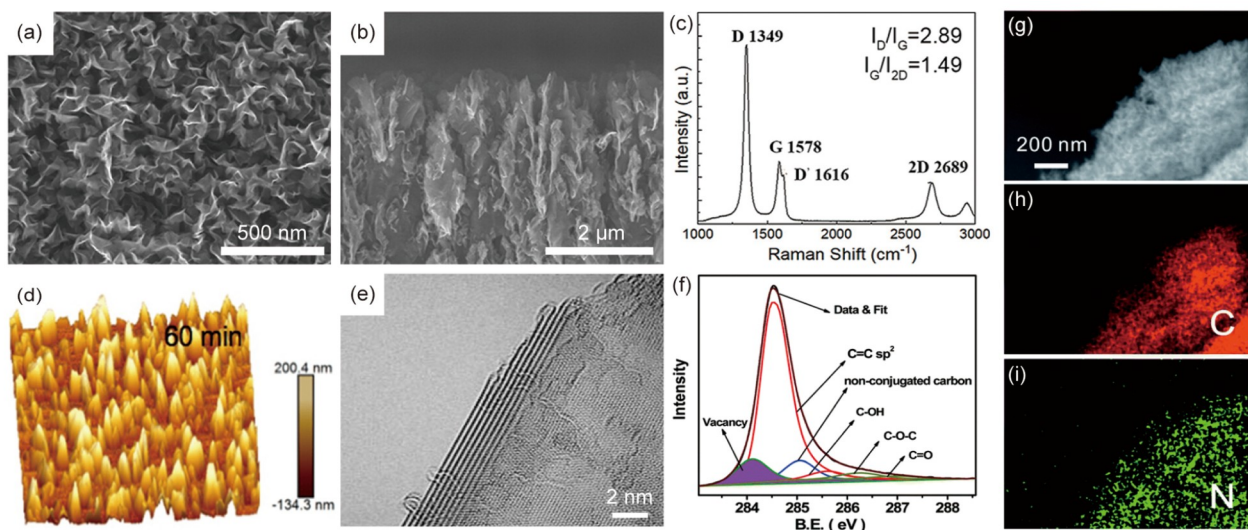


图1 (网络版彩色)VG表征。VG薄膜的顶部SEM图像(a)和横截面SEM图像(b)^[4]; (c) VG的拉曼光谱图^[4]; (d) VG的AFM 3D图像^[5]; (e) VG的TEM图像^[6]; (f) VG的XPS光谱图^[7]; 氮掺杂VG的SEM图像(g)和EDS光谱图(h, i)^[8]

Figure 1 (Color online) Characterization of VG. SEM images of VG from the top (a) and cross-section (b) respectively^[4]; (c) Raman spectra of VG^[4]; (d) 3D AFM image of VG^[5]; (e) TEM image of VG^[6]; (f) XPS spectra of VG^[7]; SEM image (g) and EDS elemental mappings (h, i) of nitrogen-doped VG^[8]

(2) 拉曼光谱(Raman spectra): 拉曼光谱是一种用于分析分子振动、转动及其他低频模式的散射光谱, 常用于分析键结构和缺陷密度. VG的拉曼光谱主要由G峰、D峰、2D峰和D'峰组成, G峰反映了 sp^2 碳原子的含量, D峰是显示缺陷含量的峰, 2D峰一般用于确定层数和厚度, D'峰显示内部应力情况. 在VG的拉曼光谱表征中, 常以D'峰的出现作为形成VG结构的主要判据(图1(c))^[4].

(3) 原子力显微镜(atomic force microscope, AFM): AFM通过样品和力敏元件之间非常微弱的原子间相互作用力来测量样品表面形貌, 是观测VG表面形貌的常用手段之一(图1(d))^[5].

(4) 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM): TEM利用电子束穿透薄膜样品的过程中与样品相互作用, 利用携带物理信息的电子束形成放大图像, 分辨率为0.05~0.2 nm, 常用于分析VG的微观结构随生长参数的演变规律(图1(e))^[6].

(5) X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS): XPS利用光电效应, 使用X射线照射样品表面激发出光电子, 同时利用能量分析器对从表面逃逸出来的光电子进行分析, 常用于分析VG表面的碳原子键合状态(图1(f))^[7], 或掺杂型VG中的元素成分.

(6) 能量色散谱(energy dispersive spectrometer, EDS): EDS利用聚焦电子束与样品相互作用激发出不同特征的X射线并将这些信息收集、分析, 常用于分析掺杂型VG中的元素构成和分布(图1(g~i))^[8].

(7) X射线衍射谱(X-ray diffraction, XRD): XRD利用X射线和晶体内部原子相互作用产生散射波, 并对这些散射波相互干涉形成的衍射图像进行分析, 可用于分析VG的晶体结构及其内部的晶格缺陷.

(8) 电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS): EELS利用已知动能的电子束穿透样品, 测量分析因电子与样品原子发生碰撞而损失的能量, 可用于分析VG中的原子键合类型.

2 VG的生长机理

目前, 等离子体增强化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)是制备VG的主要手段, 在PECVD环境下, VG的生长过程可分为三个阶段, 如图2所示. (I) 形成缓冲层阶段, 碳源裂解, 产生活性碳物质吸附在衬底上, 形成水平取向的缓冲层; (II) 石墨烯成核阶段, 活性碳物质进一步扩散, 缓

冲层内部的不匹配孕育了VG生长的核心, 即水平石墨烯片层; (III) 片层垂直生长阶段, 在内部应力和局部电场的作用下, 相邻的石墨烯片相互排斥, 向上卷曲, 形成垂直于衬底表面的取向, 并在电场的引导下沿着垂直方向站立生长. 下面分别阐述与上述机理有关的研究进展.

2.1 水平缓冲层阶段

在生长初期, 碳源裂解形成高活性物质, 衬底表面捕获碳氢化合物, 经过多次反应形成稳定性高的碳单体并进一步积累扩散, 形成纳米碳岛; 纳米碳岛继续扩散, 相互连接在基片上形成水平的缓冲层^[9](图3(a)), 其主要成分是a-C和石墨^[10], 厚度一般在10~20 nm^[11]. 对于金属衬底, 根据碳溶解度的高低, 其捕获碳原子的方式有“偏析-沉淀”和“吸附-扩散”两种方式^[12]; 对于非金属衬底对碳物质的捕获, 有研究认为表面氧原子起到关键作用, 因为它们可以通过形成C-O键和H-O键来提高捕获 CH_x 的能力从而形成石墨烯结构^[13,14].

2.2 石墨烯成核阶段

形成缓冲层时, 在缓冲层内部会产生一些不匹配, 为成核提供了可能性. 这些不匹配主要源于石墨层中的缺陷和弯曲区域^[10,15]、相邻石墨烯纳米片接触的晶界处^[16,17](图3(b))以及层间温度梯度导致的应力^[18]. 为了释放不匹配储存的能量, 水平生长的石墨烯片相对卷曲向上翘起, 形成VG生长的核心. 还有一种观点认为: 高温等离子体刻蚀衬底, 并改变衬底表面局部的晶向, 暴露的悬垂键有利于捕获碳氢化合物并与之反应, 较大的晶格失配使得碳物质形成垂直方向积累的形态^[19].

2.3 石墨烯片层垂直生长阶段

石墨烯纳米片由水平生长向垂直生长的转变受到应力的作用和鞘层电场^[20,21]的影响. 导致VG垂直生长的应力主要源于温度梯度和衬底与缓冲层之间存在不匹配^[10](图3(c)). 为了释放应力能量, 石墨烯片之间相对卷曲向上生长. 由于垂直形态与折叠形态存在明显的能量势垒, 因而石墨烯片维持垂直生长的形态. 根据生长条件的不同, 其生长高度从几百纳米到几十微米不等, 厚度在几纳米.

Yu等人^[22]通过图案化处理控制衬底上的电场强度分布, 发现VG更倾向于在电场强度高的区域生长; Sun等人^[20]发现基片上的电荷积累促使石墨烯纳米片在库

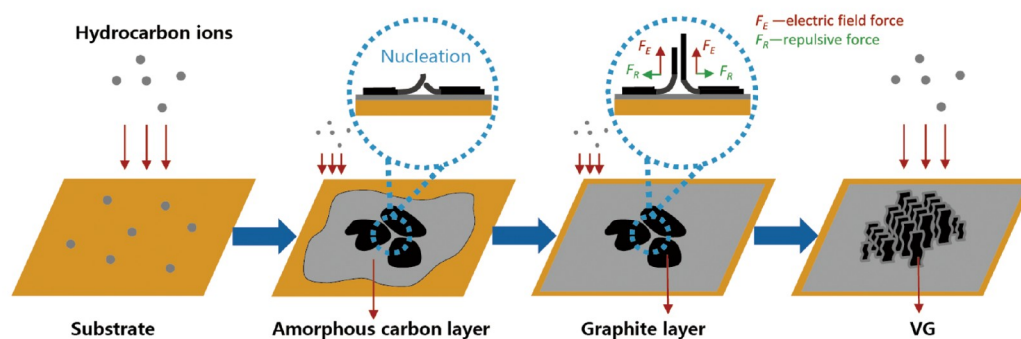


图2 (网络版彩色)VG生长机理示意图

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of mechanisms of synthesis of VG

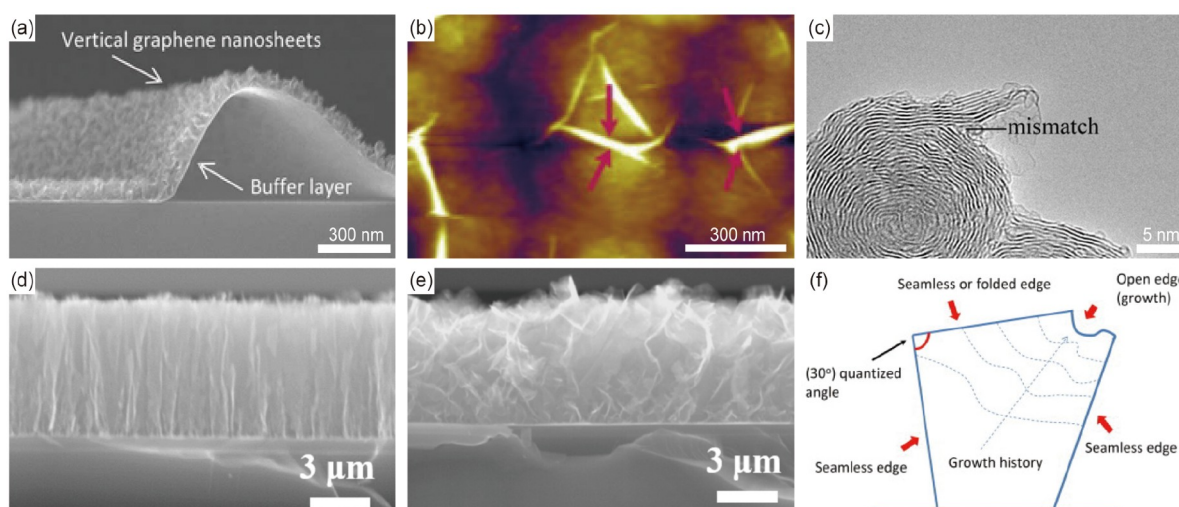


图3 (网络版彩色)VG生长机理。(a)缓冲层的SEM图像^[9]；(b) VG的AFM图像显示VG始于两石墨烯片相交的晶界处^[17]；(c) VG从碳洋葱的错配处伸出生长^[10]；未施加电场(d)和施加电场(e)条件下生长VG的SEM横截面图^[23]；(f)无缝边缘和折叠边缘使得VG终止生长的示意图^[6]

Figure 3 (Color online) Mechanism of growth of VG. (a) SEM image of buffer layer^[9]；(b) AFM image of VG indicating that the VG roots in two adjacent graphene sheets^[17]；(c) mismatches of the carbon onion initialize the growth of VG^[10]；cross-sectional SEM images of VG grown without (d) and with (e) external electric field respectively^[23]；(f) schematic of seamless edges and folded edges causing VG to stop growing^[6]

仑斥力的作用下由水平生长向垂直生长转变^[18]。鞘层电场越强, VG生长的垂直形态越明显^[23](图3(d, e)), 因此可以利用电场调控VG生长的形态。在顶端处电场引导的VG有序生长将被碳离子热运动引导的随机生长所取代^[24], 出现由VG结构向无序形态的转变^[6](图3(f)), 阻碍了碳原子的进一步扩散, 最终停止向上生长。

3 CVD生长参数对VG的影响

VG已经能通过多种方法稳定制备, 其中CVD法因有利于VG大面积生长而备受关注。向CVD系统中引入等离子体, PECVD不仅可以降低生长温度, 还有利于对VG形态的调控, 因此PECVD已成为目前制备VG的主

要技术^[25]。

在PECVD技术中, VG的生长受到多种参数的影响, 例如气体组成、衬底、生长温度、气压以及生长时间。这些参数不仅决定了VG能否生长, 还对VG的形貌特征有重要影响。下面具体介绍有关研究进展。

3.1 气体组成

PECVD技术生长VG所使用的前驱气体通常包括碳源气体、a-C刻蚀气体、氩气、氮气。这些气体为VG的生长提供活性碳物质、激发石墨烯片垂直生长, 还可以通过调整它们的成分和比例实现对VG结构形貌的控制。

3.1.1 碳源气体

除了少数情况使用固态碳源^[26~29], 绝大部分研究都使用气态碳源为VG提供生长所需的活性碳物质. 碳源气体裂解提供的C₂对VG的形成有重要作用^[30,31], 高浓度的C₂更易促成非金刚石碳的形成(如石墨、碳化物、a-C)^[31].

不同类型的碳源形成的VG结构不同. Shiji等人^[32]分别使用CH₄和碳氟化合物作为碳源生长VG, 在CH₄/H₂的气氛下形成波浪形VG, 在C_xF_y/H₂气氛下形成迷宫状VG(图4(a~c)). 同样使用烃类作为碳源气体, 在CH₄气氛下形成的VG结构中夹杂有一定量的纳米金刚石结构, 而在C₂H₂气氛下生长得到的VG石墨化程度更高^[31](图4(a, d)). 目前绝大部分研究都使用CH₄作为气态碳源, 也有关于使用其他气态碳源报道, 例如一氧化碳^[33]、乙醇^[34,35]、己烷^[35]等.

3.1.2 刻蚀气体

在VG的生长初期, 各种碳物质吸附在衬底上, 其

中主要包含sp²杂化碳和a-C. a-C无序的晶体结构不利于形成石墨结构, 因此必须尽可能去除a-C的同时保留足够的sp²杂化碳^[36], 氢气^[16,37~39]和氮气^[40,41]是最常用的a-C刻蚀气体. 刻蚀气体以不同的速率刻蚀a-C和sp²杂化碳, 提高刻蚀气体浓度可以抑制缺陷的产生^[16], 但是浓度过高将导致VG无法形成^[41], 故刻蚀气体的浓度需要严格控制(图4(e~h)). 此外, 也可以不额外添加a-C刻蚀气体, 比如利用高强度等离子体裂解CH₄以获得足够的原子H, 也可以去除a-C形成VG^[42].

3.1.3 氩气Ar

Ar拥有较高的激发和电离电位, 可保持较高的电子温度, 有利于提高等离子体的稳定性. 稳定的高能等离子体可以将碳源气体充分裂解, 降低生长VG时所需的温度^[31]; 较高的电子温度使得基片表面附近形成局部电场, 引导石墨烯的垂直生长^[4,20]. 随着Ar浓度的上升, 促进了C₂、C_nH_x⁺等活性物质的形成. 与此同时, Ar带来的高电子密度也会促进原子H的形成, 有效刻蚀a-

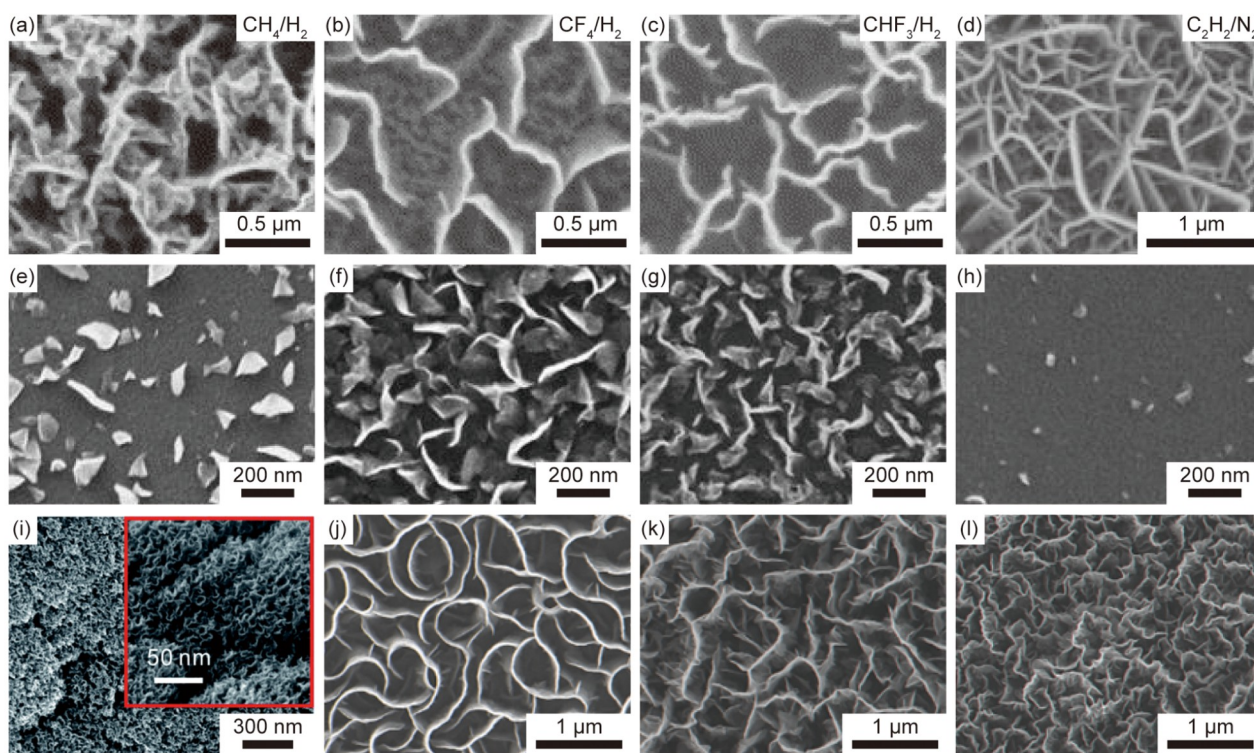


图 4 (网络版彩色)不同生长参数下的VG形态. 使用CH₄ (a)、CF₄ (b)、CHF₃ (c)、C₂H₂ (d)为碳源生长的VG的SEM图像^[31,32]; (e~h) 随着刻蚀气体浓度上升, 生长的VG的SEM图像^[41]; (i) 氮掺杂VG的SEM图像^[8]; 在导体(Cu) (j)、半导体(SiO₂/Si) (k)、绝缘衬底(quartz) (l)上生长的VG顶部SEM图像^[24]

Figure 4 (Color online) Morphology of VG under different parameters. SEM images of VG using CH₄ (a), CF₄ (b), CHF₃ (c), and C₂H₂ (d) as carbon source gas respectively^[31,32]; (e~h) SEM images of VG grown in different concentration of etching gas^[41]; (i) SEM image of nitrogen-doped VG^[8]; SEM images of VG grown on Cu (j), SiO₂/Si (k), and quartz (l) substrates from the top^[24]

C, 这些都对VG的生长起到积极作用^[43].

3.1.4 其他气体

除了上述常见的气体, 在少数情况下出于某些特殊目的, 还会向反应腔内通入其他气体组分. 例如: 在只有CH₄和Ar的气氛条件下生长VG, 可能会出现因未能获得足够的原子H刻蚀a-C而无法形成VG的情况, 此时向系统中加入O₂、CO₂、H₂O可以改善情况^[44]; 引入富含其他元素(如氮、硼)的气体可以生长出掺杂其他元素的VG^[8,41,45,46](图4(i)).

3.1.5 气体比例

气体比例对VG能否生长以及VG的结构都有影响, 因此严格控制气体比例对VG生长意义重大. Wu等人^[47]发现当H₂:CH₄的浓度比在4~8时, 容易形成VG. 当H₂:CH₄的浓度比为4:1时, 在衬底上观察到黑色粉末和零星成核位点, 并未发现VG; 当H₂:CH₄的浓度比提升为8:1时, 观察到了花瓣状VG; 当H₂:CH₄的浓度比提升到10:1时, 薄膜的石墨结构变差^[48]. 由于研究设备的差异, 上述参数并不适用于所有PECVD环境, 但其揭示的不同气体配比下的VG结构演变规律具有一定的普遍参考意义.

前文已经讲述了Ar引入的诸多好处, 目前没有研究表明Ar浓度过高对VG生长有不利影响, 但是较高的Ar浓度会增加激发源的反射功率, 降低能量传递效率^[49], 出于节能考虑, 应对Ar的浓度进行控制. 随着Ar浓度的提升(Ar:CH₄从1:7到7:1), VG的形态逐渐由高度扭曲的波浪状转变为竖直生长^[49,50].

3.2 衬底

衬底自身的性质(如导电性、碳溶解度)对VG的成核、结构有重要影响. Ghosh等人^[51,52]在多种衬底上生长VG, 研究发现VG的生长结构和缺陷因衬底材料而异. Xie等人^[24]分别在导电材料(Cu)、半导体材料(Si/SiO₂)和绝缘材料(石英)上生长VG, 发现导电性越强的衬底, 其诱导碳纳米片垂直生长的能力越强, 生长出来的VG的高度越高, 分支越少; 相反, 在导电性差的衬底上形成的VG高度低, 分枝多, 形成无序的网络结构(图4(j~l)).

如果衬底本身具有特殊结构, 则生成的VG还可以具有更复杂的多级结构. 比如在具有3D泡沫骨架结构的衬底(泡沫铜、泡沫镍或者煅烧处理后的扇贝)上生长VG, 可以获得多级的石墨烯泡沫^[13,53,54].

VG在不同衬底上的附着力不同, 一般来说, 衬底

与石墨烯层的作用属于范德华力范围, 在长期受到外部载荷作用的工况下, 薄膜容易脱落, 如果使VG和衬底形成化学键, 两者之间的附着将会更加可靠. Zhou等人^[55]利用电子束蒸发技术将10 nm厚的Ti薄膜沉积在石英玻璃上, 再生长VG, VG与衬底以Ti-C键的形式结合在一起, 经过多次摩擦, 薄膜仍能保持较好的性能.

3.3 温度

研究表明较高的温度有利于提升VG的高度和生长速率^[4,43], 但也会加剧分子热运动导致石墨烯纳米片横向生长^[4]. 当温度升高时, 还观察到VG密度变大的现象^[56]. 温度还会影响VG的缺陷类型, 随着温度的升高, VG的缺陷类型逐渐由空位型转变为边缘型^[56].

3.4 气压

随着气压升高, 腔室内的CH_x自由基、C₂以及原子氢浓度升高, 但是VG生长的高度却在下降, 这可能是因为原子氢浓度升高, 加剧了对VG的刻蚀. 同时, 随着气压降低, 电子密度和离子通量较大提高^[43], 这是由于较低的压力有利于实现更高的电子温度, 生成的等离子体更稳定, 这有利于VG的生长. 但是气压低导致的CH_x自由基、C₂浓度降低也会导致VG的低生长速率.

3.5 生长时间

通常而言, VG的生长高度随生长时间的增加而增加, 一些研究会通过控制生长时间制备不同高度的VG样品, 从而研究VG高度对性能的影响. 一方面, 过短的生长时间不足以形成VG; 另一方面, 随着VG高度的增加, 石墨烯纳米片的取向逐渐趋于无序, 最终停止垂直生长, 因而VG的高度不会随生长时间无限增加^[48].

3.6 VG的CVD技术发展趋势——低温CVD生长

目前利用PECVD方法在不额外使用外热源的条件制备VG, 生长温度大多在500°C以上, 如果能进一步降低VG的生长温度, 不仅能降低能耗, 还可以使衬底的选择更加多样化. 图5总结了近20余年来VG薄膜的生长温度变化趋势. 目前, 人们已经关注到电子回旋共振(electron cyclotron resonance, ECR)技术在VG低温生长方面的优势. 2021年, Çelikel等人^[57]使用ECR-CVD方法在SiO₂表面室温条件下(~25°C)生长VG. 值得注意的是, 该研究中并没有形成尖锐的、高纵深比的VG形貌, 而是介于水平和站立之间的类似褶皱结构, 但是这

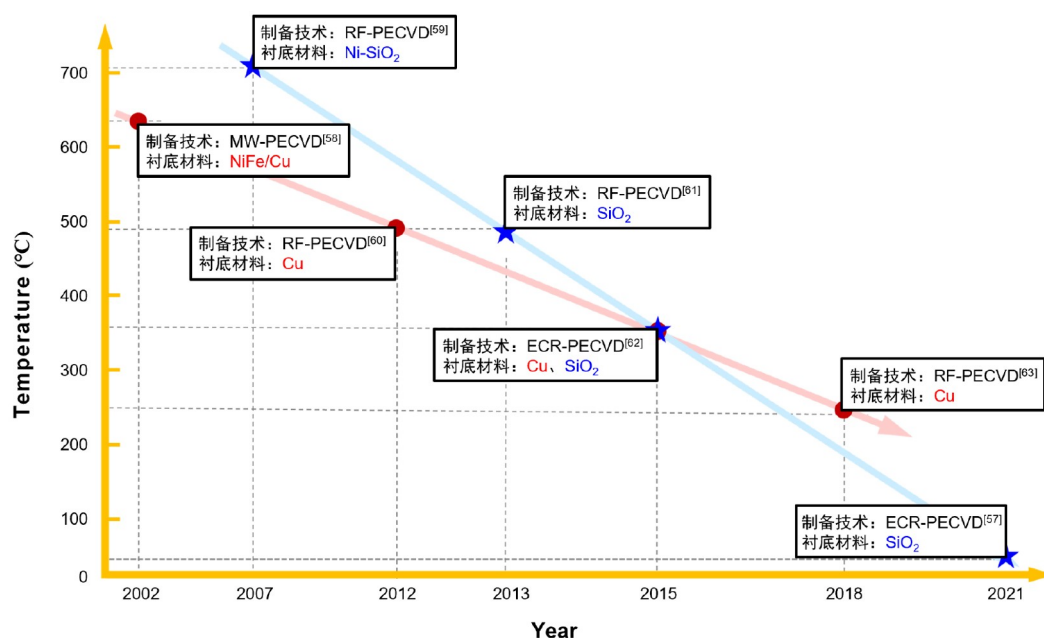


图 5 (网络版彩色)PECVD技术制备VG的生长温度演变历程^[57-63]

Figure 5 (Color online) The change history of temperatures for VG grown by PECVD techniques^[57-63]

也是对VG低温生长的有益探索, 仍有进一步研究的价值. 结合等离子体和电场的重要作用, 我们认为ECR技术和电场诱导有可能是VG低温生长的突破方向. ECR技术利用磁场实现电子的回旋加速运动, 可以获得较高的电离效率, 从而激发出高密度的等离子体, 因而可以在低温低压条件下形成VG结构; 此外, 极板间施加的偏置电压大小也会引起VG结构的变化.

4 VG的应用进展

下面按照1.1节汇总的VG结构特点, 分别介绍其在各领域的应用研究进展. 需要指出的是, 在各类应用研究中, 利用的结构特点可能有多种, 因此在各项研究中的介绍有所交叉. 下文的分类仅代表一种梳理思路, 并非唯一方式.

4.1 超级电容-热交换(大比表面积)

双电层电容器通过电荷分离来存储能量, 要求电极材料比表面积大、电子迁移率高, VG显然符合这两个条件. 提高VG生长高度及亲水处理可以增大比电容. 生长高度为12 μm 的VG在电流密度为1 mA/cm^2 (~ 0.05 Hz)条件下测得比电容为2 mF/cm^2 ^[64]; 而生长高度为40 μm 的VG在电流密度为100 mV/s (~ 0.05 Hz)条件下测得比电容为8.4 mF/cm^2 , 该高度的VG电极的比电

容比水平石墨烯电极的比电容高38%^[38](图6(a)). Sahoo等人^[65]通过氧等离子体将原本疏水的VG表面转变为亲水表面, 亲水VG电极的比电容相对于未处理的VG电极增加了10倍.

VG大的表面积提供了充足的热交换接触, 可用作热传导材料. Ren等人^[54]以泡沫金属为衬底制备出多级石墨烯泡沫(h-G)制作的海水净化装置, 当光照的辐射功率从1 kW/m^2 提高到5 kW/m^2 时, h-G的表面温度从33.5°C上升至114.8°C, 装置可以实现全向光吸收(图6(b)), 其光-热转化效率高达90%. Cui等人^[5]在钠钙玻璃上合成VG薄膜, 在20~80 V的电压范围内都能在3 min内达到稳定的最高温度, 通过控制电压可以达到控制温度的效果, 并且升温过程中, 薄膜各处的温度分布十分均匀.

4.2 电磁屏蔽-电化学电极(高孔隙率)

VG的高孔隙率可以影响电磁波在其内部的传播, 进一步引入缺陷或者构建更复杂的VG网络结构可以有效屏蔽电磁波. Wang等人^[53]在泡沫金属(MF)上生长出多级20 μm 厚的VG/MF薄膜, 增强了电磁波在复合薄膜中的内反射和吸收. 在频率8.2~12.4 GHz的X波段, VGNs/CF薄膜的平均电磁屏蔽效能达到81.7 dB, 比CF薄膜提高了25.9%, 显示出优秀的电磁

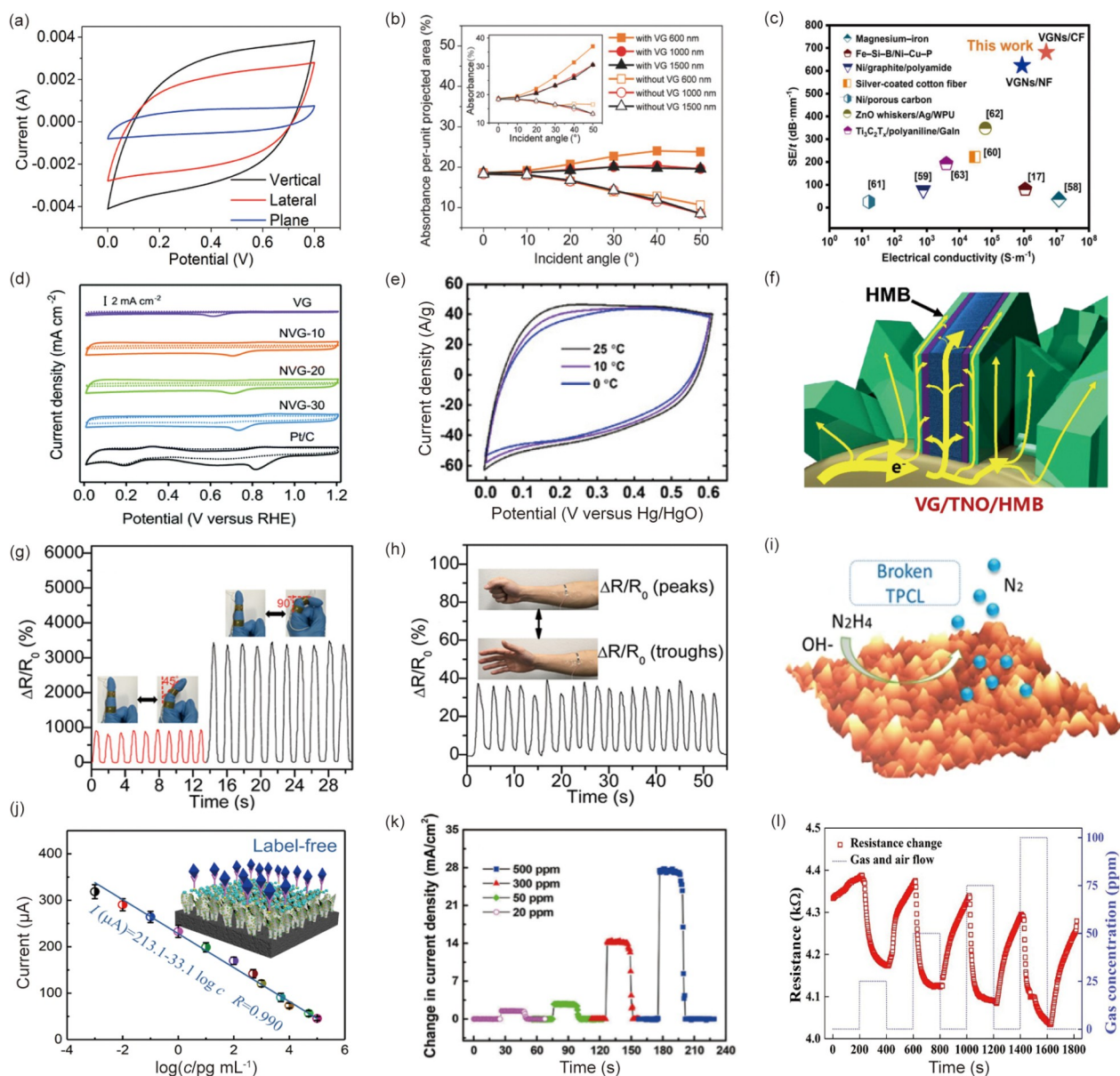


图 6 (网络版彩色)VG的应用。(a) VG、水平石墨烯、石墨电极的伏安循环曲线^[38]；(b) VG与非VG材料在不同入射角下的光吸收率^[54]；(c) 各种材料的电磁屏蔽效能^[53]；(d) VG、氮掺杂VG、Pt/C电极的伏安循环曲线^[81]；(e) VG/MnO₂电极材料在较低温度下的伏安循环曲线^[67]；(f) VG-TNO-HMB电极的电子转移示意图^[70]；(g, h) VG柔性应变传感器的应变响应曲线^[39]；(i) VG用于肼燃料电池电极以减小电极表面气泡的尺寸^[76]；(j) VG生物传感器对甲胎蛋白的浓度响应曲线^[82]；(k) VG气体传感器对氧气浓度的响应曲线^[84]；(l) VG气体传感器的电阻随NO₂浓度改变的变化^[85]

Figure 6 (Color online) Applications of VG. (a) Cyclic voltammetry curves of VG, lateral graphene and graphite electrodes^[38]；(b) absorbance of graphene materials with and without VG under varied incident angles^[54]；(c) comparison of electromagnetic interference shielding performance of different materials^[53]；(d) cyclic voltammetry curves of VG, NVG and Pt/C^[81]；(e) cyclic voltammetry curve of VG electrode at different temperatures^[67]；(f) schematic illustration of electron transfer of VG-TNO-HMB electrode^[70]；(g, h) strain-dependent response of stretchable VG strain sensor^[39]；(i) using VG electrodes to lessen bubbles produced on the electrode surface of the hydrazine fuel cell^[76]；(j) response of VG biosensor for a range of alpha-fetoprotein concentration^[82]；(k) concentration-dependent transient current response of VG gas sensor under O₂ exposure^[84]；(l) electrical resistance change of the VG-based gas sensor depending on nitrogen dioxide concentration^[85]

屏蔽效果(图6(c)).

电化学过程中, 平衡的孔隙结构对于活性位点的充分暴露和利用至关重要. Wu等人^[8]通过调节氮气的

流速以达到调节VG孔隙结构的目的, 以寻找有利于氧化还原反应的结构. 基于这种氮掺杂的VG制作了锌-空气电池, 峰值功率密度高达167.9 mW/cm², 不仅高于商

用的Pt/C电极(101.2 mW/cm^2), 而且在长时间放电中表现出良好的耐久性(图6(d)).

4.3 赝电容器-阳极骨架-磁传感(开放通道)

赝电容器通过可逆的法拉第反应来存储电荷, 其电极材料往往选用金属氧化物, VG良好的结构稳定性和开放的通道, 可以作为修饰材料起到支撑加固、提高电荷传导的作用, 以提高比电容. Sha等人^[66]通过水热法和电化学方法将VG沉积到 MnO_2 上开发出一种多层碳纤维电极, 这种多层电极具有相对较大的面电容(546.3 mF/cm^2), 且拥有极高的循环稳定性(10000次循环后有99.3%的电容保持率). 赝电容器在低温条件下的稳定性较差, Kong等人^[67]开发了一种结合石墨烯网络、VG和 MnO_2 的分层赝电容电极, 该电极在0和 -30°C 下的电容保持率分别为90.7%和80.8%, 在 $-30\sim 60^\circ\text{C}$ 的温度范围内反复加热、冷却5000次循环后的电容保持率为86.0%, 具有与双电层电容器媲美的出色低温稳定性(图6(e)).

VG良好的导电性和多孔性也为离子-电子转移提供了便捷的通道, 因此在离子电池的阳极骨架中有优异的表现. Sun团队^[68,69]利用PECVD方式在Zn离子电池和Na离子电池阳极骨架表面直接生长了VG涂层, 利用VG良好的纵向导电性分散了集中的电荷, 从而显著提高了电池性能. Deng等人^[70]合成了一种VG-TNO-HMB夹层阵列的材料作为锂离子电池电极, 该电极具有明显的高倍率容量和较长的长循环寿命(图6(f)). Wang等人^[71]开发了一种 Al_2O_3 涂覆的氮掺杂的VG电极钠离子电池的阳极, 电极在电流密度为 0.1 A g^{-1} 时可提供 835.0 mAh g^{-1} 的高容量, 在5000次循环后能保持92.3%的容量.

利用磁阻效应, 可通过检测材料阻值在外部磁场中的变化反映外部磁场的变化. 传统磁阻材料中加入VG, 垂直的纳米片可以抑制涡流, 重新分布表面磁场, 提高横向磁导率. Zhang等人^[72]发现当VG包覆在Fe-CuNbSiB非晶带单侧表面时, 材料的场依赖性磁阻效应从14%提升至18%.

4.4 柔性可穿戴传感(微观裂纹)

传感器件朝柔性、可穿戴的方向发展是一个新的趋势, 最基本的要求是材料能在应力的作用下保持良好的导电性. 除此之外, 高端的柔性可穿戴传感器还要求材料同时具有高的可拉伸性和灵敏度. 得益于

VG内部的微观裂纹, 由VG制成的柔性可穿戴传感器同时具有出色的灵敏度和拉伸性. Wu等人^[39]开发了一种具有三明治结构(PDMS-VG-PDMS)的应变传感器, 该传感器同时具有高灵敏度(标距系数 ~ 32.6)、宽应变范围($\sim 120\%$)、良好的线性度和出色的耐用性, 在开发柔性可穿戴设备方面具有巨大潜力(图6(g, h)). Ahmadi等人^[73]基于听觉毛细胞传感原理, 使用PVA水凝胶和VG的双层结构开发了一种柔性声学传感器, 该传感器具有可靠的中频输出($4\sim 9 \text{ kHz}$)和“高频”灵敏度($13\sim 20 \text{ kHz}$). Yang等人^[74]提出了一种基于VG的柔性压阻传感器, 用于常规测量, 如桡动脉和颈动脉脉搏以及呼吸频率, 通过反馈的信息来评估患者的各项身体指标以检测潜在健康风险. Yao等人^[75]在柔性衬底上直接制备垂直石墨烯阵列, 基于此开发的电子皮肤能够灵敏感知表面压力、气流、温度和粗糙度的变化, 其传感特性包括超快响应能(6.7 ms)和恢复(13.4 ms)、宽压力感应范围($2.5 \text{ Pa}\sim 1.1 \text{ MPa}$)、宽应变检测范围($0.5\%\sim 250\%$)以及高灵敏度和强大的可循环性.

4.5 电化学电极-生物电极-生物电化学传感(丰富边缘)

肼燃料电池存在气体残留在电极表面的问题. Akbar等人^[76]将VG材料用于肼燃料电池电极, 利用VG锋利的边缘可以快速去除电极表面产生的 N_2 气泡(图6(i)), 电极表面产生的气泡平均直径从 $300 \mu\text{m}$ 减小到了 $40 \mu\text{m}$, 有效提高了电极效率. VG锋利的边缘可以穿透细胞膜, 对部分细菌具有良好的抑制效果. Pandit等人^[77]研究发现, 在VG表面培养的大肠杆菌和表皮链球菌的生物活性均减少了70%~80%, VG薄膜的抑菌效果与其边缘密度^[78]以及其相对于微生物大小的相对表面粗糙度^[79]有关.

VG丰富的边缘有利于细胞附着, 可用作培养细胞的结构支架. Watanabe等人^[80]对VG进行 O_2 或 N_2 的等离子体处理, 使VG表面显示出亲水性, 加强了活细胞在VG边缘的附着. Borghi等人^[63]利用VG培养人骨细胞, 相比于其他材料, 人骨细胞在VG材料上的附着率和增殖率可以达到前者的75%, 同时VG材料表现出明显的对细胞分化行为的调控.

VG丰富的边缘可以搭载生物检测分子, 同时VG高效的电极网络可以捕捉微弱的电流变化, 因此VG可用作生物电化学传感器. Chen等人^[81]开发出一种对乳

酸敏感的生物电化学传感器, 利用 O^{2-} 离子对VG膜修饰, 提高了其对乳酸特异性酶的固定, 乳酸氧化产生的催化电流显著增加, 实现了乳酸浓度的指数范围检测 ($1.0 \mu\text{mol/L} \sim 10.0 \text{ mmol/L}$)。Sun等人^[82]在AuPt杂化纳米颗粒修饰的玻碳电极上直接生长VG并以此作为传感平台, 用于检测患者血清中甲胎蛋白的浓度实现癌症检测。该传感平台的检测范围为 $0.1 \text{ pg/mL} \sim 1 \text{ ng/mL}$, 灵敏度和检测极限分别为 $43.3 \mu\text{A}/\log(\text{pg mL}^{-1})$ 和 0.7 fg mL^{-1} , 证实了该传感器满足此类检测的需求(图6(j))。

4.6 气体传感(活性位点)

VG拥有大量活性位点, 大的表面积将这些活性位点充分暴露; 此外, 垂直的纳米片有利于电子快速转移, 这些都有利于气体传感器实现低浓度快速响应^[83]。Roy等人^[84]基于VG与吸电子基团作用时表现出p型行为, 与供电子基团作用时表现出n型杂化的特性, 制造了一种结构为EGNW-SiC-Si的超灵敏气体传感器, 对于 H_2 的灵敏度高达 $82 \mu\text{A ppm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 。该传感器能在极低浓度条件下 (0.5 ppm) 实现超快速响应 (500 ms) (图6(k)), 同时对 O_2 和 H_2 表现出明显的正负效应。Kwon等人^[85]开发了一种基于VG的气体传感器用以检测 NH_3 和 NO_2 两种有毒气体(图6(l)), 检测极限浓度约为 15 ppm , 原始的VG对 NO_2 的浓度变化更为敏感。而在Zhu等人^[86]的研究中, 通过在VG上添加含氧官能团, 可以改善其对 NH_3 的传感性能。

5 VG薄膜生长技术和应用的挑战与展望

PECVD在生长VG薄膜方面拥有众多优势, 但是该技术还面临以下挑战。

(1) 目前, 对于使用PECVD生长VG的机理并未完善。虽然已有多种关于石墨烯片成核和垂直生长的理论解释, 但是由于PECVD的生长环境较为复杂, 其他因素对VG生长的影响值得进一步探究。此外, 在不同的生长参数下, 何种生长机制为主导也尚没有明确。PECVD技术生长VG薄膜最大的优势是可以实现调控, 然而有关理论的不足使得目前对于VG生长调控还不完善, 这在一定程度上阻碍了VG生长技术走向成熟。

(2) PECVD制备VG的方法成本高, 产量低。PECVD生长VG薄膜往往需要在较为苛刻的条件下进行, 比如高温、高真空度、精确的气体比例等, 生产的

VG的面积和质量受到严重限制。此外, 缺乏对实验参数(如气源、生长时间、等离子体功率等)与VG微观结构之间关系的系统研究工作, 导致各种PECVD技术缺乏统一的理论指导。

(3) 生长衬底的限制。目前, VG的生长衬底多为金属和一小部分的非金属及其化合物, 而其他的材料很多都无法在高温低压的环境中稳定存在, 这大大限制了衬底的可选范围; 无法在任意材料的衬底上直接生长VG, 意味着VG的转移工艺成为实际生产的一个新问题: VG薄膜转移到目标材料的过程中存在杂质残留与污染、薄膜结构破坏以及转移后薄膜附着力下降的问题, 导致VG薄膜的性能、寿命、可靠性下降。

在上述现状的基础上, 展望未来VG薄膜的生长技术方向:

(1) 降低VG的生长温度: 目前, VG低温生长的工艺已经有了初步的成果, 已经出现了PECVD在室温条件下生长VG的报道, 但是仅仅针对 SiO_2 衬底, 对于其他类型的衬底是否能在室温条件下稳定生长VG仍需进一步地探索。降低VG生长温度可以选择更多低熔点材料作为衬底, 有助于VG实现直接在目标材料上的生长而无需转移工序, 从而拓展其应用范围。

(2) 柔性衬底上直接生长VG: 各种聚合物材料应用广泛, 且拥有作为柔性衬底材料的潜力, 但是由于聚合物材料熔点普遍较低且绝缘, 而且碳原子难以在其表面扩散, 目前关于VG与柔性衬底的结合大都是通过转移实现。柔性器件对于薄膜附着能力的要求较高, 而转移又不利于薄膜的附着, 因此突破VG在聚合物材料上直接生长, 有助于VG材料在可穿戴设备和柔性电子领域的应用。

6 总结

本文从结构性质、生长机理、生长技术以及潜在应用4个方面综述了目前VG的PECVD研究进展。毫无疑问, VG是一种具有独特结构的复杂材料, 它拥有外露的锋利边缘、多孔隙结构、内部复杂的纳米通道和超大的比表面积, 这些都使得它的物理化学性质与水平生长的石墨烯有很大不同, 正是这些复杂的形貌结构使得VG具有巨大的研究价值和应用潜力。随着生长技术的进步和调控机制的进一步完善, VG将有望为新型电源、高灵敏传感器、生物医疗技术、柔性可穿戴电子等领域带来革命性创新。

参考文献

- 1 Ando Y, Zhao X, Ohkohchi M. Production of petal-like graphite sheets by hydrogen arc discharge. *Carbon*, 1997, 35: 153–158
- 2 Hao C X, Wang X D, He Y, et al. PECVD synthesis of graphene toward wide applications: Progress and prospects (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 1893–1905 [郝朝旭, 王雪东, 何燕, 等. 基于PECVD技术的石墨烯可控制备与应用: 现状与展望. 科学通报, 2024, 69: 1893–1905]
- 3 Ma Y, Li Z, Han J, et al. Vertical graphene canal mesh for strain sensing with a supereminent resolution. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 32387–32394
- 4 Zhang T T, Lv B H, Fan C C, et al. Controllable fabrication of vertical graphene with tunable growth nature by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition. *ACS Omega*, 2023, 8: 36245–36252
- 5 Cui L, Cui K, Ci H, et al. Transparent electrothermal heaters based on vertically-oriented graphene glass hybrid materials. *Nanomaterials*, 2019, 9: 558
- 6 Davami K, Shaygan M, Kheirabi N, et al. Synthesis and characterization of carbon nanowalls on different substrates by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, 2014, 72: 372–380
- 7 Ganesan K, Ghosh S, Gopala Krishna N, et al. A comparative study on defect estimation using XPS and Raman spectroscopy in few layer nanographitic structures. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 22160–22167
- 8 Wu Z, Zhang Y, Li L, et al. Nitrogen-doped vertical graphene nanosheets by high-flux plasma enhanced chemical vapor deposition as efficient oxygen reduction catalysts for Zn–air batteries. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 23248–23256
- 9 Ma Y, Jang H, Kim S J, et al. Copper-assisted direct growth of vertical graphene nanosheets on glass substrates by low-temperature plasma-enhanced chemical vapour deposition process. *Nanoscale Res Lett*, 2015, 10: 308
- 10 Zhao J, Shaygan M, Eckert J, et al. A growth mechanism for free-standing vertical graphene. *Nano Lett*, 2014, 14: 3064–3071
- 11 Cai M, Outlaw R A, Butler S M, et al. A high density of vertically-oriented graphenes for use in electric double layer capacitors. *Carbon*, 2012, 50: 5481–5488
- 12 Li X, Cai W, Colombo L, et al. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano Lett*, 2009, 9: 4268–4272
- 13 Shi L, Chen K, Du R, et al. Scalable seashell-based chemical vapor deposition growth of three-dimensional graphene foams for oil–water separation. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6360–6363
- 14 Chen J, Wen Y, Guo Y, et al. Oxygen-aided synthesis of polycrystalline graphene on silicon dioxide substrates. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17548–17551
- 15 Ci H, Ren H, Qi Y, et al. 6-inch uniform vertically-oriented graphene on soda-lime glass for photothermal applications. *Nano Res*, 2018, 11: 3106–3115
- 16 Zhang Y, Sui Y, Chen Z, et al. Role of hydrogen and oxygen in the study of substrate surface impurities and defects in the chemical vapor deposition of graphene. *Carbon*, 2021, 185: 82–95
- 17 Wang H, Gao E, Liu P, et al. Facile growth of vertically-aligned graphene nanosheets via thermal CVD: The experimental and theoretical investigations. *Carbon*, 2017, 121: 1–9
- 18 Yang Q, Wu J, Li S, et al. Vertically-oriented graphene nanowalls: Growth and application in Li-ion batteries. *Diamond Relat Mater*, 2019, 91: 54–63
- 19 Tu C H, Chen W, Fang H C, et al. Heteroepitaxial nucleation and growth of graphene nanowalls on silicon. *Carbon*, 2013, 54: 234–240
- 20 Sun J, Rattanasawatesun T, Tang P, et al. Insights into the mechanism for vertical graphene growth by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 7152–7160
- 21 Xiong F, Qian F, Sun J, et al. PECVD of vertical graphene: Local plasma or nonlocal plasma? *Nano*, 2022, 17: 2250075
- 22 Yu K, Wang P, Lu G, et al. Patterning vertically oriented graphene sheets for nanodevice applications. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 537–542
- 23 Xu S, Wen Y, Chen Z, et al. Vertical graphene arrays as electrodes for ultra-high energy density AC line-filtering capacitors. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 24505–24509
- 24 Xie S, Huang J, Zhang Y, et al. Effect of substrate types on the structure of vertical graphene prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Nanomaterials*, 2021, 11: 1268
- 25 Ci H N, Sun J Y. Chemical vapor deposition design of graphene powders toward energy applications (in Chinese). *Chin Sc Bull*, 2019, 64: 3327–3339 [慈海娜, 孙靖宇. 基于化学气相沉积技术的粉体石墨烯的制备及能源领域应用. 科学通报, 2019, 64: 3327–3339]
- 26 Seo D H, Rider A E, Kumar S, et al. Vertical graphene gas- and bio-sensors via catalyst-free, reactive plasma reforming of natural honey. *Carbon*, 2013, 60: 221–228

- 27 Seo D H, Han Z J, Kumar S, et al. Structure-controlled, vertical graphene-based, binder-free electrodes from plasma-reformed butter enhance supercapacitor performance. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 1316–1323
- 28 Wu A, Li X, Yang J, et al. Upcycling waste lard oil into vertical graphene sheets by inductively coupled plasma assisted chemical vapor deposition. *Nanomaterials*, 2017, 7: 318
- 29 Wang Z, Li Y, Liu J, et al. Microwave plasma-induced growth of vertical graphene from fullerene soot. *Carbon*, 2021, 172: 26–30
- 30 Obraztsov A N, Zolotukhin A A, Ustinov A O, et al. DC discharge plasma studies for nanostructured carbon CVD. *Diamond Relat Mater*, 2003, 12: 917–920
- 31 Teii K, Shimada S, Nakashima M, et al. Synthesis and electrical characterization of n-type carbon nanowalls. *J Appl Phys*, 2009, 106: 084303
- 32 Shiji K, Hiramatsu M, Enomoto A, et al. Vertical growth of carbon nanowalls using rf plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Diamond Relat Mater*, 2005, 14: 831–834
- 33 Mori S, Ueno T, Suzuki M. Synthesis of carbon nanowalls by plasma-enhanced chemical vapor deposition in a CO/H₂ microwave discharge system. *Diamond Relat Mater*, 2011, 20: 1129–1132
- 34 Yu K, Bo Z, Lu G, et al. Growth of carbon nanowalls at atmospheric pressure for one-step gas sensor fabrication. *Nanoscale Res Lett*, 2011, 6: 202
- 35 Meško M, Vretenár V, Kotrusz P, et al. Carbon nanowalls synthesis by means of atmospheric dcPECVD method. *Physica Status Solidi (b)*, 2012, 249: 2625–2628
- 36 Kondo S, Kawai S, Takeuchi W, et al. Initial growth process of carbon nanowalls synthesized by radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 2009, 106: 094302
- 37 Ouyang K, Guo G, Liu Y, et al. Facile synthesis of heterogeneous Co₃O₄-nanowires/vertical-graphene-nanosheets on Ni foam for high performance supercapacitors. *Mater Lett*, 2019, 251: 176–179
- 38 Zhang Y, Zou Q, Hsu H S, et al. Morphology effect of vertical graphene on the high performance of supercapacitor electrode. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 7363–7369
- 39 Wu S, Peng S, Han Z J, et al. Ultrasensitive and stretchable strain sensors based on mazelike vertical graphene network. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 36312–36322
- 40 Shang N G, Staedler T, Jiang X. Radial textured carbon nanoflake spherules. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 103112
- 41 Ghosh S, Polaki S R, Krishna N G, et al. Influence of nitrogen on the growth of vertical graphene nanosheets under plasma. *J Mater Sci*, 2018, 53: 7316–7325
- 42 Qi J L, Wang X, Zheng W T, et al. Ar plasma treatment on few layer graphene sheets for enhancing their field emission properties. *J Phys D-Appl Phys*, 2010, 43: 055302
- 43 Yoon M Y, Jeong J R, Lee H C, et al. Plasma low-energy ion flux induced vertical graphene synthesis. *Appl Surf Sci*, 2023, 636: 157814
- 44 Bo Z, Yu K, Lu G, et al. Understanding growth of carbon nanowalls at atmospheric pressure using normal glow discharge plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, 2011, 49: 1849–1858
- 45 Cui L, Huan Y, Shan J, et al. Highly conductive nitrogen-doped vertically oriented graphene toward versatile electrode-related applications. *ACS Nano*, 2020, 14: 15327–15335
- 46 Zhai P, Xuan X, Li H, et al. Boron and nitrogen co-doped vertical graphene electrodes for scalp electroencephalogram recording. *Carbon*, 2022, 189: 71–80
- 47 Wu Y, Yang B, Zong B, et al. Carbon nanowalls and related materials. *J Mater Chem*, 2004, 14: 469–477
- 48 Kulczyk-Malecka J, Santos I V J, Betbeter M, et al. Low-temperature synthesis of vertically aligned graphene through microwave-assisted chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 2021, 733: 138801
- 49 Manojkumar P A, Mangamma G, Amirthapandian S, et al. Role of process gas ratio on the structural and plasmonic properties of graphene nanowalls. *Diamond Relat Mater*, 2019, 97: 107452
- 50 Ghosh S, Ganesan K, Polaki S R, et al. Flipping growth orientation of nanographitic structures by plasma enhanced chemical vapor deposition. *RSC Adv*, 2015, 5: 91922–91931
- 51 Ghosh S, Ganesan K, Polaki S R, et al. Evolution and defect analysis of vertical graphene nanosheets. *J Raman Spectr*, 2014, 45: 642–649
- 52 Ghosh S, Ganesan K, Polaki S R, et al. Influence of substrate on nucleation and growth of vertical graphene nanosheets. *Appl Surf Sci*, 2015, 349: 576–581
- 53 Wang Z, Shen H, Luo K, et al. Synthesis of high-quality vertical graphene nanowalls on metal foams and their applications in EMI shielding. *Mater Today Commun*, 2022, 33: 104608
- 54 Ren H, Tang M, Guan B, et al. Hierarchical graphene foam for efficient omnidirectional solar–thermal energy conversion. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702590

- 55 Zhou F, Liu B, Li Z, et al. Adhesion-enhanced vertically oriented graphene on titanium-covered quartz glass toward high-stability light-dimming-related applications. *ACS Nano*, 2021, 15: 10514–10524
- 56 Zhu S, Zhang H, Wang J, et al. Research on the defect types transformation induced by growth temperature of vertical graphene nanosheets. *J Alloys Compd*, 2019, 781: 1048–1053
- 57 Çelikel Ö, Kavak H. Catalyst-free carbon nanowalls grown on glass and silicon substrates by ECR-MPCVD method. *Diamond Relat Mater*, 2021, 120: 108610
- 58 Wu Y, Qiao P, Chong T, et al. Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition. *Adv Mater*, 2002, 14: 64–67
- 59 Le Brizoual L, Belmahi M, Chatei H, et al. Transmission electron microscopy study of carbon nanostructures grown by MPACVD in CH₄/CO₂ gas mixture. *Diamond Relat Mater*, 2007, 16: 1244–1249
- 60 Terasawa T, Saiki K. Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, 2012, 50: 869–874
- 61 Wei D, Lu Y, Han C, et al. Critical crystal growth of graphene on dielectric substrates at low temperature for electronic devices. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 14121–14126
- 62 Park H J, Ahn B W, Kim T Y, et al. Direct synthesis of multi-layer graphene film on various substrates by microwave plasma at low temperature. *Thin Solid Films*, 2015, 587: 8–13
- 63 Borghi F F, Bean P A, Evans M D M, et al. Nanostructured graphene surfaces promote different stages of bone cell differentiation. *Nano-Micro Lett*, 2018, 10: 1–2
- 64 Aradilla D, Delaunay M, Sadki S, et al. Vertically aligned graphene nanosheets on silicon using an ionic liquid electrolyte: Towards high performance on-chip micro-supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 19254–19262
- 65 Sahoo G, Polaki S R, Ghosh S, et al. Temporal-stability of plasma functionalized vertical graphene electrodes for charge storage. *J Power Sources*, 2018, 401: 37–48
- 66 Sha Z, Zhou Y, Huang F, et al. Carbon fibre electrodes for ultra long cycle life pseudocapacitors by engineering the nano-structure of vertical graphene and manganese dioxides. *Carbon*, 2021, 177: 260–270
- 67 Kong J, Xiong G, Bo Z, et al. Well-aligned hierarchical graphene-based electrodes for pseudocapacitors with outstanding low-temperature stability. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 2788–2795
- 68 Li C, Sun Z, Yang T, et al. Directly grown vertical graphene carpets as Janus separators toward stabilized Zn metal anodes. *Adv Mater*, 2020, 32: 2003425
- 69 Lu C, Gao Z, Liu B, et al. Synchronous promotion in sodiophilicity and conductivity of flexible host via vertical graphene cultivator for longevous sodium metal batteries. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2101233
- 70 Deng S, Chao D, Zhong Y, et al. Vertical graphene/Ti₂Nb₁₀O₂₉/hydrogen molybdenum bronze composite arrays for enhanced lithium ion storage. *Energy Storage Mater*, 2018, 12: 137–144
- 71 Wang K, Wang C, Yang H, et al. Vertical graphene nanosheetsmodified Al current collectors for high-performance sodium-ion batteries. *Nano Res*, 2020, 13: 1948–1954
- 72 Zhang Y, Huang C, Duan Z, et al. Enhanced magnetoeffect of Fe_{75.5}Cu₁Nb₃Si_{1.5}B₇ ribbon covered by in-situ growth vertical graphene sheets. *Mater Lett*, 2018, 222: 131–134
- 73 Ahmadi H, Moradi H, Pastras C J, et al. Development of ultrasensitive biomimetic auditory hair cells based on piezoresistive hydrogel nanocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 44904–44915
- 74 Yang C, Shen Z, Yao C, et al. Integrated strain sensors with stretchable vertical graphene networks for non-invasive physiological assessment. *ACS Appl Electron Mater*, 2022, 4: 964–973
- 75 Yao D, Wu L, Shiwei A, et al. Stretchable vertical graphene arrays for electronic skin with multifunctional sensing capabilities. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134038
- 76 Akbar K, Kim J H, Lee Z, et al. Superaerophobic graphene nano-hills for direct hydrazine fuel cells. *NPG Asia Mater*, 2017, 9: e378
- 77 Pandit S, Cao Z, Mokkaapati V R S S, et al. Vertically aligned graphene coating is bactericidal and prevents the formation of bacterial biofilms. *Adv Mater Inter*, 2018, 5: 1701331
- 78 Lu X, Feng X, Werber J R, et al. Enhanced antibacterial activity through the controlled alignment of graphene oxide nanosheets. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: E9793–E9801
- 79 Zou F, Zhou H, Jeong D Y, et al. Wrinkled surface-mediated antibacterial activity of graphene oxide nanosheets. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 1343–1351
- 80 Watanabe H, Kondo H, Okamoto Y, et al. Carbon nanowall scaffold to control culturing of cervical cancer cells. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 244105
- 81 Chen Q, Sun T, Song X, et al. Flexible electrochemical biosensors based on graphene nanowalls for the real-time measurement of lactate.

- [Nanotechnology](#), 2017, 28: 315501
- 82 Sun D, Li H, Li M, et al. Electrochemical immunosensors with AuPt-vertical graphene/glassy carbon electrode for alpha-fetoprotein detection based on label-free and sandwich-type strategies. [Biosens Bioelectron](#), 2019, 132: 68–75
- 83 Yavari F, Chen Z, Thomas A V, et al. High sensitivity gas detection using a macroscopic three-dimensional graphene foam network. [Sci Rep](#), 2011, 1: 1–5
- 84 Roy P K, Haider G, Chou T C, et al. Ultrasensitive gas sensors based on vertical graphene nanowalls/SiC/Si heterostructure. [ACS Sens](#), 2019, 4: 406–412
- 85 Kwon S, Choi H, Lee S, et al. Room temperature gas sensor application of carbon nanowalls using electrical resistance change by surface adsorption of toxic gases. [Mater Res Bull](#), 2021, 141: 111377
- 86 Zhu S, Sun H, Liu X, et al. Room-temperature NH₃ sensing of graphene oxide film and its enhanced response on the laser-textured silicon. [Sci Rep](#), 2017, 7: 14773

Summary for “站立式石墨烯的化学气相沉积及其应用: 现状与展望”

Chemical vapor deposition and applications of vertical graphene: Progress and prospects

Haoxiong Ou, Xincheng Yan, Chao Wang^{*} & Dongfeng Diao

Institute of Nanosurface Science and Engineering, College of Mechatronics and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China

^{*} Corresponding author, E-mail: cwang367@szu.edu.cn

Vertical graphene (VG), also known as carbon nanowalls, carbon nanosheets, standing-up graphene, vertically aligned graphene arrays, etc., is a unique vertically aligned graphene material. On the one hand, VG possesses many of fundamental characteristics of graphene materials, for instance, high electrical conductivity, high thermal conductivity, structural and chemical stability, large specific surface area, chemically active edges and defects. On the other hand, due to its vertically aligned structure perpendicular to the substrate, non-stacking morphology, abundant exposed sharp edges, open channels, larger specific surface area and porous structure, VG exhibits special excellent properties, showing enormous application potential in various fields such as new energy, gas sensors, electrochemical biosensors, photothermal conversion, flexible sensing, electromagnetic shielding, field emission and semiconductors, etc. Various techniques have been developed for the synthesis of VG in a stable and reliable way, for example, directional freezing, plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), KOH assisted hydrothermal and substrate sputtering. Among all these methods, plasma enhanced chemical vapor deposition gradually becomes the principal method used for VG fabrication currently due to its intriguing merits of large-area synthesis, low substrate temperature, catalyst-free substrates, high growth rate and controllable process. In addition, introducing plasma into the chemical vapor deposition system enables to regulate the growth of VG. A widely accepted growth mechanism of VG including 3 primary growth stages is proposed as follows: The formation of buffer layers, nucleation, and vertical growth stages. Although this three-stage mechanism has been proved by numerous experimental observations during the PECVD process, there is still a lack of unified and systematic understanding which can guide VG growth precisely for rational structure design. Thus, controllable growth of VG with desirable characteristics for specific applications remains a challenge and it is significant and worthwhile to provide guidelines on the design of every parameter. The vertically aligned structure of VG is a complex result of the actions of carbon materials under conditions such as electric field, temperature field, energetic plasma and substrate catalysis during the PECVD process. The morphology and structure of VG are strongly influenced by a series of operation parameters including carbon sources, etching gas, temperature, pressure and growth time. So far, successful applications of VG include various sensors, stretchable electronic devices, protective coatings, electromagnetic shielding, heating devices, electrode batteries, bio-based materials and other fields. However, there are some limitations left in synthesis methods nowadays, and the application development of VG films in scenarios such as wearables and flexible electronics progressed slowly. Because wearables electronics are mostly based on the flexible materials as substrates considered to be high-temperature sensitive, we assume that the direct growth of VG on flexible substrates at low temperature is likely to become the key for the technological breakthroughs in the future. Furthermore, more efforts are needed in controllable morphology engineering. This paper reviews the progress of VG from four aspects: Structure and properties, formation mechanism, synthesis technology, and applications. Finally, the challenges and future prospects of VG materials are discussed.

vertical graphene (VG), plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), mechanism of growth of VG, flexible sensing

doi: [10.1360/TB-2024-0365](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0365)