

快速电化学剥离天然脉石墨制备石墨烯用于透明导电薄膜的研究

后浩^{1,2a,2b}, 代文^{2a,2b}, 孙红岩^{2a,2b}, 赵文杰^{2a,2b}, 林正得^{2a,2b}, 周红洋¹

(1.合肥工业大学宣城校区 化工与食品加工系, 安徽 宣城 242000;
2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a.中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室,
b.浙江省海洋与防护重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要: **目的** 开发一种基于电化学剥离天然脉石墨的石墨烯量产制备工艺, 并研究其剥离石墨烯的品质, 最后验证以该量产石墨烯作为原料制备透明导电薄膜的可行性。**方法** 以相同的电化学工艺剥离天然脉石墨、高定向热解石墨以及人工石墨制备石墨烯, 然后用共聚焦光学显微镜 (OM)、扫描探针显微镜 (AFM)、拉曼光谱仪 (Raman) 和 X-射线光电子能谱仪 (XPS) 考察天然脉石墨剥离的石墨烯尺寸和品质, 并将其与另外两种石墨烯及基于文献报道的热/化学还原氧化石墨烯进行对比, 最后以天然脉石墨剥离的石墨烯制备成透明导电膜并测量其电导率和透光率。**结果** 以天然脉石墨通过电化学剥离得到的石墨烯主要以 1—3 层石墨烯为主, 平均横向尺寸和厚度分别为 5.9 μm 和 2.4 nm。Raman 及 XPS 分析表明, 该石墨烯的品质可与电化学剥离高定向热解石墨得到的石墨烯相媲美, 并且优于人工石墨烯和基于热/化学还原的氧化石墨烯的品质。最后以天然脉石墨烯为原料, 通过界面自组装及后续的转移工艺于石英基板上制备了透明的石墨烯导电薄膜, 在 83.1% 的透光率下, 该薄膜的方阻低至 13 $\text{k}\Omega/\square$, 相对于以人工石墨经电化学剥离得到的石墨烯为原料所制备的导电薄膜有较大的提升。**结论** 以天然脉石墨作为原料并通过电化学剥离得到的石墨烯的尺寸较大、缺陷少、官能化程度低, 可应用于透明导电膜的制备, 这主要归因于天然脉石墨的致密结晶性及高含碳量。

关键词: 电化学剥离; 天然脉石墨; 石墨烯; 自组装; 透明导电薄膜; 方阻

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)09-0049-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.007

Transparent Conductive Film Fabricated with Graphene from Fast Electrochemical Exfoliation of Natural Vein Graphite

HOU Hao^{1,2a,2b}, DAI Wen^{2a,2b}, SUN Hong-yan^{2a,2b}, ZHAO Wen-jie^{2a,2b},
LIN Zheng-de^{2a,2b}, ZHOU Hong-yang¹

(1.Department of Chemical Engineering and Food Processing, Hefei University of Technology, Xuancheng Campus, Xuancheng 242000, China; 2. a. Key Laboratory of New Marine Materials and Application Technologies,

收稿日期: 2018-03-15; 修订日期: 2018-06-04

Received: 2018-03-15; Revised: 2018-06-04

基金项目: 浙江省重点研发计划 (2015C0101006); 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA13040601); 宁波市自然科学基金 (2017A610049)

Fund: Zhejiang Province Key Technology Project (2015C01006), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA13040601) and Ningbo Municipal Nature Science Foundation (2017A610049)

作者简介: 后浩 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为石墨烯应用。

Biography: HOU Hao (1994—), Male, Master, Research focus: graphene application.

通讯作者: 周红洋 (1982—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为无机纳米材料。

Corresponding author: ZHOU Hong-yang (1982—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: inorganic nanomaterials.

b.Key Laboratory of Marine and Protection of Zhejiang, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering (NIMTE), Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

ABSTRACT: Graphene has been considered as a promising candidate to replace the traditional metallic oxide to prepare transparent conductive film based on its superior electrical conductivity and high visible light transmittance. However, so far no appropriate method is found to prepare high-quality and low-cost graphene in a large quantity. Therefore, the work aims to develop a technology to prepare the graphene based on fast electrochemical exfoliation of natural vein graphite and study the performance to exfoliate natural vein graphite and finally verify the feasibility to prepare the transparent conductive film by the graphene in volume production. The same electrochemical technology was used to exfoliate natural vein graphite and highly oriented pyrolytic graphite and artificial graphite was used to prepare the graphene. The size and quality of the graphene exfoliated from natural vein graphite were investigated by OM, AFM, Raman and XPS. Then, the graphene exfoliated from natural vein graphite was compared with other two kinds of graphene and the graphene based on thermal/chemical reduction-oxidation reported in the literature. The transparent conductive film was prepared by the graphene exfoliated from natural vein graphite and its conductivity and light transmittance were measured. The graphene based on fast electrochemical exfoliation of natural vein graphite was mainly composed of 1—3 layers and the average horizontal size and thickness were respectively 5.9 μm and 2.4 nm. Through Raman and XPS analysis, the quality of such graphene could be compared favourably with that from highly oriented pyrolytic graphite by electrochemical exfoliation and better than that of artificial graphite and graphene based on thermal/chemical reduction-oxidation. Such graphene was used as raw materials to prepare the transparent graphene conductive film on the quartz by the interface self-assembly and the subsequent transferring. At the light transmittance of 83.1%, the sheet resistance of the film decreased to 13k Ω/\square , but improved greatly when compared with that of conductive film prepared by the graphene based on electrochemical exfoliation. The graphene prepared by electrochemical exfoliation with natural vein graphite as raw materials has large size, few defects and low degree of functionalization and can be used to prepare the transparent conductive film due to dense crystallization and high carbon contents of natural vein graphite.

KEY WORDS: electrochemical exfoliation; natural vein graphite; graphene; self-assembly; transparent conductive film; sheet resistance

石墨烯是由碳原子以 sp^2 键彼此结合, 形成以正六边形为组成单元的蜂巢状周期结构的二维碳材料, 单层厚度仅为 0.35 nm^[1]。这种特殊的结构使得石墨烯拥有诸多优异性能: 超高的载流子浓度 ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[2])、优异的导电性 ($10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ^[3])、超高的机械强度 (杨氏模量大于 1 TPa^[4])、优异的单层透光率 (550 nm, 97.7%^[3]) 以及良好的柔性。鉴于上述提及的独特性能, 石墨烯是一种非常适用于制备透明导电薄膜的材料, 可应用于触摸屏、柔性显示器等电子器件^[5-6]。目前, 传统的透明导电薄膜是以金属氧化物薄膜为主, 例如氧化铟锡 (ITO) 和铝掺杂的氧化锌 (AZO) 等。然而随着科技的进步, 柔性触摸屏/显示器也成为了未来发展的一大趋势。现役的金属氧化物薄膜柔性较差、易碎且制备成本高, 这限制了它们在未来透明导电薄膜领域的广泛应用^[7]。而石墨烯优异的导电性、透光率及柔性, 使其拥有极大的潜力替代现役的金属氧化物薄膜, 并应用于未来的柔性电子器件中。

截至目前, 石墨烯的主要制备方法可分为以下几种: 1) 机械剥离石墨制备石墨烯。此法剥离的石墨烯品质较高, 主要应用于石墨烯的本征性能研究, 难以制备可实际应用的大尺寸样品^[8-9]。2) 化学气相沉

积 (CVD) 法制备石墨烯。此法是采用气态碳源在金属镍/铜的催化下生长大面积、高质量的石墨烯, 然而制备成本较高, 难以量产化^[10-11]。3) 基于 Hummers 法的化学剥离石墨制备石墨烯。此法先通过强酸和强氧化剂将石墨原料氧化制备出氧化石墨烯, 然后再通过化学/热还原得到氧化还原石墨烯, 是一种常用的实现石墨烯量产化的方法^[12-14]。然而, 由于强烈的氧化前处理过程, 该法所制备的石墨烯缺陷程度高, 物理性能差。目前, 还没有一种在保证石墨烯品质的前提下可以实施量产化的石墨烯制备工艺, 因此开发新的石墨烯制备工艺显得尤为必要。

SU C Y 等^[15]展示了一种以高定向热解石墨 (HOPG) 为原料, 并采用一步电化学剥离法制备石墨烯的过程。拉曼光谱以及 XPS 分析结果显示, 以此法剥离的石墨烯拥有优于氧化还原石墨烯的品质。然而, HOPG 价格昂贵, 难以实现电化学剥离石墨烯的产业化应用。本文采用天然脉石墨 (Natural vein graphite) 替代 HOPG, 并通过相同的电化学剥离工艺来制备石墨烯。天然脉石墨是一种致密结晶状石墨, 碳含量高达 99%, 并且价格明显低于高定向热解石墨, 是一种理想的剥离石墨烯的原材料^[16-17]。另外, 作为对比试验, 本文采用 HOPG 和价格低

廉的人工石墨 (Artificial graphite) 在相同工艺条件下剥离石墨烯。试验结果显示, 以这三种石墨作为原料都可以采用电化学方法顺利剥离出石墨烯。本文从尺寸、厚度和品质等方面, 对上述三种石墨烯做了分析讨论。最后, 以天然脉石墨为剥离石墨烯原料, 采用基于 Marangoni 原理的石墨烯自组装技术制备了连续的石墨烯薄膜^[18], 然后转移到透明基体上制备了透明导电膜, 并研究其导电性能。

1 实验

1.1 材料与试剂

实验所用的天然脉石墨、高定向热解石墨和人工石墨均购置于美国艾斯博瑞碳素 (Asbury carbons) 公司, 氢氧化钾 (KOH)、浓硫酸 (H_2SO_4 , 99.8%) 和乙醇均购置于国药集团化学试剂有限公司, 实验用试剂均为分析纯。

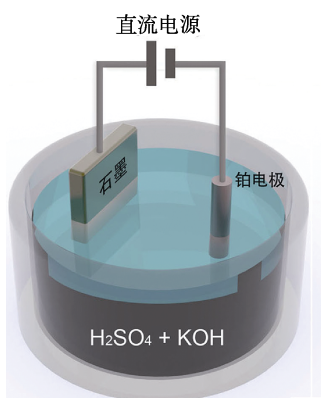
1.2 石墨烯的制备

采用电化学剥离法, 以天然脉石墨为原料制备石墨烯。图 1 为实验示意图及装置实物图。实验过程中, 将天然脉石墨作为阳极, 铂线作为阴极, 并同时插入到混合电解质中, 两个电极相互平行。混合电解质由 18.784 mL 浓 H_2SO_4 和 47.52 g KOH 溶解于 1600 mL 去离子水中得到。剥离过程中, 工作电压按照下述步骤执行: 1) +3 V/60 s, 2) +20 V/5 s, 3) -20 V/5 s。步骤 1 执行一次, 步骤

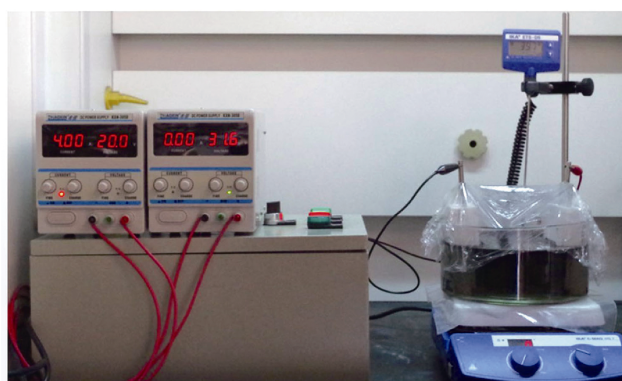
2 和步骤 3 交替并重复执行, 直至获得足量石墨烯产品。将上述石墨烯/电解液混合物通过真空抽滤, 然后再经过去离子水/乙醇多次洗涤至 pH 为中性, 以除去多余的电解质, 最后在 100 °C 下进行干燥, 得到石墨烯粉体。作为对照组, 高定向热解石墨和人工石墨均采用相同的工艺进行电化学剥离。天然脉石墨 (Natural vein graphite) 和其作为原料剥离制备出的石墨烯分别命名为 V-石墨和 V-石墨烯, 高定向热解石墨 (HOPG) 和其作为原料剥离制备出的石墨烯分别命名为 HOPG 和 H-石墨烯, 人工石墨 (Artificial graphite) 和其作为原料剥离制备出的石墨烯分别命名为 A-石墨和 A-石墨烯。

1.3 透明导电薄膜的制备

透明导电薄膜是基于 Marangoni 原理, 采用 V-石墨烯进行自组装, 然后转移至石英基板上制备的。具体过程为: 将制备的 V-石墨烯粉体加入乙醇中制成 0.02 mg/mL 的石墨烯/乙醇分散液, 将 10 mL 该溶液以 0.1 mL/s 的速度通过注射器注入到 60 mL 去离子水表面。由于 V-石墨烯的疏水性以及水和乙醇表面张力的差异, V-石墨烯会于乙醇/水界面处自组装成均匀的石墨烯薄膜。然后将石英基板置于石墨烯薄膜下方的混合液中, 再通过注射器缓慢抽取混合液以降低石墨烯薄膜所在的液面高度, 直到石墨烯薄膜完全贴合至透明石英基板上, 而后取出石墨烯薄膜/石英基板, 最后经过 180 °C 真空退火以去除多余的去离子水和乙醇, 从而得到透明石墨烯导电薄膜。



a 电化学剥离示意图



b 装置实物图

图 1 电化学剥离石墨烯装置的示意图和实物图

Fig.1 (a) Schematic illustration and (b) photograph of the electrochemical exfoliation system for grapheme

1.4 表征

石墨烯的尺寸和厚度分别由共聚焦光学显微镜 (OM, Leica, Germany) 和扫描探针显微镜 (AFM, Dimension 3100, Veeco, USA) 测量。石墨/石墨烯的质量由透射电镜 (TEM, Jeol, Japan)、拉曼光谱仪 (Raman, 532 nm, Renishaw

plc, Wotton-under-Edge, England) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Kratos AXIS ULTRADLD) 进行表征。透明导电薄膜的微观形貌、透光率以及电学性能分别由扫描电子显微镜 (SEM, QUANTA FEG250)、紫外-可见分光光度计 (UV-vis, Lambda 950 PerkinElmer) 以及霍尔效应测量设备 (Swin Hall 8800) 进行表征或者测量。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的表征

在电化学剥离过程中, V-石墨、HOPG 以及 A-石墨分别作为工作电极, 在程序控制的电压条件下, 与硫酸和氢氧化钾的混合电解液反应。剥离过程中, 起始步执行一次+3 V 偏压使电解液润湿石墨样品, 并在其表面吸附 SO_4^{2-} [19]。随后在较高的+20 V 偏压下, SO_4^{2-} 插层到石墨层间使其解离成小片变成石墨烯, 并分散于电解液中 [15]。-20 V 偏压用于还原剥离的石墨烯表面官能团, 以便一次性

制备出高质量的石墨烯。+20 V/-20 V 偏压交替执行, 以实现快速剥离天然脉石墨制备石墨烯。另外, OH^- 的作用是在一定程度上中和电解液的酸性, 以避免剥离过程中石墨烯过度氧化 [20]。剥离完成后采用真空抽滤的方法除去电解液, 并采用去离子水/乙醇溶液多次洗涤至 pH 中性, 然后低温烘烤去除溶剂。图 2a 和 2b 分别为原始 V-石墨块体以及剥离后收集的石墨烯粉末 (V-石墨烯) 产物。图 2c 为 V-石墨烯的透射电镜照片, 展现出了剥离后石墨烯的二维结构。图 2d 为静置 48 h 后的 V-石墨烯/乙醇分散液 (1 mg/mL), 表明 V-石墨烯于乙醇溶液中的良好分散性。

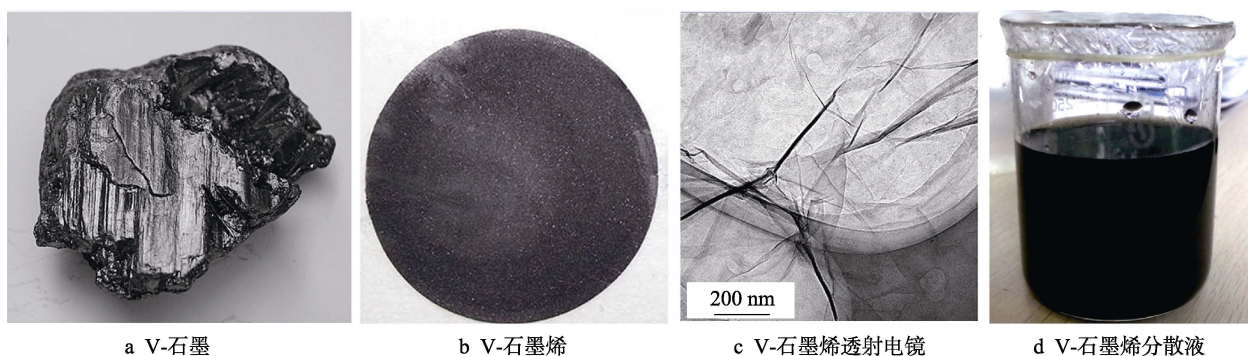


图2 V-石墨以及 V-石墨烯的表征

Fig.2 Characterization of V-graphite and V-graphene: (a) V-graphite; (b) V-graphene; (c) TEM image of V-graphene; (d) Stable V-graphene/ethanol dispersant

共聚焦光学显微镜是一种比较有效的观察石墨烯横向尺寸的设备。制样方法是: 将石墨烯分散液以 Dip-coating 的方式沉积到表面镀 300 nm SiO_2 膜的硅片上, 然后通过低温烘烤去除溶剂。典型的 V-石墨烯、H-石墨烯以及 A-石墨烯的光学显微镜图片如图 3 所示, 可以看出 A-石墨烯的横向尺寸明显小于另外两种石墨烯。由图 3 中石墨烯横向尺寸的统计结果可知, V-石墨烯、H-石墨烯和 A-石墨烯的平均尺寸分别为 5.9、7.1、3.3 μm 。H-石墨烯的尺寸最大, 因为 HOPG 的晶粒尺寸最大。然而, 采用价格远低于 HOPG 的 V-石墨剥离出的石墨烯尺寸并没有明显低于 H-石墨烯, 这主要是因为 V-石墨是一种致密结晶状石墨, 晶粒尺寸大, 品质高, 含碳量高达 99% [16], 剥离过程中有利于大尺寸石墨烯的形成。尺寸最小的是 A-石墨烯, 主要是因为人工石墨主要是以无烟煤、焦炭或石油焦为原料, 粉碎后加煤焦油及沥青混捏, 经挤压或压模成型后, 于电炉中隔绝空气焙烧后所得的产物, 晶粒尺寸及品质远差于 HOPG 和 V-石墨。

图 4a—c 展示了三种不同石墨烯典型的 AFM 图, 可以看出, V-石墨烯和 H-石墨烯的表面十分干净, 而在 A-石墨烯表面有明显的残留物。这可能是因为制备 A-石墨烯的前驱体复杂多样, 部分非结晶形态的纳米碳吸附于 A-石墨烯表面。图 4d 为随机选取多张 AFM 图片测量的厚度及计算的平均厚度, 可以看

出, 三种石墨烯的厚度分布比较接近, 在 1.4~3.6 nm 之间, 可以认为石墨烯的层数为 1—3 层 [15]。V-石墨烯、H-石墨烯及 A-石墨烯的平均厚度分别为 2.4、2.5、2.1 nm, 没有表现出明显的差异。这可能是因为相同的电压下, SO_4^{2-} 对石墨烯的插层效率接近, 导致剥离的石墨烯厚度比较一致。

拉曼光谱是一种用来表征碳材料的重要手段, 石墨烯的拉曼特征峰为 D 峰、G 峰和 2D 峰, 分别位于 1350、1580、2750 cm^{-1} 附近。其中 D 峰来源于石墨烯的缺陷, G 峰来源于 sp^2 碳原子的面内振动 [21]。图 5a 是三种不同原料的拉曼光谱, 显示出了比较典型的块体石墨的特征曲线。相对于 V-石墨和 A-石墨, HOPG 的拉曼光谱没有出现 D 峰, 表明 HOPG 无缺陷。图 5b 是三种石墨通过电化学过程剥离得到的石墨烯的拉曼光谱。相对于石墨块体, 石墨烯拉曼光谱的 D 峰明显升高, 表明电化学剥离过程在石墨烯上引入了缺陷。图 5c 展示了三种石墨烯拉曼光谱 D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G), 其平均值分别为 1.13 (V-石墨烯)、1.23 (H-石墨烯) 和 1.06 (A-石墨烯), 表明三种石墨烯的缺陷程度比较接近。然而与 I_D/I_G 不同的是, V-石墨烯的 $I_{2D}/I_G=0.38$ (图 5d), 明显高于 H-石墨烯和 A-石墨烯, 表明 V-石墨烯相对于 H-石墨烯或 A-石墨烯拥有更多的以 sp^2 碳键结合的碳原子 [22-23], 品质优于另外两种石墨烯, 其最小的 2D 峰

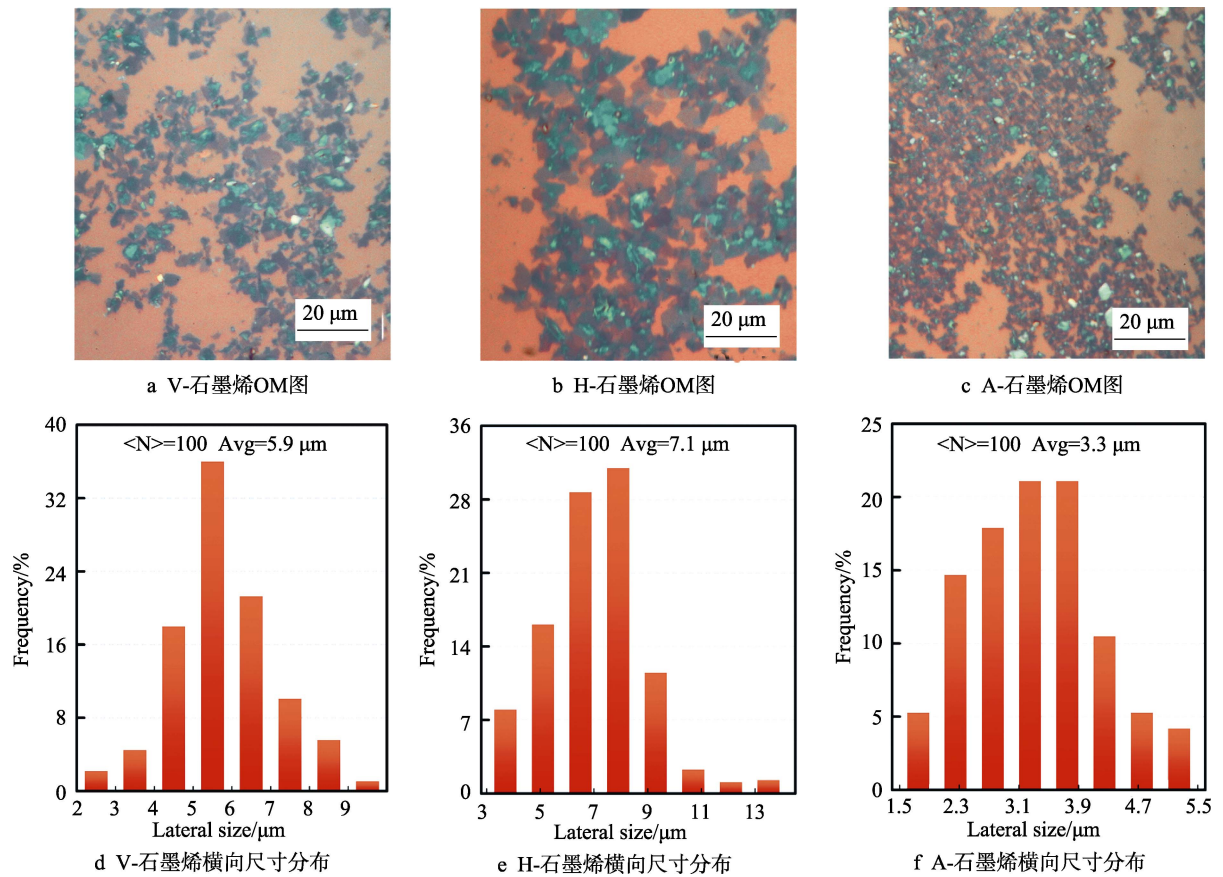


图 3 典型的石墨烯 OM 图片及横向尺寸分布图
Fig.3 Typical OM images and statistical lateral size distribution diagram for the grapheme:
(a, d) V-graphene, (b, e) H-graphene, (c, f) A-graphene

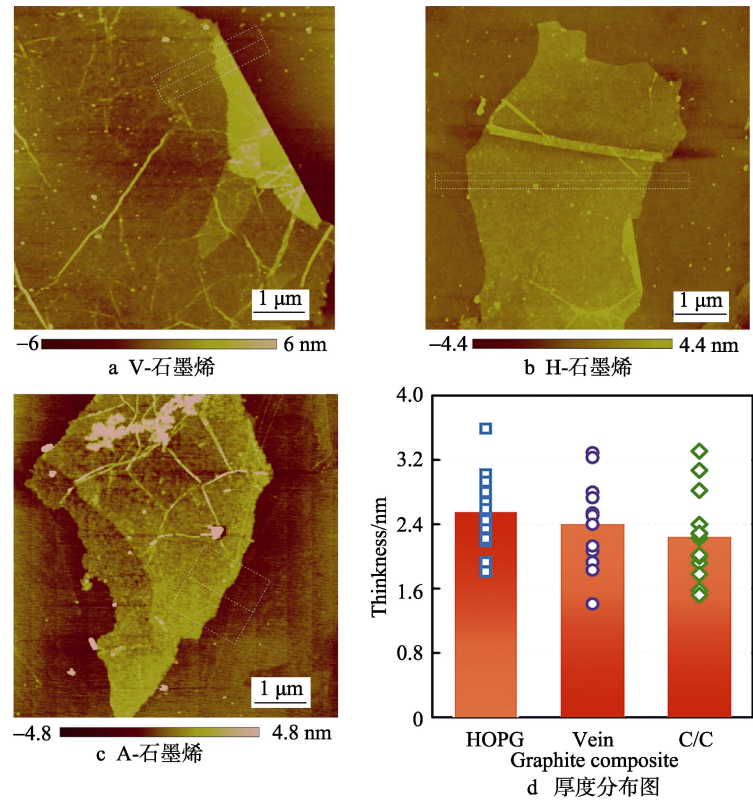


图 4 三种不同石墨烯典型的 AFM 图片及厚度统计
Fig.4 Typical AFM images and thickness statistics of three different kinds of grapheme:
(a) V-graphene, (b) H-graphene, (c) A-graphene, (d) statistical thickness layout

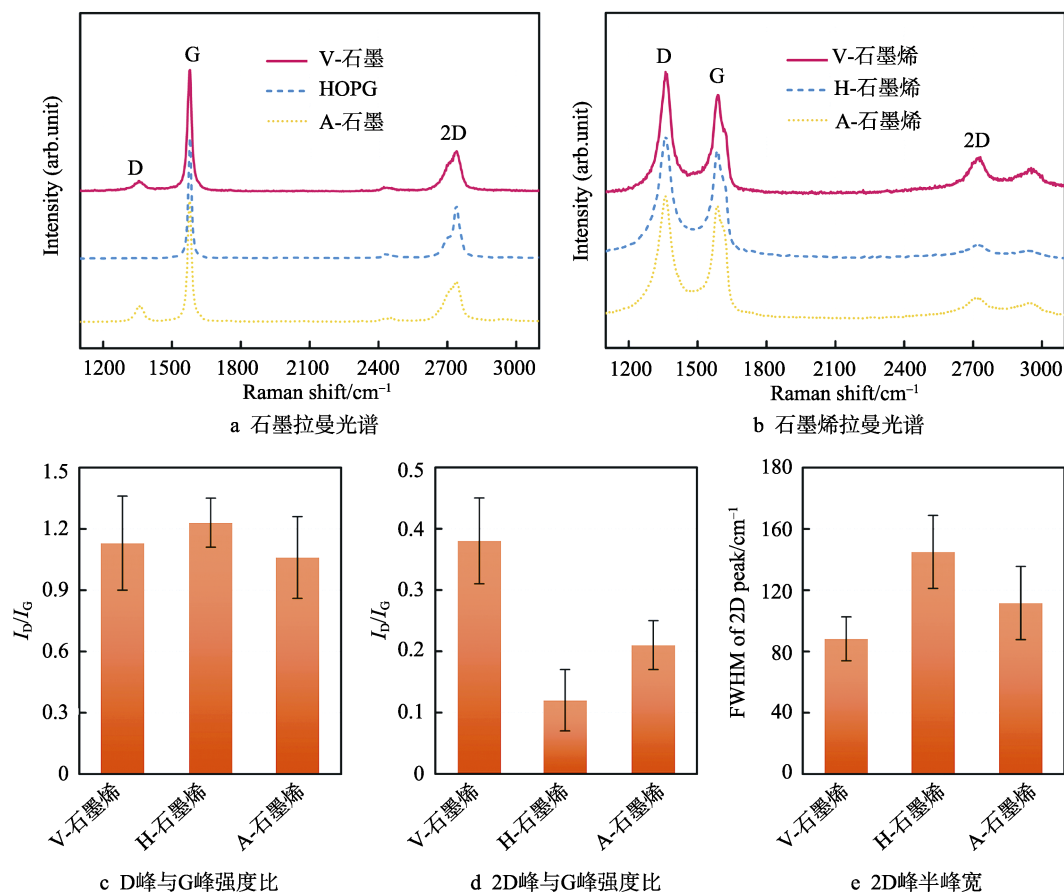


图5 三种不同石墨以及石墨烯的拉曼光谱表征

Fig.5 (a-b) Raman spectra of three kinds of graphite and the corresponding electrochemically exfoliated graphene, (c-e) I_D/I_G , I_{2D}/I_G and FWHM_{2D} of Raman spectra of three kinds of graphite

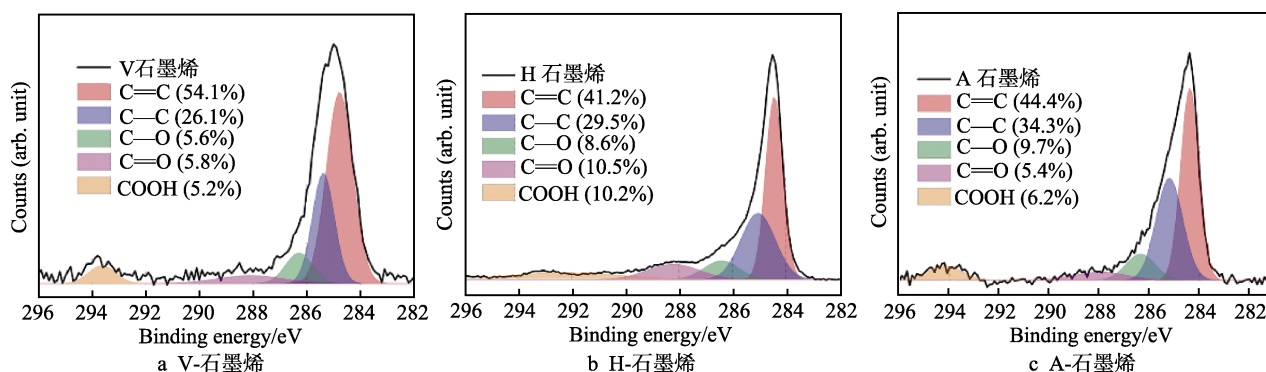
的半峰宽也可以得出相同的结论 (图 5e)。值得注意的是, V-石墨烯是直接通过电化学方法一步剥离制备的, 没有经过任何还原后处理, 然而其 I_{2D}/I_G 值明显高于基于氧化还原法剥离的氧化石墨烯, 甚至高于 800 °C 热还原之后的氧化还原石墨烯^[14]。

为了了解三种石墨烯的官能团比例, 分别对它们进行 XPS 表征, 并对 C_{1s} 峰进行拟合分析。图 6a 为 V-石墨烯 C_{1s} 峰的拟合曲线, 其中位于 284.8、285.5、286.4、288.2、293.7 eV 的拟合峰分别属于 C=C (54.1%)、C—C (26.1%)、C—O (8.8%)、C=O (5.8%) 和 COOH (5.2%)^[24-26]。其中 C=C&C—C 的含量高

达 80.2%, 高于 H-石墨烯 (70.7%) 和 A-石墨烯 (78.7%), 这表明 V-石墨烯在电化学剥离过程中官能化程度较低。另外, 电化学剥离的石墨烯的 C=C&C—C 含量都超过了 70%, 明显高于采用氧化法剥离的石墨烯^[27], 这也是电化学剥离石墨烯工艺的一大优势。

2.2 石墨烯导电薄膜

据以上分析, 通过快速电化学剥离天然脉石墨制备的石墨烯品质可以和价格昂贵的 HOPG 制备的石墨烯相媲美, 拥有较大的横向尺寸、较薄的厚度以及

图6 三种不同石墨烯的 XPS C_{1s} 谱图Fig.6 XPS spectra (C_{1s}) of three kinds of graphene: (a) V-graphene, (b) H-graphene and (c) A-graphene

较低的官能化程度。相比于基于 Hummers 法制备的氧化还原石墨烯,电化学剥离石墨烯的性能更加优异,而且容易实现连续生产,非常有希望成为制备透明导电薄膜的原料。为了发展透明导电膜的制备工艺,采用基于 Marangoni 原理的石墨烯自组装工艺,于乙醇/水界面处制备了大面积的石墨烯薄膜^[18]。图 7a 为制备的示意图,通过转移的方式将上述自组装的石墨烯薄膜转移至透明石英基板上,再经过 180 °C 退火以去除多余的去离子水和乙醇,得到透明石墨烯导电薄膜。此制备方法比较容易制备大的样品,有望通过 Roll-to-Roll 工艺实现连续生产。另外,通过此法自组装得到的石墨烯薄膜仅仅位于乙醇/水的界面处,用量极少,有利于透明导电薄膜的批

量生产。图 7b 为所制备的导电薄膜的 SEM 图片,发现石墨烯在石英基板上形成了相互搭接的连续形貌,透光率高达 83.1% (图 7c 和 7d)。图 7e 为透明导电薄膜在不同退火温度后的方阻,可以看出,随着退火温度的升高,方阻明显下降,主要是因为高温退火消除了石墨烯的官能团,增加了石墨烯的导电性。经过 450 °C 退火后,透明导电膜的方阻降低至 13 k Ω /□ (透光率 83.1%), 相对于以人工石墨经电化学剥离得到的石墨烯为原料制备的导电膜 (60 k Ω /□, 透光率 73%)^[20] 有较大的提升。鉴于此透明导电薄膜的高透光率及低方阻,通过电化学剥离天然脉石墨制备的石墨烯有望取代价格昂贵的 ITO, 成为制备透明导电薄膜的原料之一。

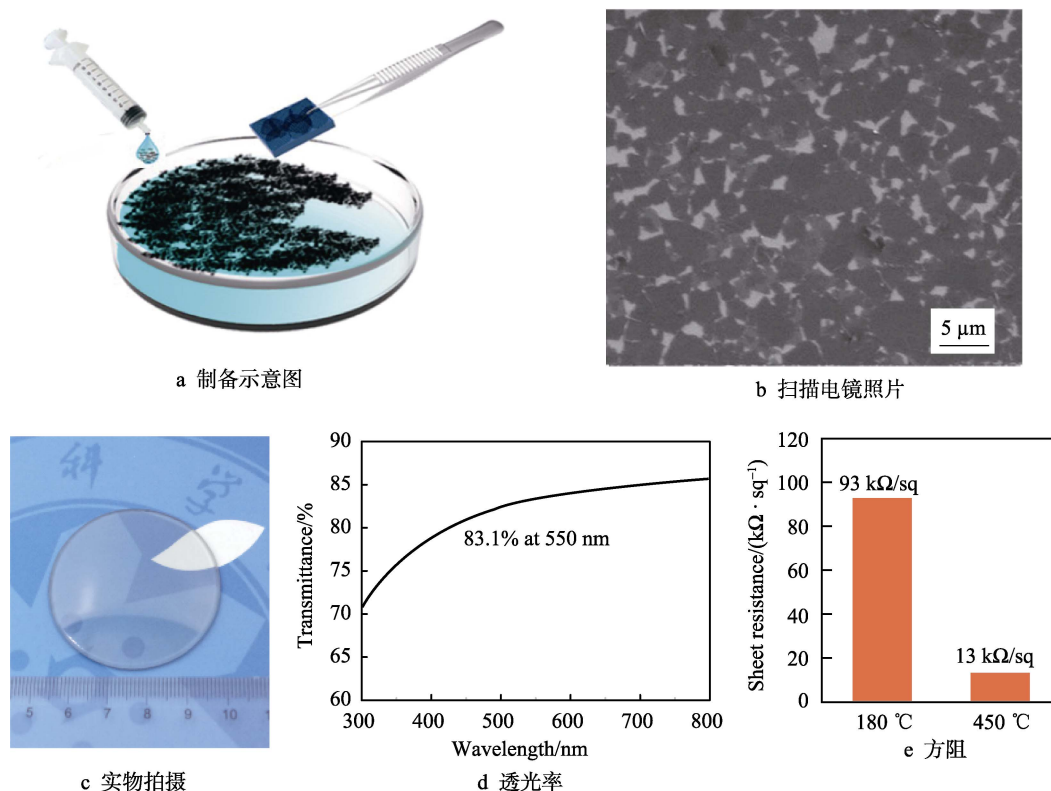


图 7 V-石墨烯透明导电膜的制备、表征及性能测试

Fig.7 (a) Schematic illustration, (b) SEM image, (c) Photograph, (d) Optical transmittance spectrum and (e) Sheet resistance before/after annealing at 450 °C of V-graphene transparent conductive film.

3 结论

1) 在离子型液体中,采用电化学方法,以天然脉石墨为原料,剥离出平均横向尺寸为 5.9 μm、厚度为 2.4 nm 的 V-石墨烯。拉曼光谱及 XPS 分析得出, V-石墨烯的 I_{2D}/I_G 为 0.38, C=C&C—C 的含量高达 80.2%, 显示出远高于基于热/化学还原氧化的石墨烯的品质。与 HOPG 的对比试验表明,采用价格低廉的 V-石墨作为原料所剥离的 V-石墨烯拥有可以与 H-石墨烯相媲美的品质,主要归因于天然脉石墨的致密

结晶性及高含碳量。

2) 采用基于 Marangoni 原理的石墨烯自组装工艺,在乙醇/水界面处制备了大面积的石墨烯薄膜,并通过转移及后续退火工艺,于石英基板上制备了透明的石墨烯导电薄膜。在 83.1% 的透光率作用下,该石墨烯透明导电膜的方阻低至 13 k Ω /□, 相对于以人工石墨经电化学剥离得到的石墨烯为原料制备的导电膜 (60 k Ω /□, 透光率 73%), 其透明导电性能有着较大的提升。此工作作为后续石墨烯基透明导电薄膜应用于柔性显示器的发展打下了坚实的基础。

参考文献:

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. *Nature materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] CHEN J H, JANG C, XIAO S, et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂[J]. *Nature nanotechnology*, 2008, 3(4): 206-209.
- [3] LI X, ZHU Y, CAI W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes[J]. *Nano letters*, 2009, 9(12): 4359-4363.
- [4] LEE C, WEN X, KYSTAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [5] BAE S, KIM H, LEE Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nature nanotechnology*, 2010, 5(8): 574-578.
- [6] HUANG C K, OU Y, BIE Y, et al. Well-aligned graphene arrays for field emission displays[J]. *Applied physics letters*, 2011, 98(26): 263104.
- [7] WASSEI J K, KANER R B. Graphene, a promising transparent conductor[J]. *Materials today*, 2010, 13(3): 52-59.
- [8] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [9] NOVOSELOV K S, JIANG D, SCHEDIN F, et al. Two-dimensional atomic crystals[J]. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 2005, 102(30): 10451-10453.
- [10] LI X, CAI W, AN J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [11] SU C Y, LU A Y, WU C Y, et al. Direct formation of wafer scale graphene thin layers on insulating substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano letters*, 2011, 11(9): 3612-3616.
- [12] BECERRIL H A, MAO J, LIU Z, et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors[J]. *ACS nano*, 2008, 2(3): 463-470.
- [13] EDA G, FANCHINI G, CHHOWALLA M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material[J]. *Nature nanotechnology*, 2008, 3(5): 270-274.
- [14] SU C Y, XU Y, ZHANG W, et al. Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers[J]. *Chemistry of materials*, 2009, 21(23): 5674-5680.
- [15] SU C Y, LU A Y, XU Y, et al. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation[J]. *ACS nano*, 2011, 5(3): 2332-2339.
- [16] RATHNAYAKE R, WIJAYASINGHE H, PITAWALA H, et al. Synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide by needle platy natural vein graphite[J]. *Applied surface science*, 2016, 393: 309-315.
- [17] TOUZAIN P, BALASOORIYA N, BANDARANAYAKE K, et al. Vein graphite from the bogala and kahatagaha-kolongaha mines, sri lanka: A possible origin[J]. *Canadian mineralogist*, 2010, 48(6): 1373-1384.
- [18] SUN H, LI X, LI Y, et al. High-quality monolithic graphene films via laterally stitched growth and structural repair of isolated flakes for transparent electronics[J]. *Chemistry of materials*, 2017, 29(18): 7808-7815.
- [19] KANG F, LENG Y, ZHANG T Y. Influences of H₂O₂ on synthesis of H₂SO₄-GICs[J]. *Journal of physics & chemistry of solids*, 1996, 57(68): 889-892.
- [20] GEE C M, TSENG C C, WU F Y, et al. Flexible transparent electrodes made of electrochemically exfoliated graphene sheets from low-cost graphite pieces[J]. *Displays*, 2013, 34(4): 315-319.
- [21] FERRARI A C, MEYER J C, SCARDACI V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. *Physical review letters*, 2006, 97(18): 187401.
- [22] GUPTA A, CHEN G, JISHI P, et al. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films[J]. *Nano letters*, 2006, 6(12): 2667-2673.
- [23] YAN K, PENG H, ZHOU Y, et al. Formation of bilayer bernal graphene: Layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition[J]. *Nano letters*, 2011, 11(3): 1106-1110.
- [24] TSENG I H, CHANG J C, HUANG S L, et al. Enhanced thermal conductivity and dimensional stability of flexible polyimide nanocomposite film by addition of functionalized graphene oxide[J]. *Polymer international*, 2013, 62(5): 827-835.
- [25] ZHANG L B, WANG J Q, WANG H G, et al. Preparation, mechanical and thermal properties of functionalized graphene/polyimide nanocomposites[J]. *Composites part A: Applied science & manufacturing*, 2012, 43(9): 1537-1545.
- [26] KIM G Y, CHIO M C, LEE D, et al. 2D-aligned graphene sheets in transparent polyimide/graphene nanocomposite films based on noncovalent interactions between poly(amic acid) and graphene carboxylic acid[J]. *Macromolecular materials & engineering*, 2012, 297(4): 303-311.
- [27] MARCANO D C, KOSYNIKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.