

石墨烯基墨水的制备及其在印刷电子中的应用

李文博^{1,2}, 王旭东¹, 宋延林²

1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095
2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

摘要 石墨烯材料具有优异的导电性、柔性、化学稳定性等特征,在印刷电子领域中具有广阔的应用前景。概述了石墨烯材料的宏量制备方法,结合喷墨打印、丝网印刷和3D打印等方法介绍了石墨烯墨水制备的技术特点和要求,展示了石墨烯在印刷电子功能器件中的应用,主要类型包括透明导电薄膜、柔性电路、超级电容器和可穿戴传感器等。总结了该领域当前研究进展中存在的问题和挑战,从材料设计、加工制备和器件应用方面进行了展望。在未来发展中可通过丰富石墨烯打印线路的结构形式,并注重利用组装的策略增强结构有序性,实现多功能、高性能的器件制备和应用。

关键词 印刷电子;石墨烯;喷墨打印;丝网印刷;3D打印

功能材料的图案化技术在高性能光电子器件等领域吸引了广泛的关注^[1-2]。纳米技术与印刷技术的结合,促进了印刷电子的快速发展,为实现功能材料的图案化与器件制备提供了有效途径^[3-5]。相比于传统的微电子加工技术,将印刷技术应用于电子产品制造加工过程,可发挥印刷技术高效、环保、低成本生产的特点。从器件或产品上来说,印刷电子的突出特征在于其大面积化、柔性化和可定制化,这些特点使其可以开拓硅基电子难以实现的新应用领域。目前,柔性功能器件已在有机光伏、柔性发光与显示、薄膜晶体管和传感器等领域实现了应用。其中纳米功能材料的发展尤其是新型墨水材料的设计开发具有关键作用^[6-7]。

石墨烯的发现开启了二维纳米材料研究的热潮,理论和实验上不断取得的突破性进展,揭示了石墨烯独特的物理特性,包括高比表面积和机械强度、极佳的透光性、导电及导热性能等^[8-11]。这些优异的性能源于石墨烯独特的结构特征,其基本单元是由sp²杂化的碳原子构成的单原子层晶体,具有二维周期蜂窝状的晶格网络结构^[9,12]。溶液分散状态下的石墨烯材料具有极佳的应用灵活性和规模化前景,能够通过多种加工手段制备石墨烯宏观材料。将单片石墨烯的优异性质体现为宏观材料的属性,是石墨烯的主要挑战之一^[13]。另

一方面,石墨烯的图案化是制备功能器件的基础。因此,研究高性能的石墨烯墨水,结合特定的打印/印刷技术,设计构筑新型的结构及图案,探索制备具有特殊功能的电子器件,具有重要的科学意义和应用前景。

本文概述了石墨烯材料的宏量制备方法,结合不同的打印/印刷方法介绍了石墨烯墨水制备的技术特点和要求,展示了薄膜型和三维型结构的石墨烯在印刷电子功能器件中的应用。总结了该领域当前研究进展中存在的问题和挑战,从材料设计、加工制备和器件应用方面的进行了展望。

1 石墨烯墨水材料

高质量石墨烯的制备是探索揭示其新的特殊性质的基础,针对不同的应用范围进行石墨烯材料的宏量制备,是其通向应用的关键^[4]。目前石墨烯的主要制备方法包括机械剥离法^[8]、外延生长法^[15]、气相沉积法^[16]、化学合成法^[17]、液相剥离法^[18]、氧化还原法^[19]等。其中,通过自上而下的液相剥离法及氧化还原法来制备石墨烯既简单有效,同时又可以达到宏量制备的目的,可在石墨烯材料的现实应用中发挥重要作用。从化学结构上,液相剥离的石墨烯具有较为完整的晶体结构,质量高且缺陷少;氧化石墨烯(graphene oxide, GO)在片层

收稿日期:2017-07-17;修回日期:2017-08-01

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2013CB933004);国家自然科学基金项目(51473172,51473173,21671193);国家重点研发计划项目(2016YFB0401603,2016YFC1100502);绿色印刷出版技术协同创新中心专项项目(CGPT 04190116008/002);中国科学院战略性先导科技专项(XDA09020000)

作者简介:李文博,博士,研究方向为印刷电子材料与技术,电子信箱:liwenbo@iccas.ac.cn;宋延林(通信作者),研究员,研究方向为纳米绿色打印、印刷材料与器件制备,电子信箱:ylsong@iccas.ac.cn

引用格式:李文博,王旭东,宋延林.石墨烯基墨水的制备及其在印刷电子中的应用[J].科技导报,2017,35(17):30-36;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2017.17.003

表面引入大量的含氧基团,尽管结构中形成了较多的缺陷,但仍保持了与石墨烯相似的二维拓扑结构以及较好的机械力学性能,可作为重要的前驱体来制备石墨烯^[20]。将功能化石墨烯材料进行墨水化同样是其实现应用的先决条件。为满足在特定打印印刷技术中的使用,不仅要求墨水具有优良的稳定性,还要对墨水的印刷适性进行控制,包括黏度、表面张力、润湿性与黏附性等关键因素^[21-22]。以上两种途径所制备的石墨烯材料均具有可溶液加工的特点,通过石墨烯墨水材料体系的设计,以打印印刷的方法实现石墨烯的图案化,并充分发挥石墨烯优良的柔性、导电性、化学稳定性等特点,有助于推动功能电子器件的发展创新。

1.1 基于液相剥离法的石墨烯墨水

液相剥离法是规模化制备石墨烯的可行方案。其过程是首先将天然石墨或膨胀石墨在溶剂中分散以降低片层间的范德华力,再通过超声波、电场、剪切等外力作用使石墨在溶剂中层层剥离,最终形成高质量的石墨烯^[18]。剥离所使用的溶剂主要包括N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)等,这些溶剂与石墨烯表面能相当,也有助于石墨烯在剥离之后稳定分散。该方法的不足之处在于单层石墨烯产率较低,制备过程中留下了大量未剥离的石墨,需要通过重复的分离提纯过程。此外,使用超声等外力会使石墨烯片层发生破碎,一般得到较小尺寸的石墨烯。该方法的优点是石墨烯结构缺陷少质量高,并且成本较低,适用于批量化生产制备。

石墨烯的分散性能较低,在墨水中的固体质量分数通常小于0.01%^[23]。在印刷电子应用中,为实现可观的导电性能常需要数十遍的打印次数,因此在打印效率及精度方面有较大的限制。由于片层间具有较强的范德华力,石墨烯易于发生团聚。为消除团聚现象,需要使用表面活性剂或聚合物对其表面性质进行调控^[23-25]。表面复合改性可较大程度地增加墨水的分散稳定性及浓度范围,但会降低石墨烯墨水的纯度,影响打印线路图形的电学性能。打印后需要通过高温烧结过程将聚合物去除,这限制了其对柔性基材的适用性。

1.2 基于氧化还原法的石墨烯墨水

氧化还原法同样是易于低成本规模化制备石墨烯的方法。其过程是在强酸体系中通过强氧化剂使石墨氧化,减弱片层间的范德华力,促使氧化石墨在溶剂中剥离,从而形成单层的GO。由于表面含有大量的含氧基团,GO在水及多种溶剂中具有良好的分散稳定性,墨水易于制备且组分单纯。墨水浓度范围广,可从极稀的分散液到高浓度的浆料,片层尺寸可从几纳米到数十微米可控^[26-27]。氧化石墨烯墨水是目前最为常用的墨水材料体系,适用于各种打印印刷技术。

GO的结构缺陷造成了其共轭区域的不连续而表现出电绝缘体的性质,因此需通过还原过程得到具有导电性质的还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)。还原过程能将含氧基团脱除,使共轭结构得到修复。在印刷电子应用

中,还原转化可分为两种策略。其一是使用氧化石墨烯墨水打印制备线路图形,再通过后处理的方法(化学还原^[27-28]、热还原^[29-30]、光还原^[31-32]等),原位还原得到石墨烯导电线路。另一种是通过预先还原处理的方法(化学还原^[33]、热还原^[34]等),制备还原氧化石墨烯的墨水,再通过打印制备导电线路图形。这些技术共同存在的问题是还原过程不能完全地修复其结构缺陷,在电学性能方面还有待提高。

氧化石墨烯墨水的突出优点还在于其优异的体系相容性,能与各种功能性的聚合物和纳米材料复合,如导电聚合物、碳纳米管、金属/金属氧化物的纳米粒子和纳米线等^[26,29,35-37]。复合墨水能够有效地提升打印线路图形的电学、电学性质,拓展石墨烯在印刷电子功能器件中的应用范围。

2 石墨烯墨水的印刷技术

印刷电子中,石墨烯分散液可通过各种涂布技术制备功能薄膜,如喷涂、悬涂、浸涂等工艺^[21-22]。针对不同的打印/印刷技术,如喷墨打印、丝网印刷等通用方法以及新型的3D打印技术,石墨烯墨水则需要进行特殊的设计以满足印刷适性的要求。

2.1 喷墨打印

喷墨打印是一种非接触性的材料沉积技术,能够将微小液滴进行精确定位,可实现功能材料的图案化制备,具有设计灵活方便的特点,且能够适用于各种基材^[1,38]。通过对墨水的表面张力、黏度、密度等参数进行调整,可保证墨滴的稳定喷射,避免发生卫星液滴、堵头等现象。对墨水在基材上的浸润、去浸润行为进行调控,可制备具有特定形貌的图形及结构^[39-41]。喷墨打印的石墨烯墨水对于片层大小及黏度具有较高要求,尺寸通常小于100 nm,黏度通常低于15 mPa·s。

Torrisi等^[24]将石墨在NMP中超声剥离,通过超速离心制备了稳定的石墨烯墨水。通过研究溶剂组分对喷射液滴形貌的影响及基底接触角对打印图形中粒子分布形态的差异,最终得到均匀的导电线路。

Li等^[23]通过聚合物修饰及溶剂交换的方法制备了兼具高浓度和流动性的石墨烯喷墨墨水。将石墨在DMF中剥离,加入乙基纤维素(ethyl cellulose, EC)防止石墨烯团聚,通过蒸馏将DMF置换为松油醇。该墨水质量浓度可达1 mg·mL⁻¹,能够稳定保存至少数周的时间。在墨水中加入乙醇可调节黏度和表面张力,抑制液滴干燥过程中的咖啡环现象,得到均匀的沉积图形。在400℃下烧结后得到导电图形,可应用于多种电子功能器件。

Secor等^[25]通过将石墨在EC的乙醇溶液中剥离,在室温条件下制备了石墨烯/EC墨水。采用喷墨打印制备了均匀的电极形貌,在250℃下烧结30 min实现了非常良好的导电性能(4 mΩ·cm)。该条件可适用于柔性的聚酰亚胺基材,打印电路表现出耐弯折的性能。

Wu等^[35]和Liu等^[42]通过电化学剥离的方法制备了石墨烯

的分散液,并将功能性聚合物 PEDOT:PSS 作为表面活性剂制备了复合的墨水体系。PEDOT:PSS 能够通过 π - π 共轭作用与石墨烯片层结合,既不影响石墨烯的电子结构,也具有较好的电化学活性。采用喷涂以及商用的喷墨打印设备,可制备柔性的薄膜电极图案。

总体来说,使用喷墨打印技术进行石墨烯线路的制备,具有无版数字化和非接触的特点,在图案化方面具有优势。此外,喷墨打印适用的墨水为低黏度的稀溶液,干燥后墨层很薄,可用于制备超薄或透明的石墨烯电极与光电器件。喷墨打印石墨烯面临的问题是由于受到喷孔尺寸的限制,墨水中心石墨烯材料单元的片径较小,不能充分发挥二维材料的结构特性。另外,基于液滴的成型方式中,有效控制打印线路图形的均匀度及连续性也是需要重点关注的因素。

2.2 丝网印刷、凹版印刷与柔版印刷

丝网印刷是最早应用于印刷电子产品的方法,与其他印刷方式相比,丝网印刷具有设备起点低、印刷墨层较厚等特点。随着技术的进步,丝网印刷已经从传统平台法发展到了适合卷对卷印刷的新型印刷方法,印刷速度得到了较大的提升。分辨率方面,已经由过去的 100 多 μm 发展到了现在 50~70 μm 的水准。丝网印刷的石墨烯墨水一般为黏度较高的浆料,具备一定的流变性质。

Arapov 等^[43]将膨胀石墨在丙二醇甲醚中剥离分散并加入聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮作为黏合剂,通过凝胶作用形成了可用于丝网印刷的石墨烯浆料。印刷线宽小于 40 μm ,在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材上得到的膜层电阻约为 30 Ω/\square 。Hyun 等^[44]采用石墨烯/EC 的复合材料体系制备了质量浓度为 80 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的高黏度油墨用于高精度丝网印刷。其特点是通过将 90 μm 厚的硅片刻蚀出 5 μm 的开孔,作为高精度的孔版用于丝网印刷,线路精度可达 40 μm 。由于使用了较多的 EC,所以印刷后仍需在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下进行烧结处理,在柔性聚酰亚胺基材上所制备线路的电导率约为 $1.86\times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

凹版印刷与柔版印刷属于高效率卷对卷的印刷方式,在发展中也被用于功能性材料与器件的印刷制备。凹版印刷的印版拥有独特的网穴结构,可以印刷厚度达 5 μm 的图案,也可以通过调节图案中各部位的厚度来表现丰富的阶调层次,具有印刷质量好的特点。柔版印刷具有制版成本低、印刷图形较薄、表面平整、边缘锐利的特点。两种印刷方式中通常使用挥发性的油墨,以适用于非吸收性的承印材料,如柔性塑料薄膜等。将石墨烯墨水用于凹版印刷与柔版印刷的报道非常有限,为了适应印刷适性要求,仍需对墨水材料进一步设计改善。

Seeor 等^[45]将石墨烯/EC 的复合材料体系通过参数优化制备了适于凹版印刷的墨水,在柔性基材上制备了大面积高精度的导电图案。图形精度可达到 30 μm ,烧结后的膜层厚度小于 200 nm,电导率为 10000 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。该工作为大面积高效率印刷制备石墨烯图案提供了一种有效策略。

Baker 等^[46]探索了用于柔版印刷的石墨烯墨水。将石墨烯纳米片与羧甲基纤维素分散在水和异丙醇的混合液中,得到黏度为 20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的墨水,通过卷对卷的方式以 0.4 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度印刷在 ITO 基材上,得到透光性良好的导电薄膜。

使用印刷技术进行石墨烯线路的制备,具有优良的规模化应用前景。目前,丝网印刷石墨烯已有部分工作展开,凹版印刷与柔版印刷则初步展现。共同面临的问题是如何在满足印刷适性的同时不断提高石墨烯线路的应用性能。在高黏度的墨水体系中,胶黏剂的引入限制了石墨烯的导电性。烧结过程则会对柔性基材的使用形成制约。因此,墨水的设计及后处理工艺都是需要发展创新的部分。

2.3 3D 打印

传统的喷墨打印、丝网印刷等技术通常用于平面图形的材料沉积过程,而通过 3D 打印技术则能够在三维空间构建立体图形,实现特殊的结构与应用。石墨烯墨水的 3D 打印一般采用的是墨水直写技术(direct ink writing)^[47-48],其中打印后墨水的三维成型是关键的控制要素。

利用毛细作用形成的液桥收缩作用可构建微纳尺度的一维线路^[3-4],将其与直写打印相结合,通过提拉喷头可在纵向形成毛细液面并得到三维的微纳米线结构^[49]。Kim 等^[50]采用该方法实现了 GO 的三维打印结构,包括竖直线、拱桥形及交叉形等结构。通过调节提拉速度可控制线条直径,得到了最小直径为 150 nm 的精细线路。基于精细的三维形貌,化学还原后制备的 RGO 纳米拱桥结构能够感知环境中气氛的变化,通过电阻的响应产生传感信号。

更为通用的构建石墨烯三维结构图案的方式是采用高浓度墨水的直写打印。而石墨烯墨水以及 GO 墨水中的固含量相对较低,墨水的特性不足以支撑多层的结构制备。Garcia-Tunon 等^[51]设计了一种功能性的接枝型共聚物与 GO 复合,由此制备具有黏度响应特性的墨水。该聚合物分子随 pH 值的降低能够发生较强的羧基质子化与 GO 形成非共价作用,使体系的弹性模量产生几个数量级的增加。使用该墨水可打印出三维的结构,通过后续的高温烧结将聚合物去除,并同时 GO 还原为具有导电性质的石墨烯三维网络。

为在三维打印石墨烯结构中构建高的孔隙,Zhu 等^[52]将二氧化硅微球与 GO 复合制备了高浓度的墨水并打印制备了周期型的网格结构。通过高温烧结并将二氧化硅微球模版刻蚀,得到三维周期网络的石墨烯气凝胶。相比于常规块体的石墨烯气凝胶,三维打印的气凝胶结构表现出更好的力学强度。其在轻质高强材料、电子、储能、催化等领域具有较好的发展前景。

利用 3D 打印技术进行石墨烯线路的制备,在墨水设计中突破了对片层尺寸的限制,在打印结构中也突破了二维平面的限制,不仅可增强打印线路的性能,也丰富了打印线路的结构形式,对发展多功能高性能的石墨烯电子器件具有良好的促进作用。

3 石墨烯墨水的应用

石墨烯墨水在印刷电子中具有良好的应用前景,应用范围主要包括电子、光电器件,化学、生物传感器,以及能源存储器件等。从器件中石墨烯的结构形态上,可分为薄膜型和三维结构型的器件。

3.1 薄膜型器件

单层石墨烯约吸收2.3%的可见光与红外光^[53],这种极佳的透光性能使石墨烯在光电器件中发挥重要作用。结合其良好的导电性及柔性特征,薄膜结构的石墨烯可成为理想的透明导电电极材料来取代传统的ITO薄膜^[54-55]。

Li等^[26]将GO与具有不同形貌的银纳米材料复合,制备了水性的喷墨打印墨水。通过实验及理论讨论分析了球形及片状银纳米粒子与GO的作用关系,其中GO可为银纳米粒子提供稳定及分散的作用,而银纳米粒子可作为RGO片层之间的桥梁促进电子传输。使用片状银纳米粒子与RGO复合制备的透明电极具有良好的性能,薄膜电阻为 $170 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$,透光性可达90.2%。为进一步提升薄膜的透光性,该组还通过一种高分辨喷墨打印的方式,将GO与金属粒子的复合墨水喷射在半固化的弹性基底上,构建了半嵌入式的线路。成型的线路宽度仅为 $7 \mu\text{m}$,从而使薄膜的透光性达到了98%以上,为发展高透明电子器件提供了一种新的策略(如图1所示)^[56]。

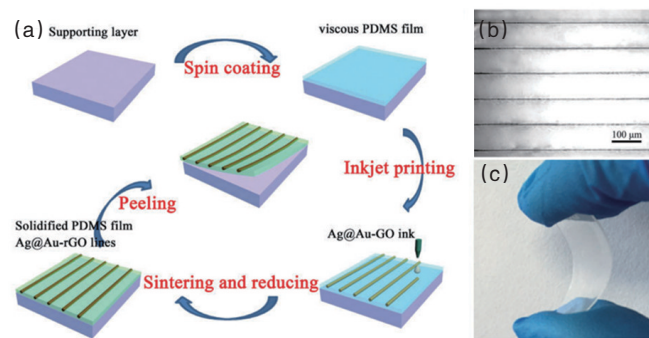


图1 喷墨打印石墨烯透明导电电极

Fig. 1 Inkjet printing of graphene for transparent conductive electrodes

在印刷电路应用中,主要利用了石墨烯优良的柔性、导电性等特点。相比于纳米银、导电聚合物等材料,石墨烯还具有化学稳定性强和低成本的优势。通过有效的方法提高石墨烯线路的导电性,有助于增进器件的应用性能。

Huang等^[57-58]通过丝网印刷的方法制备了石墨烯的导电线路,应用于射频识别标签天线。在其制备过程中,通过热压的方式进行后处理,能够使印刷的膜层变的密实,从而使导电性能得到50倍以上的提升。采用 100°C 较为温和的处理温度,能够适应于纸张、织物等温度敏感的柔性基材,有望在未来应用于可穿戴的无线通信系统。

Li等^[27]通过直写打印的方式,制备了高导电的石墨烯电路。使用大尺寸片层的GO墨水,利用材料单元的尺寸效应

以及剪切力诱导的二维片层取向,使打印线路中的片层形成了紧密有序的排列,达到了 $45000 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 的电导率性能。该线路还具有良好的柔性特征,能够进一步地应用于电响应驱动器,并表现出低电压驱动及快速响应的特点,在智能传感、人造肌肉、柔性机器人等方面具有潜在的应用前景(如图2^[27]所示)。

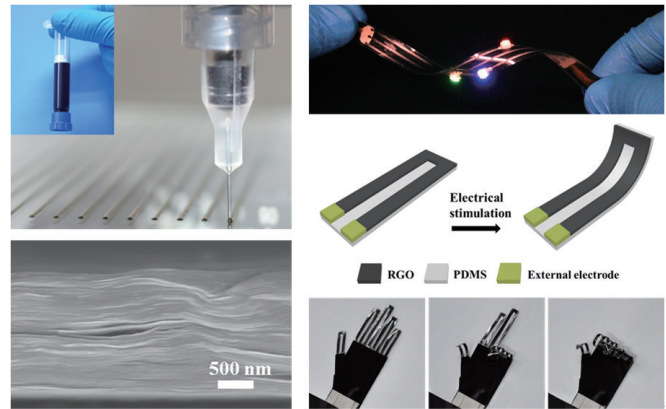


图2 直写打印石墨烯柔性电路与电响应驱动器

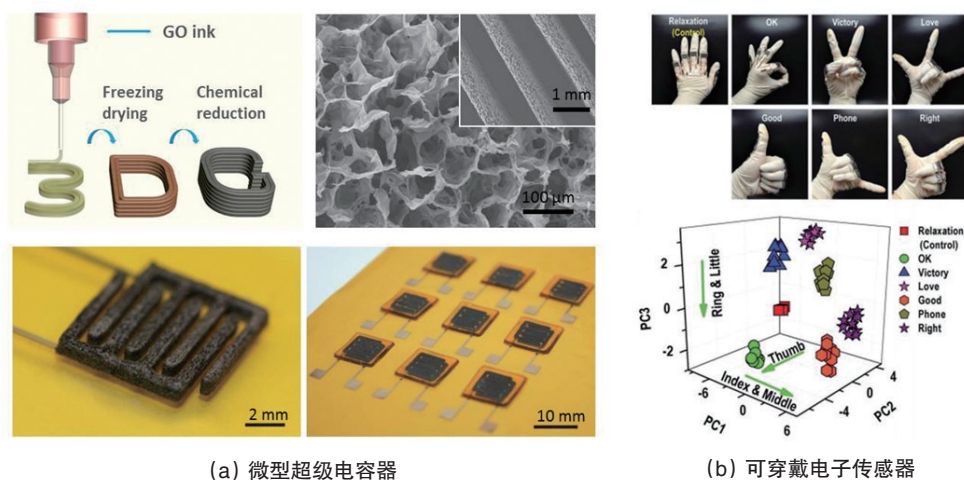
Fig. 2 Flexible circuits and electrical-driven actuators by direct writing of graphene

3.2 三维结构型器件

通过特定的组装条件,石墨烯还能够构筑三维的结构形式,主要包括石墨烯水凝胶及气凝胶^[59-60]。三维结构的石墨烯具有轻质、多孔的特点,并且相比于二维形式的膜材料具有更高的表面积,在能源存储^[61-62]、催化^[63]、传感^[64-65]等领域具有较高的应用价值。石墨烯单元之间的 $\pi-\pi$ 相互作用以及GO中丰富的功能基团,为其向三维结构的转化提供了基础。目前三维组装的石墨烯材料一般为块体的形式,通过打印的方法能够实现图案化的制备,为发展新型功能器件提供有效的途径。

Yao等^[30]采用质量浓度高达 $80 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的GO墨水,通过3D打印的方式制备了形状可灵活设计的微型加热器。该加热器可以达到 3000 K 的高温,以及大于 $20000 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的加热速率,在微纳制造中能够发挥热能管理、精确控温的作用。该课题组还将GO墨水分别与磷酸铁锂和钛酸锂复合,通过3D打印的方式分别打印出正负电极,制备了锂离子电池,展现了在储能领域的应用^[66]。

Li等^[28]研究了GO墨水在低温下的流变动力学,通过一种快速成型的3D打印策略,实现了石墨烯三维结构的可控组装及精细图案化。从微观及宏观层面对石墨烯电极进行了结构与性能调控,制备了具有优良性能的微型超级电容器。采用多进程的3D打印,使用多种材料体系实现了电极构筑、电解质填充、封装、互联,并直接实现了与微型电子器件的集成(如图3(a)^[28]所示)。该课题组还通过使用硅橡胶弹性体对3D打印的石墨烯气凝胶线路进行封装,制备了柔性的可穿戴电子传感器^[65]。传感器中的石墨烯电极具有可逆的形变-电



(a) 微型超级电容器

(b) 可穿戴电子传感器

图3 三维结构型石墨烯器件

Fig. 3 Three-dimensional graphene devices

阻响应特性,能够对按压、弯折、扭曲、拉伸等多重的信号进行感知识别,结合多分析技术实现对于人体手势等动作的精确捕捉判断(如图3(b)^[65]所示)。

4 结论与展望

石墨烯材料在印刷电子中具有广阔的应用前景。本文从石墨烯墨水材料的设计制备、打印/印刷加工技术、器件应用等方面总结了该领域的研究进展。面向未来的实际应用,石墨烯印刷电子材料与器件仍然需要更多的突破创新。

在材料设计方面,更有效的石墨烯宏量制备方法仍然是重要的前提条件。除了液相剥离与氧化还原法,电化学剥离石墨烯也有望发展成为有效的技术手段^[42]。此外,石墨烯的稳定分散是影响其溶液化加工的关键因素。石墨烯纳米晶仅在少数溶剂中能够形成浓度较低的分散,需要开发新型的表面修饰剂,改善分散性并能兼顾导电性能。GO虽易于分散,但是应用中存在充分还原转化的问题。在后处理的过程中,常见的化学还原与热还原所使用的条件对于基材具有一定的限制性;而在预先还原的方案中,RGO的分散性与导电性效果也并不理想,因此GO的有效还原方法也需要不断优化。在墨水设计中,将石墨烯与其他功能材料复合,有助于发挥协同作用,增强其应用性能。

在加工制备方面,需要针对不同的打印/印刷方式,调节墨水体系的组分与印刷适性。其中所涉及的因素包括石墨烯材料的尺寸、浓度,墨水的流变性质,以及在基材上的浸润、去浸润行为。传统的喷墨打印、丝网印刷与新型的3D打印使用不同性质的墨水,所制备结构类型从石墨烯的薄膜,发展到三维的多孔结构与气凝胶等,其中微观组装结构的有序性对于性能的提升也具有重要的推动作用^[27-28]。在未来发展中可通过进一步丰富其结构形式,并注重利用组装的策略增强结构有序性,实现高性能、多功能的器件制备。

参考文献 (References)

- [1] Huang Y, Li W, Qin M, et al. Printable functional chips based on nanoparticle assembly[J]. *Small*, 2015, doi: 10.1002/sml.201503339.
- [2] Tian D, Song Y, Jiang L. Patterning of controllable surface wettability for printing techniques[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(12): 5184-5209.
- [3] Su M, Li F, Chen S, et al. Nanoparticle based curve arrays for multi-recognition flexible electronics[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(7): 1369-1374.
- [4] Chen S, Su M, Zhang C, et al. Fabrication of nanoscale circuits on inkjet-printing patterned substrates[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(26): 3928-3933.
- [5] Jiang J, Bao B, Li M, et al. Fabrication of transparent multilayer circuits by inkjet printing[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(7): 1420-1426.
- [6] Kamyshny A, Magdassi S. Conductive nanomaterials for printed electronics[J]. *Small*, 2014, 10(17): 3515-3535.
- [7] Ahn B Y, Duoss E B, Motala M J, et al. Omnidirectional printing of flexible, stretchable, and spanning silver microelectrodes[J]. *Science*, 2009, 323(5921): 1590-1593.
- [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] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [10] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197-200.
- [11] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201-204.
- [12] Stolyarova E, Rim K T, Ryu S, et al. High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(22): 9209-9212.
- [13] Cong H P, Chen J F, Yu S H. Graphene-based macroscopic assemblies and architectures: An emerging material system[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(21): 7295-7325.

- [14] Raccichini R, Varzi A, Passerini S, et al. The role of graphene for electrochemical energy storage[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3): 271–279.
- [15] Berger C, Song Z, Li X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene[J]. *Science*, 2006, 312(5777): 1191–1196.
- [16] 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.
- [17] Yang X, Dou X, Rouhanipour A, et al. Two-dimensional graphene nanoribbons[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(13): 4216–4217.
- [18] Lu X, Yu M, Huang H, et al. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets[J]. *Nanotechnology*, 1999, 10(3): 269–272.
- [19] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [20] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906–3924.
- [21] Bonaccorso F, Bartolotta A, Coleman J N, et al. 2D-crystal-based functional inks[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(29): 6136–6166.
- [22] Yang W, Wang C. Graphene and the related conductive inks for flexible electronics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(30): 7193–7207.
- [23] Li J, Ye F, Vaziri S, et al. Efficient inkjet printing of graphene[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(29): 3985–3992.
- [24] Torrisi F, Hasan T, Wu W, et al. Inkjet-printed graphene electronics [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(4): 2992–3006.
- [25] Secor E B, Prabhurashi P L, Puntambekar K, et al. Inkjet printing of high conductivity, flexible graphene patterns[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(8): 1347–1351.
- [26] Li L, Guo Y, Zhang X, et al. Inkjet-printed highly conductive transparent patterns with water based Ag-doped graphene[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 19095–19101.
- [27] Li W, Li F, Li H, et al. Flexible circuits and soft actuators by printing assembly of graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(19): 12369–12376.
- [28] Li W, Li Y, Su M, et al. Printing assembly and structural regulation of graphene towards three-dimensional flexible micro-supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 16281–16288.
- [29] Bao W, Pickel A D, Zhang Q, et al. Flexible, high temperature, planar lighting with large scale printable nanocarbon paper[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(23): 4684–4691.
- [30] Yao Y, Fu K K, Yan C, et al. Three-dimensional printable high-temperature and high-rate heaters[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 5272–5279.
- [31] Secor E B, Ahn B Y, Gao T Z, et al. Rapid and versatile photonic annealing of graphene inks for flexible printed electronics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(42): 6683–6688.
- [32] El-Kady 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: 1475.
- [33] Huang L, Wang Z, Zhang J, et al. Fully printed, rapid-response sensors based on chemically modified graphene for detecting NO₂ at room temperature[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 7426–7433.
- [34] Tölle F J, Fabritius M, Mülhaupt R. Emulsifier-free graphene dispersions with high graphene content for printed electronics and freestanding graphene films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(6): 1136–1144.
- [35] Wu Z S, Liu Z, Parvez K, et al. Ultrathin printable graphene supercapacitors with ac line-filtering performance[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(24): 3669–3675.
- [36] Jiang Y, Shao H, Li C, et al. Versatile graphene oxide putty-like material[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(46): 10287–10292.
- [37] 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): 4501–4510.
- [38] Kuang M, Wang L, Song Y. Controllable printing droplets for high-resolution patterns[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(40): 6950–6958.
- [39] Kuang M, Wang J, Bao B, et al. Inkjet printing patterned photonic crystal domes for wide viewing-angle displays by controlling the sliding three phase contact line[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(1): 34–38.
- [40] Liu M, Wang J, He M, et al. Inkjet printing controllable footprint lines by regulating the dynamic wettability of coalescing ink droplets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 13344–13348.
- [41] Wang L, Li F, Kuang M, et al. Interface manipulation for printing three-dimensional microstructures under magnetic guiding[J]. *Small*, 2015, 11(16): 1900–1904.
- [42] Liu Z, Wu Z S, Yang S, et al. Ultraflexible in-plane micro-supercapacitors by direct printing of solution-processable electrochemically exfoliated graphene[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(11): 2217–2222.
- [43] Arapov K, Rubingh E, Abbel R, et al. Conductive screen printing inks by gelation of graphene dispersions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(4): 586–593.
- [44] Hyun W J, Secor E B, Hersam M C, et al. High-resolution patterning of graphene by screen printing with a silicon stencil for highly flexible printed electronics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 109–115.
- [45] Secor E B, Lim S, Zhang H, et al. Gravure printing of graphene for large-area flexible electronics[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(26): 4533–4538.
- [46] Baker J, Deganello D, Gethin D T, et al. Flexographic printing of graphene nanoplatelet ink to replace platinum as counter electrode catalyst in flexible dye sensitised solar cell[J]. *Materials Research Innovations* 2014, 18(2): 86–90.
- [47] Lewis J A. Direct ink writing of 3d functional materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(17): 2193–2204.
- [48] Gao M, Li L, Li W, et al. Direct writing of patterned, lead-free nanowire aligned flexible piezoelectric device[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(8): 1600120.
- [49] Hu J, Yu M F. Meniscus-confined three-dimensional electrodeposition for direct writing of wire bonds[J]. *Science*, 2010, 329(5989): 313–316.
- [50] Kim J H, Chang W S, Kim D, et al. 3D printing of reduced graphene oxide nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 157–161.
- [51] Garcia T E, Barg S, Franco J, et al. Printing in three dimensions with graphene[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(10): 1688–1693.
- [52] Zhu C, Han T Y, Duoss E B, et al. Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6962.
- [53] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.

- [54] 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.
- [55] Wei D, Wu B, Guo Y, et al. Controllable chemical vapor deposition growth of few layer graphene for electronic devices[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(1): 106-115.
- [56] Li L, Gao M, Guo Y, et al. Transparent Ag@Au-graphene patterns with conductive stability via inkjet printing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(11): 2800-2806.
- [57] Huang X, Leng T, Zhang X, et al. Binder-free highly conductive graphene laminate for low cost printed radio frequency applications[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(20): 203105.
- [58] Huang X, Leng T, Zhu M, et al. Highly flexible and conductive printed graphene for wireless wearable communications applications[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 18298.
- [59] Xu Y, Sheng K, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 4324-4330.
- [60] Qiu L, Liu J Z, Chang S L, et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 1241.
- [61] Cao X, Yin Z, Zhang H. Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(6): 1850-1865.
- [62] Shehzad K, Xu Y, Gao C, et al. Three-dimensional macro-structures of two-dimensional nanomaterials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(20): 5541-5588.
- [63] Zhou X, Qiao J, Yang L, et al. A review of graphene-based nanostructural materials for both catalyst supports and metal-free catalysts in PEM fuel cell oxygen reduction reactions[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(8): 1301523.
- [64] Lü L, Zhang P, Cheng H, et al. Solution-processed ultraelastic and strong air-bubbled graphene foams[J]. *Small*, 2016, 12(24): 3229-3234.
- [65] An B, Ma Y, Li W, et al. Three-dimensional multi-recognition flexible wearable sensor via graphene aerogel printing[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(73): 10948-10951.
- [66] Fu K, Wang Y, Yan C, et al. Graphene oxide-based electrode inks for 3D-printed lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(13): 2587-2594.

Preparation of graphene-based inks and their applications to printed electronics: A review

LI Wenbo^{1,2}, WANG Xudong¹, SONG Yanlin²

1. Research Center of Graphene Applications, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China
2. Key Laboratory of Green Printing, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract Graphene-based materials have excellent conductivity, flexibility and chemical stability, revealing a promising prospect in printed electronics. This paper reviews the macro scale preparation of graphene-based materials, and introduces the technical characteristics and requirements of inks for inkjet printing, screen printing and 3D printing. The applications of graphene in printed electronic functional devices are summarized, mainly including transparent conductive films, flexible circuits, microsupercapacitors and wearable sensors. Existing problems and challenges in the current research are discussed. For the future development, it is envisioned that multi-functional, high performance device applications will be achieved through increasing structural diversity of printed circuits and focusing on the assembly strategy to enhance ordered arrangement of graphene building blocks.

Keywords printed electronics; graphene; inkjet printing; screen printing; 3D printing

(责任编辑 田恬)