

氧化石墨烯墨水的制备及直写图案化

马颖¹, 刘璐¹, 安博星¹, 李风煜², 丁丹³, 刘儒平³, 宋延林²

1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 沈阳 110168
2. 中国科学院化学研究所绿色印刷重点实验室, 北京 100190
3. 北京印刷学院北京市印刷电子工程技术研究中心, 北京 102600

摘要 采用改进的 Hummers 法制备宽度分布范围为 30~70 μm 的大尺寸氧化石墨烯及其墨水, 并通过直写打印实验, 研究了最佳打印条件和氧化石墨烯墨水直写图案化。结果表明, 当氧化石墨烯浓度为 15 mg/mL、打印压力为 70 kPa、线速度为 3 mm/s 时, 打印线条流畅, 形貌精细可控; 还原剂为 15% 氢碘酸、还原时间为 3 h 时, 打印线条的还原程度最高, 且电性能最佳, 电导率可达 4.40×10^4 S/m, 远超过现有打印技术的石墨烯图案电导率; 实现了氧化石墨烯墨水在亲水聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、玻璃、硅片等多种柔性和非柔性基底上的图案化直写打印, 且经还原处理的氧化石墨烯图案可作为连接导线实现发光二极管的集成, 对于石墨烯基印刷电子器件的发展具有重要意义。

关键词 氧化石墨烯墨水; 直写打印; 印刷电子; 图案化

石墨烯是 2004 年被发现的一种新型二维平面纳米材料, 它由一层密集的、包裹在蜂巢晶体点阵上的碳原子组成, 是世界上最薄的二维材料, 厚度仅为 0.35 nm^[1]。这种特殊结构使其具有大的比表面积^[2]、高热导率^[3]、优异的力学性能^[4]和电学性能^[5], 且具有化学稳定性和热稳定性, 在超级电容器、太阳能电池、灵敏传感器、无线射频识别、场效应晶体管等领域展现了极大的应用潜力^[6-10]。石墨烯材料的图案化是实现其在高性能光电器件领域中应用的重要环节。然而, 目前的石墨烯图案化方法主要包括利用化学气相沉积 (CVD) 方法在催化剂图形上直接生长、激光加热直接生长, 并借用了传统硅基工艺, 加工过程通常需要光刻、等离子体刻蚀等微加工手段, 操作复杂、成本高昂、不宜于大规模应

用^[11-18]。与传统的图案化方法相比, 打印技术不仅具有低成本、大规模、高效、精密复杂图案直接书写等特点, 并且为纳米功能材料的可控组装提供了有效途径。因此, 将石墨烯材料制备成墨水并实现其图案化, 是印刷电子器件研究发展的重要课题。

基于石墨烯材料的墨水目前已被用于印刷电子, 涉及的方法包括喷墨打印、丝网印刷、凹版印刷、柔版印刷及直写打印等方式^[19-22]。Secor 等^[23]对喷墨打印制备的石墨烯图案进行 IPL 退火, 实现了快速制备和基底多样化, 其电导率可达 2.5×10^4 S/m。Hyun 等^[24]通过丝网印刷制备石墨烯图案, 电导率可达 1.86×10^4 S/m。Secor 等^[25]借助凹版印刷技术制备高分辨率大面积石墨烯导电图案, 电导率可达 1×10^4 S/m。然而喷墨印刷、丝

收稿日期: 2017-11-02; 修回日期: 2018-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51473172, 51473173); “十三五”国家重点研发计划项目 (2016YFB0401603, 2016YFC1100502); 辽宁省自然科学基金项目 (20170540768); 中国科学院战略先导科技专项 (XDA09020000)

作者简介: 马颖, 副教授, 研究方向为光电功能材料与器件, 电子信箱: may171@iccas.ac.cn; 宋延林 (通信作者), 研究员, 研究方向为纳米材料绿色印刷, 电子信箱: ylsong@iccas.ac.cn

引用格式: 马颖, 刘璐, 安博星, 等. 氧化石墨烯墨水的制备及直写图案化[J]. 科技导报, 2018, 36(7): 88-94; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2018.07.013

网印刷、凹版印刷等传统印刷方式均具有一定缺陷:喷墨印刷的喷头孔径尺寸限制了墨水种类;丝网印刷的质量取决于网版,且无法印刷精细图案;凹版印刷制备过程复杂,成本高。直写技术(direct writing)是一种新型成型技术,通过特定方式将墨水按预先设计好的图案直接进行打印,包括墨水直写(direct ink writing)^[26]、激光直写(direct laser writing)^[27]、蘸笔纳米刻蚀技术(dip-pen nanolithography)^[28]等。与传统的打印方法相比,直写技术具有操作简单、控制精确、可制备大面积复杂图案以及不受墨水种类限制等优点,使其成为最受关注的图案化方法之一^[29-31]。墨水直写的针头在打印过程中提供了剪切力,诱导石墨烯片的排列方向,并且干燥过程中的表面张力也有助于形成层状致密结构,降低片层间接触电阻,有效地提升电导率和器件性能。本文通过实验制备大尺寸氧化石墨烯(GGO)及其墨水,研究氧化石墨烯墨水的直写图案化。

1 材料与方法

1.1 实验试剂及材料

石墨(200目),青岛金日来石墨有限公司。 H_2SO_4 (98%)、 $K_2S_2O_8$ 、 P_2O_5 、 $KMnO_4$ 、 H_2O_2 (30%)、 HCl 、氢碘酸(45%)、水合肼(85%),国药集团化学试剂有限公司。打印基底材料(长×宽×厚)包括玻璃(75 mm×25 mm×1 mm)、硅片(75 mm×25 mm×0.5 mm)、亲水聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET, 75 mm×25 mm×0.1 mm)和聚二甲基硅氧烷(PDMS, 75 mm×25 mm×1 mm)。

1.2 氧化石墨烯的制备及直写打印

采用改进的Hummers法合成大尺寸氧化石墨烯(GGO)^[32]。预氧化阶段,石墨(3 g)、 H_2SO_4 (40 mL, 98%)、 $K_2S_2O_8$ (2.5 g)和 P_2O_5 (2.5 g)依次加入烧杯中,搅拌均匀后加热至80℃,保持5 h;随后冷却至室温,缓慢倒入冰水稀释,再用去离子水抽滤洗至中性,室温干燥48 h,得到预氧化石墨。氧化过程,将预氧化石墨加入 H_2SO_4 (120 mL, 98%)中,冰水浴保持0℃以下,缓慢加入 $KMnO_4$ (9 g);混合体系升温至35℃保持2 h,随后降至室温,缓慢倒入冰水稀释,再逐滴加入 H_2O_2 (15 mL, 30%),直至溶液颜色变为亮黄色。静置48 h后倒去上清液,分别用去离子水、10% HCl 溶液(3次)和去离子水洗涤沉淀物至中性,即得到了氧化石墨烯。采用溶剂蒸发法,水浴60℃,浓缩氧化石墨烯分散液至指定浓

度,即得到了氧化石墨烯墨水。

将氧化石墨烯墨水装入注射器中,通过多轴点胶系统的移动平台(Nordson EFD 2400)控制打印速度,通过气动的流体点胶系统(Ultimus I EFD)设定打印压力,将预先设计好的图案直写打印在基底上。以氢碘酸(HI)为还原试剂对直写打印的氧化石墨烯图案进行还原,将氧化石墨烯图案样品浸没到氢碘酸水溶液中,放入烘箱中在设定还原温度与时间下加热(具体参数见2.3节),随后取出,室温下自然冷却,将样品用去离子水洗涤3次,去除残留的氢碘酸,空气中自然干燥即得到还原氧化石墨烯。氧化石墨烯分散液制备及直写打印过程如图1所示。

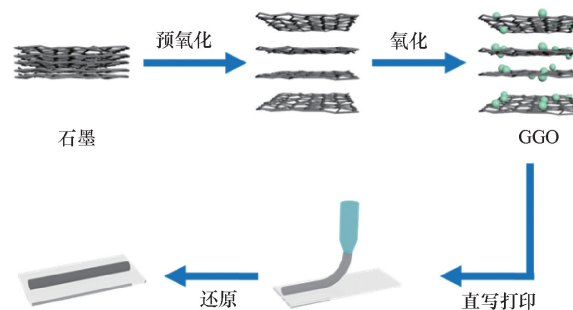


图1 氧化石墨烯的制备及直写打印过程示意

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis of GGO and its printing process by direct ink writing method

1.3 氧化石墨烯性能测试

将制备的氧化石墨烯分散液取1滴,滴在干净的硅片上,室温下干燥,采用Hitachi S4800场发射扫描电子显微镜(SEM)分析氧化石墨烯的形貌。将制备的氧化石墨烯倒入聚四氟乙烯凹槽中,自然流平成膜,空气中自然干燥,采用X射线衍射仪(XRD)分析氧化石墨烯的物相和结构($Cu K\alpha 1$ 辐射,波长 $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)由DigiLab-FTS2000红外光谱仪测量,拉曼光谱由LabRAM ARAMIS测量(激光波长为532 nm),X射线光电子能谱(XPS)由ESCALab220i-XL测量,打印图案(经还原处理)的电导率由Keithley 4200四探针测试仪测量,电阻由UT39A测量。

2 结果与分析

2.1 氧化石墨烯的形貌与结构表征

氧化石墨烯的形貌与结构表征如图2所示。图2(a)为氧化石墨烯的SEM图像,可以清晰地看到片状氧

化石墨烯。图2(b)为氧化石墨烯的宽度分布曲线,图中显示氧化石墨烯的宽度分布范围为30~70 μm ,为大尺寸氧化石墨烯。图2(c)为氧化石墨烯薄膜的XRD图谱,图中显示衍射峰在 11.83° 对应氧化石墨烯的(001)特征峰,片层间距为7.48 \AA ,表明氧化石墨烯片层间是紧密堆积的。图2(d)为氧化石墨烯的红外光谱,可看到石墨被氧化后出现一系列红外吸收峰,在 3205 cm^{-1} 出现1个较宽、较强的吸收峰,这归属于羧基—OH的振动吸收峰;在 $1754, 1625, 1429, 1261\text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰,分别归属于羰基—C=O伸缩振动峰、吸附水分子弯曲振动峰、羧基中—OH的弯曲振动峰和C—O—C的伸缩振动峰。这些结果表明,氧化石墨烯的表面含有不同种类的含氧官能团,石墨已经成功被氧化。

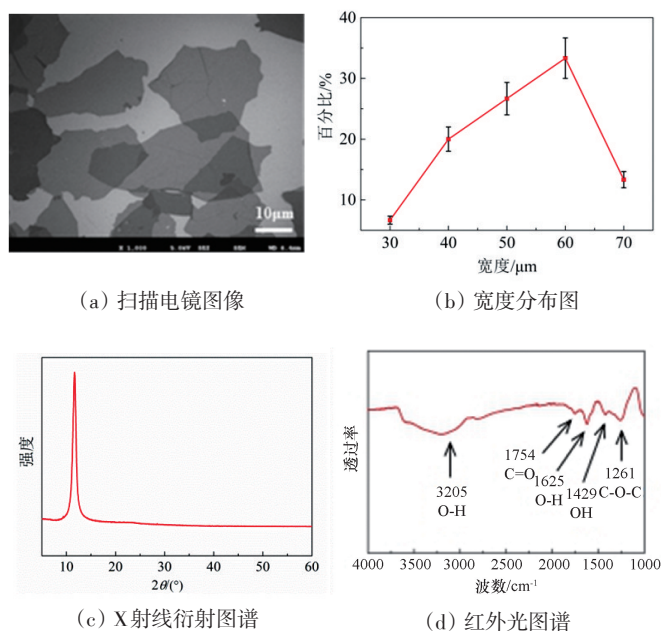


图2 氧化石墨烯的表征

Fig. 2 Characterization of GGO

2.2 氧化石墨烯的直写打印参数调控

直写打印法是一种新型图案化打印技术,氧化石墨烯墨水直写打印参数的调控如图3所示。图3(a)为氧化石墨烯墨水直写打印过程图像,氧化石墨烯墨水装入1个3 cm^3 的注射器内(EFD, Inc.),通过鲁尔接口将注射器与微喷嘴连接起来(内径200 μm),利用多轴点胶系统(2400, EFD)打印图案;气动流体分配器提供压力,使氧化石墨烯墨水从喷嘴挤出,氧化石墨烯墨水在重力作用下落在基底上;打印的图案在室温下干燥12 h。氧化石墨烯墨水15 mg/mL ,在压力为70 kPa、线速度为3 mm/s 时,打印图案的扫描电镜图像和截面电

镜图像分别如图3(b)和图3(c)所示,宽度约0.75 mm ,厚度约14 μm ,打印图案的氧化石墨烯表面较为平整,略有由于自然干燥而形成的褶皱,具有紧密堆积的层状结构。实验采用浓度分别为5、10、15、20 mg/mL 的氧化石墨烯墨水,通过改变压力和打印线速度控制打印效果。图3(d)为线速度3 mm/s 时打印线条的宽度及电阻随压力变化曲线,图3(d)中的插图为线速度3 mm/s 时氧化石墨烯墨水(15 mg/mL)在不同压力下的打印线条,墨水浓度和线速度相同时,低压力(35、50 kPa)下打印线条存在不均匀、不规则现象,随着打印压力的增大,打印线条均匀一致,宽度从0.75 mm 增加到1.13 mm ,但是打印压力越大,电阻越大,考虑打印线条的电性能,70 kPa为最佳打印压力。图3(e)为打印压力70 kPa时打印线条的宽度及电阻随线速度变化曲线,图3(e)中的插图为打印压力为70 kPa时氧化石墨烯墨水(15 mg/mL)在不同线速度下打印线条,墨水浓度和打印压力相同时,随着线速度的提高,打印线条逐渐变细,宽度从1.88 mm 减少到0.56 mm ,可以制备更为精细的图案,但是线速度越大,电阻越大,考虑打印线条的电性能,3 mm/s 为最佳线速度。图3(f)为压力为70 kPa、线速度3 mm/s 时,打印线条的电阻随墨水浓度变化曲线,图3(f)中的插图为不同浓度氧化石墨烯墨水在打印压力为70 kPa、线速度为3 mm/s 时的打印线条,可以看出,相同打印条件下,当墨水浓度较低时(5、10 mg/mL),打印过程中容易出现扩散现象,相对来说不易控制,当墨水浓度较高时(15、20 mg/mL),能够得到更细的线条,打印的线条宽度从2.44 mm 减少到0.4 mm ,但是墨水浓度越大,电阻越大,考虑打印线条的电性能,15 mg/mL 为最佳墨水浓度。综合考虑打印图案的形貌及电阻,实验确定浓度为15 mg/mL 的氧化石墨烯墨水,压力70 kPa、线速度3 mm/s 为最佳打印参数。

2.3 氧化石墨烯的打印图案还原条件

直写打印的氧化石墨烯图案导电性差,近乎绝缘,要使氧化石墨烯打印图案具有良好的导电性从而得到广泛应用,需要对其进行还原处理。还原处理方法通常可分为高温热处理和低温化学还原,高温热处理通常所需温度为 1000°C 以上^[33],但高温会对基底造成破坏,限制其应用;而低温化学还原, 100°C 左右即可实现^[34]。还原剂的种类很多,通常使用的有水合肼^[35]、硼氢化钠^[36]、葡萄糖^[37]、抗坏血酸^[38]等。本实验采用HI和水合肼2种还原剂和6种还原方法,研究氧化石墨烯直

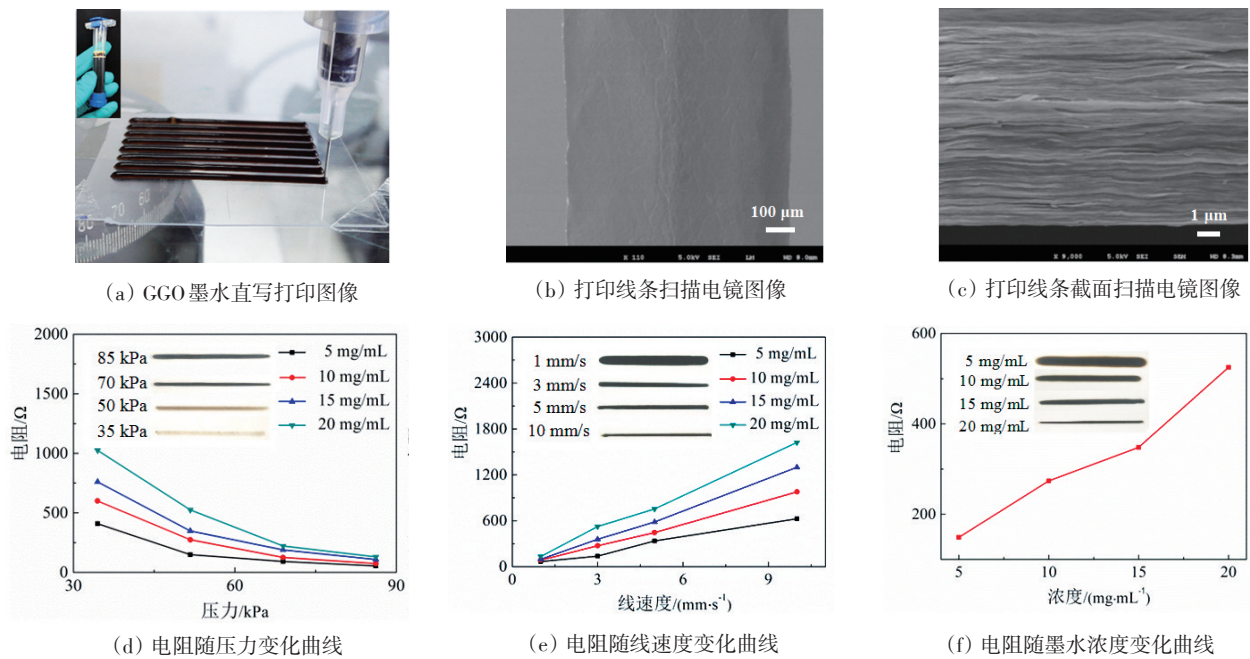


图3 氧化石墨烯打印参数的调控

Fig. 3 The control of printing parameters

写打印图案的最佳还原条件。氧化石墨烯直写打印图案的6种还原方法如表1所示。氢碘酸对于基底及图案腐蚀程度较低,水合肼易于腐蚀基底及图案,因此,实验采用HI加热法对石墨烯打印图案进行还原,研究HI还原时间和HI浓度对打印图案还原效果的影响,如图4所示。实验设计还原时间分别为1、2、3、6、9 h。氧化石墨烯打印图案的电阻随HI还原时间变化曲线如图4(a)所示,相同HI浓度条件下,还原时间3 h,图案的电阻最小、电性能最佳。HI浓度分别为1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%,氧化石墨烯打印图案的电阻随HI浓度变化曲线如图4(b)所示,HI浓度为1%时,图案电阻最大,还原效果最差;HI浓度大于5%时,打印图案的电阻值骤降;HI浓度从15%增至最后,打印图案的电阻值趋于平缓。因此,本实验最终确定HI浓度15%、还原时间3 h为氧化石墨烯打印图案的

最佳还原条件。还原前和最佳还原条件下氧化石墨烯打印图案的拉曼光谱如图4(c)所示,还原后 I_D/I_G 增加的可能原因是还原后形成新的尺寸更小、数量更多的 sp^2 杂化区域,使得还原氧化石墨烯的 sp^2 区域平均尺寸降低^[39-41], I_{2D}/I_{S3} 的增加表明缺陷浓度降低^[42-44]。还原前和最佳还原条件下的X射线光子能谱实如图4(d)所示,在还原之后,碳-碳键(C—C)键强度明显增强,环氧基/羟基(C—O),羰基(C=O)和羧基(O—C=O)峰强都大大降低,结果表明,含氧官能团的减少,样品被成功还原。测得其电导率可达到 4.40×10^4 S/m,远超过现有打印技术制备的石墨烯图案的电导率^[23-25]。这是由于墨水直写打印提供了剪切力诱导GO片的排列方向以及干燥过程中的表面张力有助于形成层状致密结构(图3(c)),降低了片层间接触电阻。

表1 氧化石墨烯打印图案的6种还原方法

Table 1 Six reduction methods of printing GGO patterns

还原剂	还原方法	还原程度	基底腐蚀
氢碘酸(45%)	1%~45%氢碘酸,95℃,3 h	高	无
	45%氢碘酸:乙醇水溶液=1:1,25℃,浸泡8 h	低	无
	45%氢碘酸,25℃,浸泡8 h	低	轻微腐蚀
水合肼(85%)	水合肼蒸气,90℃,3 h	低	轻微腐蚀
	水合肼:乙醇水溶液=1:1,25℃,浸泡8 h	腐蚀	轻微腐蚀
	水合肼,25℃,浸泡8 h	腐蚀	严重腐蚀

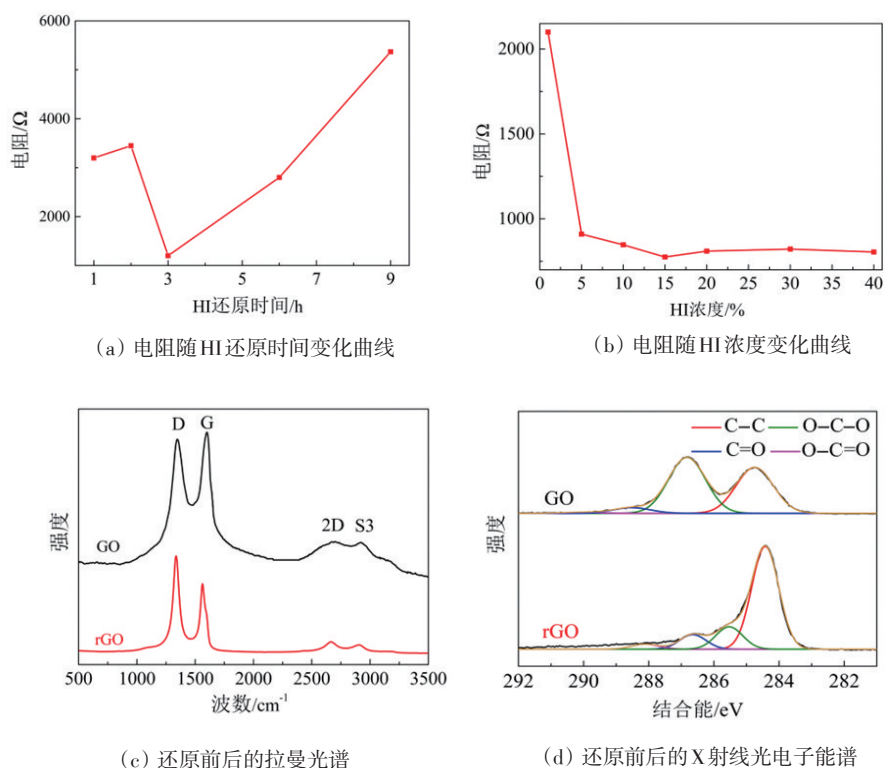


图4 氧化石墨烯打印图案的还原条件

Fig. 4 Reduction conditions of GGO printing patterns

2.4 氧化石墨烯的图案化

本实验采用直写打印技术实现了氧化石墨烯的图案化,如图5所示。图5(a)~(c)为氧化石墨烯墨水在PET、PDMS等柔性基底和玻璃、硅片等刚性基底上的直写打印图案。图5(e)为氧化石墨烯墨水直写打印图案经还原处理后可作为连接导线实现LED的集成,电路接通时LED灯被点亮并且工作正常。该技术在今后的印刷电子领域将有着广泛的应用,如互联导线、锂离子电池、LED等。

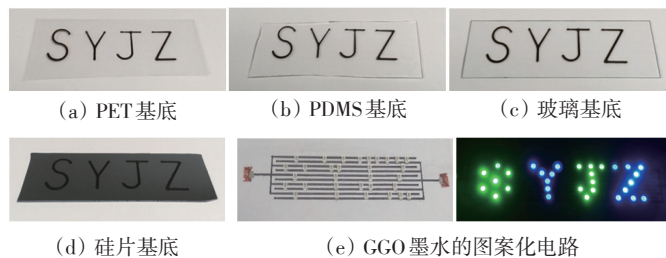


图5 氧化石墨烯的图案化

Fig. 5 Patterning of GGO ink

3 结论

采用改进的Hummers法制备大尺寸的氧化石墨烯,并通过对氧化石墨烯直写打印参数的调控和打印

图案还原条件的研究,得到如下结论:当氧化石墨烯的浓度为15 mg/mL、打印压力为70 kPa、线速度为3 mm/s时,打印线条流畅,形貌精细可控;还原剂使用15%的氢碘酸,还原时间为3 h时,氧化石墨烯打印图案的还原程度最高,打印图案的电性能最佳。应用直写打印法,实现了石墨烯墨水在多种基底上的图案化,并且经还原处理的氧化石墨烯墨水直写打印图案具有导电性优异、工艺简单、控制精确、可制备大面积复杂图案及不受墨水种类限制等优点,对于石墨烯基印刷电子器件的发展具有重要意义。

参考文献(References)

- [1] 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.
- [2] Chae H K, Siberio-Pérez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427(6974): 523-527.
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [4] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Sci-

- ence, 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] 刘双宇, 巩学海, 徐丽, 等. 介孔碳/石墨烯复合材料的制备及在超级电容器中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(2): 312–316.
Liu Shuangyu, Gong Xuehai, Xu Li, et al. Mesoporous carbon/graphene composite material and its application as supercapacitor[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(2): 312–316.
- [7] 尚钰东, 陈秀华, 李绍元, 等. 石墨烯/n-Si肖特基结太阳能电池的性能限制因素及效率提升方法[J]. *材料导报*, 2017, 31(3): 123–129.
Shang Yudong, Chen Xiuhua, Li Shaoyuan, et al. Performance limiting factors and efficiency improvement methods of graphene/n-Si Schottky junction solar cell[J]. *Materials Review*, 2017, 31(3): 123–129.
- [8] Samad Y A, Li Y, Alhassan S M, et al. Novel graphene foam composite with adjustable sensitivity for sensor applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(17): 9195–9202.
- [9] 潘听, 吴佳旻, 徐真真, 等. 近红外波段硅基石墨烯电光调制器研究进展[J]. *科技导报*, 2016, 34(16): 116–120.
Pan Ting, Wu Jiayang, Xu Zhenzhen, et al. Recent development in silicon-graphene integrated electro-optic modulators[J]. *Science & Technology Review*, 2016, 34(16): 116–120.
- [10] 石晓东, 王伟, 金慧娇, 等. 石墨烯场效应晶体管的输运特性[J]. *科学通报*, 2017, 62(14): 1520–1526.
Shi Xiaodong, Wang Wei, Jin Huijiao, et al. Transport properties of graphene field effect transistors[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(14): 1520–1526.
- [11] Reina A, Jia X, Ho J, et al. Layer area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(8): 3087–3087.
- [12] 刘庆彬, 蔚翠, 何泽召, 等. 蓝宝石衬底上化学气相沉积法生长石墨烯[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(3): 787–792.
Liu Qingbin, Yu Cui, He Zezhao, et al. Epitaxial graphene on sapphire substrate by chemical vapor deposition[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(3): 787–792.
- [13] Park J B, Xiong W, Gao Y, et al. Fast growth of graphene patterns by laser direct writing[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(12): 123109.
- [14] Zhou Y, Loh K P. Making patterns on graphene[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(32): 3615–3620.
- [15] 季津海, 闻雪梅, 陈洋, 等. 还原氧化石墨烯/Au复合微电极阵列的制备及光电特性[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(10): 1826–1832.
Ji Jinhai, Wen Xuemei, Chen Yang, et al. Preparation of reduced-graphene-oxide/Au composite microelectrode array and its optical and electrical characteristics[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(10): 1826–1832.
- [16] Dimiev A, Kosynkin D V, Sinitskii A, et al. Layer-by-layer removal of graphene for device patterning[J]. *Science*, 2011, 331(6021): 1168–1172.
- [17] 徐盼举, 邢贲, 许为中, 等. 刚性基底表面图案化氧化石墨烯对细胞粘附行为调控[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2017, 37(6): 778–784.
Xu Panju, Xing Yun, Xu Weizhong, et al. Regulation of cell adhesion by surface patterning graphene oxide on rigid substrates[J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University(Natural Sciences Edition)*, 2017, 37(6): 778–784.
- [18] Zhou Y, Bao Q, Varghese B, et al. Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(1): 67–71.
- [19] 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.
Li Wenbo, Wang Xudong, Song Yanlin. Preparation of graphene-based inks and their applications to printed electronics: A review[J]. *Science & Technology Review*, 2017, 35(17): 30–36.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 刘璇, 王鹏波, 李必奎, 等. 皮秒激光直写还原石墨烯氧化物薄膜的研究[J]. *光电子激光*, 2017, 28(10): 1096–1100.
Liu Xuan, Wang Pengbo, Li Bikui, et al. Study on reduction of graphene oxide films using picosecond laser direct writing [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2017, 28(10): 1096–1100.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] Zhu C, Liu T, Qian F, et al. Supercapacitors based on three-dimensional hierarchical graphene aerogels with periodic macropores[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3448–3456.
- [27] Dietrich C P, Karl M, Ohmer J, et al. Molding photonic boxes into fluorescent emitters by direct laser writing[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(16): 1605236.
- [28] Shin Y S, Son J Y, Jo M H, et al. High-mobility graphene nanoribbons prepared using polystyrene dip-pen nanolithography [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(15): 5623–5625.
- [29] Nguyen D T, Meyers C, Yee T D, et al. 3D-printed transpar-

- ent glass[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(26): 1701181.
- [30] Highley C B, Rodell C B, Burdick J A. Direct 3D printing of shear-thinning hydrogels into self-healing hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(34): 5075-5079.
- [31] Siqueira G, Kokkinis D, Libanori R, et al. Cellulose nanocrystal inks for 3D printing of textured cellular architectures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(12): 1604619.
- [32] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [33] Chen C M, Huang J Q, Zhang Q, et al. Annealing a graphene oxide film to produce a free standing high conductive graphene film[J]. *Carbon*, 2012, 50(2): 659-667.
- [34] 王艳春, 曾效舒, 魏嘉麒, 等. 化学还原石墨烯薄膜的制备及结构表征[J]. *材料导报*, 2016, 30(2): 46-49.
Wang Yanchun, Zeng Xiaoshu, Wei Jiaqi, et al. Preparation and structural characterization of chemically reduced graphene films[J]. *Materials Review*, 2016, 30(2): 46-49.
- [35] 侯梦雪, 陈志萍, 杨晓峰, 等. 还原氧化石墨烯基水系超级电容器组装工艺研究[J]. *应用化工*, 2017, 46(12): 2395-2399.
Hou Mengxue, Chen Zhiping, Yang Xiaofeng, et al. Study on the assembly process of reduced graphene oxide based water system supercapacitor[J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(12): 2395-2399.
- [36] 李帅, 藺玉胜, 魏燕彦, 等. 紫外还原法制备石墨烯[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(6): 631-636.
Li Shuai, Lin Yusheng, Wei Yanyan, et al. Preparation of graphene by UV light irradiation[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2016, 37(6): 631-636.
- [37] Yuan W, Li B, Li L. A green synthetic approach to graphene nanosheets for hydrogen adsorption[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(23): 10183-10187.
- [38] Fernández-Merino M J, Guardia L, Paredes J I, et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 6426-6432.
- [39] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [40] Tung V C, Allen M J, Yang Y, et al. High-throughput solution processing of large-scale graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(1): 25-29.
- [41] Paredes J I, Villar-Rodil S, Solís-Fernández P, et al. Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide[J]. *Langmuir*, 2009, 25(10): 5957-5968.
- [42] Wang H, Robinson J T, Li X, et al. Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(29): 9910-9911.
- [43] Li Z, Yao Y, Lin Z, et al. Ultrafast, dry microwave synthesis of graphene sheets[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(23): 4781-4783.
- [44] Xu Y, Sheng K, Li C, et al. Highly conductive chemically converted graphene prepared from mildly oxidized graphene oxide [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(20): 7376-7380.

Fabrication and patterning of graphene oxide ink with direct ink writing

MA Ying¹, LIU Lu¹, AN Boxing¹, LI Fengyu², DING Dan³, LIU Ruping³, SONG Yanlin²

1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China

2. Key Laboratory of Green Printing, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. Beijing Engineering Research Center of Printed Electronics, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China

Abstract Giant graphene oxide (GGO) with radial size distribution of 30~70 μm is fabricated using the modified Hummers method, and graphene oxide ink is prepared. Through direct ink writing, the optimal printing parameters and patterning of graphene oxide ink are realized. When graphene oxide with a concentration of 15 mg/mL is printed at 70 kPa and 3 mm/s, the printing line is smooth and its morphology is fine and controllable. When the printing line is reduced by 15% hydroiodic acid for 3 h, its reduction degree is the highest and has the best electrical performance, with a conductivity up to 4.40×10^4 S/m, which is much higher than that of the graphene patterned by the existing printing technology. Patterning of graphene oxide ink on various flexible and non-flexible substrates, such as PET, PDMS, glass and silicon wafers is also successfully achieved. Reduced graphene oxide pattern can be used as a connecting conductor to realize the integration of LED, which is of great significance for the development of graphene based printed electronic devices.

Keywords graphene oxide ink; direct ink writing; printed electronics; patterning ●



(责任编辑 韩星明)