

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 9 月 24 日 (24.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/187332 A1

(51) 国际专利分类号:

C01B 32/194 (2017.01) **B82Y 30/00** (2011.01)

C01B 32/184 (2017.01) **B82Y 40/00** (2011.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/083030

(22) 国际申请日: 2020 年 4 月 2 日 (02.04.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201910200722.4 2019年3月17日 (17.03.2019) CN

(71) 申请人: 杭州高烯科技有限公司 (HANGZHOU GAOXI TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市余杭区良渚街道七贤桥村 (8幢) 1 楼, Zhejiang 310000 (CN)。浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。

(72) 发明人: 彭鑫 (PENG, Li); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310000 (CN)。高超 (GAO, Chao); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310000 (CN)。

(74) 代理人: 杭州华宸联名知识产权代理有限公司 (特殊普通合伙) (HANGZHOU HUACHEN-LIANMING INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY (SPECIAL GENERAL PARTNERSHIP)); 中国浙江省杭州市滨江区信诚路572号浙江科技大市场B406, Zhejiang 310000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。
- 包括关于请求恢复一项或多项优先权要求的信息(细则26之二. 3和48. 2(b) (vii))。

(54) Title: METHOD FOR ELECTROCATALYTIC PREPARATION OF DEFECT-FREE DISORDERLY STACKED GRAPHENE NANOFILMS AND APPLICATION

(54) 发明名称: 一种电催化制备无缺陷乱层堆叠石墨烯纳米膜的方法与应用

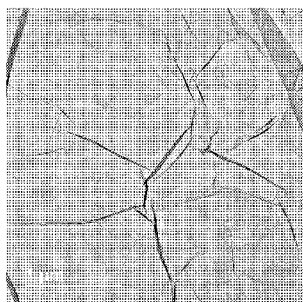


图 1

(57) Abstract: A method for electrocatalytic preparation of defect-free disorderly stacked graphene nanofilms. The graphene nanofilm is obtained by thermally and electrically treating an independent self-supported graphene film. The steps are as follows: (1) preparing an independent self-supported graphene film, the number of graphene films in the thickness direction being not greater than 200; and (2) gradually heating the graphene film to 2000°C, the heating speed being not greater than 60 °C/min, maintaining the temperature for 1-2 h, then electrifying the film, the current magnitude being 1-20 A, and maintaining the state for 1-4 h.

(57) 摘要: 一种电催化制备无缺陷乱层堆叠石墨烯纳米膜的方法, 石墨烯膜由独立自支撑的石墨烯膜经过热处理、电处理得到。步骤如下: (1) 制备独立自支撑的石墨烯膜; 厚度方向, 石墨烯膜的层数不大于200; (2) 将石墨烯膜逐步升温到2000 °C, 升温速度不大于60 °C/min, 维持1-2小时, 然后给薄膜通电, 电流大小为1-20A, 维持1-4h。

WO 2020/187332 A1

一种电催化制备无缺陷乱层堆叠石墨烯纳米膜的方法与应用

技术领域

本发明涉及高性能纳米材料及其制备方法，尤其涉及一种电催化制备无缺陷乱层堆叠石墨烯纳米膜的方法与应用，通过该方法可以获得纳米级厚度的无缺陷乱层堆叠石墨烯纳米膜。

背景技术

2010 年，英国曼彻斯特大学的两位教授 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 因为首次成功分离出稳定的石墨烯获得诺贝尔物理学奖，掀起了全世界对石墨烯研究的热潮。石墨烯有优异的电学性能（室温下电子迁移率可达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ），突出的导热性能（ $5000 \text{ W}/(\text{MK})$ ），超常的比表面积（ $2630 \text{ M}^2/\text{g}$ ），其杨氏模量（ 1100 GPa ）和断裂强度（ 125 GPa ）。石墨烯优异的导电导热性能完全超过金属，同时石墨烯具有耐高温耐腐蚀的优点，而其良好的机械性能和较低的密度更让其具备了在电热材料领域取代金属的潜力。

宏观组装氧化石墨烯或者石墨烯纳米片的石墨烯膜是纳米级石墨烯的主要应用形式，常用的制备方法是抽滤法、刮膜法、旋涂法、喷涂法和浸涂法等。通过进一步的高温处理，能够修补石墨烯的缺陷，能够有效的提高石墨烯膜的导电性和热导性，可以广泛应用于智能手机、智能随身硬件、平板电脑、笔记本电脑等随身电子设备中去。

但是目前，高温烧结过的石墨烯膜厚度一般在 $1 \mu\text{m}$ 以上，里面封闭了很多的气体，在高压压制的过程中，封闭的气孔以褶皱的形式保留下来，导致石墨烯膜取向度变差，密度变小，并且层间 AB 堆叠度差，严重影响了石墨烯膜性能的进一步提高。另外，目前还没有工作报告基于氧化石墨烯的纳米级石墨烯膜的制备。通常情况下，纳米级石墨烯膜一般指的是化学气相沉积方法制备的多晶石墨烯膜，其应用湿法或者干法转移后被固定在某个基底上，不能实现在空气中独立的自支撑。这种石墨烯膜本身是多晶结构，其性能受晶界影响很大。

最重要的是，AB 堆积的石墨烯制备要求较高（较高的温度以及维持时间），而光电应用中非 AB 结构更有利于光电子的迁移，而目前还没有乱层堆叠结构主导的石墨烯膜。

发明内容

本发明的目的是克服现有技术的不足，提供一种无缺陷乱层堆叠石墨烯纳米膜的制备方法与应用。

本发明的目的是通过以下技术方案实现的：一种电催化制备无缺陷乱层堆叠石墨烯纳米膜的方法，步骤如下：

- (1) 制备独立自支撑的石墨烯膜；厚度方向，石墨烯膜的层数不大于 200；
- (2) 将石墨烯膜逐步升温到 2000℃，升温速度不大于 60℃/min，维持 1-2 小时，然后给薄膜通电，电流大小为 1-20A，维持 1-4h。

进一步地，采用固体转移法制备独立自支撑的石墨烯膜。

进一步地，所述固体转移法包括如下步骤：

(1.1) 将氧化石墨烯配制成浓度为 0.5-10ug/mL 氧化石墨烯水溶液，以混和纤维素酯 (MCE) 为基底抽滤成膜。

(1.2) 将贴附于 MCE 膜的氧化石墨烯膜置于密闭容器中，60-100 度 HI 高温熏蒸 1-10h。

(1.3) 将融化的固体转移剂均匀涂敷在还原氧化石墨烯膜表面，并于室温下冷却。

(1.4) 将涂敷有固体转移剂的石墨烯膜放置于 MCE 膜的良溶剂中，刻蚀掉 MCE 膜。

(1.5) 将上述得到的固体转移剂支撑的石墨烯膜在固体转移剂挥发的温度下挥发掉固体转移剂，得到独立自支撑的石墨烯膜。

进一步地，所述的固体转移剂，选自如下物质，例如石蜡、氯化铝、碘、萘、三氧化二砷、五氯化磷、丙烯酰胺、三氯化铁、硫、红磷、氯化铵、碳酸氢铵、碘化钾、降冰片烯、咖啡因、三聚氰胺、水、松香、叔丁醇、三氧化硫等可在某种条件下升华或者挥发的小分子固态物质。

进一步地，所述 MCE 膜的良溶剂选自丙酮、正丁醇、乙醇、异丙醇中的一种或多种。

进一步地，采用水剥离方法制备独立自支撑的石墨烯膜，制备方法如下：

(1.1) 将石墨烯膜从 AAO 基底膜上剥离，具体为：将表面贴合有石墨烯膜的 AAO 基底膜以石墨烯膜所在的面朝上，置于水面上；按压 AAO 基底膜，使得 AAO 基底膜下沉，石墨烯膜漂浮于水面。

(1.2) 利用一基底将漂浮于水面的石墨烯膜从下往上捞起，使得石墨烯膜平铺于基底表面，且石墨烯膜与基底之间具有一层水介质。

(1.3) 将表面载有石墨烯膜的基底进行冷冻干燥，石墨烯膜自支撑，且与基底分离。

进一步地，所述 AAO 基底膜的表面的孔隙率不小于 40%。

进一步地，步骤 2 中所述的基底为疏水基底。

进一步地，步骤 2 中所述的基底的上表面具有凹陷区域。

上述步骤 1 中，按压位置为 AAO 基底膜的边缘。所述石墨烯膜的厚度可以达到 4nm。石墨烯膜可以为氧化石墨烯膜或还原后的氧化石墨烯膜。

无缺陷乱层堆叠石墨烯纳米膜的应用为：应用于纳米级声波发生器等。所述的纳米级声波发生器包括热导率低于 200W/mK 的基底、平铺于基底上的无缺陷乱层堆叠石墨烯纳米膜，以及电信号输入单元和两个音频电流输入用银胶电极，两个银胶电极分别设置在声波发生薄膜的两端，声波发生薄膜、两个银胶电极和电信号输入单元串联形成回路；所述无缺陷乱层堆叠石墨烯纳米膜中，石墨烯片层为共轭结构，无缺陷；层间堆叠方式为乱层无序堆叠。

本发明的有益效果在于：本发明将独立自支撑的石墨烯膜逐步升温到 2000 度，(1-60 度每分钟)，维持 1-2 小时，修复了大部分的缺陷结构，同时保持了石墨烯片层乱层堆叠的状态。然后给薄膜通电，活化碳原子，促进碳原子流动，从而进一步修复原子结构缺陷。两者共同作用，大大降低了石墨烯膜的缺陷结构修复温度。非 ab 结构使得层间作用力减弱，降低声子在垂直方向的传导，从而增加水平传输，增加水平方向的热导率。无缺陷结构有利于电子和声子的传输，不会形成电阻和热阻。升降温速率快，决定此薄膜具有极好的音质，声音清晰度高。本发明在保证透明的同时，保证了极大的导电率和力学承载性能，可承受电池在放电过程以及电池柔性弯折过程中的张力作用。使用时，该薄膜作为光阳极、对电极等；相比而言，石墨烯具有更高的电子迁移率，而且没有重金属污染问题存在，降低了成本，提高光转化效率。

附图说明

图 1 为实施例 1 制备的独立自支撑的石墨烯膜的结构示意图；

图 2 为实施例 1 制备的薄膜的拉曼图；

图 3 为实施例 1 制备的薄膜的 TEM 图；

图 4 为 AAO 基底膜剥离石墨烯膜的流程示意图。

图 5 为实施例 4 AAO 基底膜剥离石墨烯膜的实验过程图。

图 6 为实施例 4 制备得到的自支撑石墨烯膜的照片。

图 7 为实施例 4 制备得到的自支撑石墨烯膜的原子力显微镜图。

图 8 为实施例 5 的基底示意图，图中，1 为中心凹陷的基底，2 为石墨烯膜，3 为水。

具体实施方式

实施例 1:

(1) 将氧化石墨烯配制成浓度为 0.5ug/mL 氧化石墨烯水溶液, 以混和纤维素酯 (MCE) 为基底抽滤成膜。

(2) 将贴附于 MCE 膜的氧化石墨烯膜置于密闭容器中, 60 度 HI 高温熏蒸 1h。

(3) 用蒸镀、流延等方法将融化的石蜡均匀涂敷在还原氧化石墨烯膜表面, 并于室温下缓慢冷却。

(4) 将涂敷有固体转移剂的石墨烯膜用乙醇缓慢洗涤, 溶解 MCE 膜。

(5) 将上述得到的固体转移剂支撑的石墨烯膜在 120 度下缓慢挥发掉固体转移剂, 得到独立自支撑的石墨烯膜, 该石墨烯膜的厚度为 30 原子层左右, 透明度为 95%。

(6) 将石墨烯膜逐步升温到 2000°C, 升温速度 60°C/min, 维持 2 小时, 然后给薄膜通电, 电流大小为 1A, 维持 4h。

如图 1 所示, 石墨烯具有少量褶皱。图 2 中可以看出, 拉曼中缺陷峰基本不存在, 证明了石墨烯膜的无缺陷结构。图 3TEM 电子衍射图谱表明, 石墨烯片层之间堆叠方式为乱层堆叠。其水平方向的热导率达到 2500W/mK, 电导率达到 1.5MS/m, 光电探测的波长范围达到太赫兹。

在石墨烯膜的左右两侧连接两个电极, 并用控温传感器测量石墨烯电热膜的温度变化, 这种石墨烯膜在大气环境下, 在 10V 的直流电压下, 只需要 1.2 秒就达到了稳定温度 270°C, 而断电后, 由于石墨烯膜优异的热传导性, 膜的温度在 1 秒内就降到接近室温。对 T=1s 时刻, 利用红外探测器获得薄膜表面温度分布图, 该石墨烯膜沿两个电极所在直线方向上, 温度稳定, 均在 270°C 左右。

将上述石墨烯膜 2×2cm² 平铺于聚酰亚胺基底 (热导率 0.35W/ mK) 上, 在石墨烯薄膜两端涂覆银胶电极, 将两个银胶电极分别与电信号输入单元的正负极相连, 构成本发明所述的纳米级声波发生器。由于该薄膜电导率高, 在外加电压情况下会剧烈放热升温, 撤离外加电压, 薄膜热逸散速度极高, 两者共同作用, 使得薄膜可以快速的升降温, 从而引起薄膜处空气的热震动, 从而发声。因此, 通过 8V 的直流电压的辅助加载, 另外通过电信号输入单元输入指定的音频信号, 以调节整体输入的电压和变化频率, 便可以获得确定的空气热震动幅度, 即音高; 调节输入信号频率便可以调节空气热震动频率, 进而发声的频率改变, 发出不同的声音。

实施例 2:

(1) 将氧化石墨烯配制成浓度为 10ug/mL 氧化石墨烯水溶液，以混和纤维素酯 (MCE) 为基底抽滤成膜。

(2) 将贴附于 MCE 膜的氧化石墨烯膜置于密闭容器中，100 度 HI 高温熏蒸 10h。

(3) 用蒸镀、流延等方法将融化的松香均匀涂敷在还原氧化石墨烯膜表面，并于室温下缓慢冷却。

(4) 将涂敷有固体转移剂的石墨烯膜放置于丙酮中，去除 MCE 膜。

(5) 将上述得到的固体转移剂支撑的石墨烯膜在 300 度下缓慢挥发掉松香，得到独立自支撑的石墨烯膜，其厚度为 60 原子层左右，透明的为 10%。

(6) 将石墨烯膜逐步升温到 2000℃，升温速度 45℃/min，维持 1 小时，然后给薄膜通电，电流大小为 20A，维持 1h。

经测试，拉曼中缺陷峰基本不存在，证明了石墨烯膜的无缺陷结构。TEM 电子衍射图谱表明，石墨烯片层之间堆叠方式为乱层堆叠。其水平方向的热导率达到 2100W/mK，电导率达到 1.3MS/m，光电探测的波长范围达到太赫兹。

在石墨烯膜的左右两侧连接两个电极，并用控温传感器测量石墨烯电热膜的温度变化，这种石墨烯膜在大气环境下，在 8V 的直流电压下，只需要 0.9 秒就达到了稳定温度 280℃，而断电后，由于石墨烯膜优异的热传导性，膜的温度在 1.2 秒内就降到接近室温。该石墨烯膜沿两个电极所在直线方向上，温度稳定，均在 280℃左右。

将上述石墨烯膜 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 平铺于聚酰亚胺基底（热导率 0.35W/ mK）上，在石墨烯薄膜两端涂覆银胶电极，将两个银胶电极分别与电信号输入单元的正负极相连，构成本发明所述的纳米级声波发生器。由于该薄膜电导率高，在外加电压情况下会剧烈放热升温，撤离外加电压，薄膜热逸散速度极高，两者共同作用，使得薄膜可以快速的升降温，从而引起薄膜处空气的热震动，从而发声。因此，通过 8V 的直流电压的辅助加载，另外通过电信号输入单元输入指定的音频信号，以调节整体输入的电压和变化频率，便可以获得确定的空气热震动幅度，即音高；调节输入信号频率便可以调节空气热震动频率，进而发声的频率改变，发出不同的声音。

实施例 3:

(1) 将氧化石墨烯配制成浓度为 8ug/mL 氧化石墨烯水溶液，以混和纤维素酯 (MCE) 为基底抽滤成膜。

(2) 将贴附于 MCE 膜的氧化石墨烯膜置于密闭容器中，80 度 HI 高温熏

蒸 8h。

(3) 用蒸镀、流延等方法将融化的降冰片烯均匀涂敷在还原氧化石墨烯膜表面，并于室温下缓慢冷却。

(4) 将涂敷有固体转移剂的石墨烯膜放置于异丙醇中，去除 MCE 膜。

(5) 将上述得到的固体转移剂支撑的石墨烯膜在 100 度下缓慢挥发掉固体转移剂，得到独立自支撑的石墨烯膜，其厚度为 200 原子层左右。

(6) 将石墨烯膜逐步升温到 2000℃，升温速度 20℃/min，维持 1 小时，然后给薄膜通电，电流大小为 10A，维持 1h。

经测试，拉曼中缺陷峰基本不存在，证明了石墨烯膜的无缺陷结构。TEM 电子衍射图谱表明，石墨烯片层之间堆叠方式为乱层堆叠。其水平方向的热导率达到 1800W/mK，电导率达到 1.1MS/m，光电探测的波长范围达到太赫兹。

经测试，拉曼中缺陷峰基本不存在，证明了石墨烯膜的无缺陷结构。TEM 电子衍射图谱表明，石墨烯片层之间堆叠方式为乱层堆叠。其水平方向的热导率达到 1800W/mK，电导率达到 1.1MS/m，光电探测的波长范围达到太赫兹。

在石墨烯膜的左右两侧连接两个电极，并用控温传感器测量石墨烯电热膜的温度变化，这种石墨烯膜在大气环境下，在 8V 的直流电压下，只需要 0.6 秒就达到了稳定温度 300℃，而断电后，由于石墨烯膜优异的热传导性，膜的温度在 1.3 秒内就降到接近室温。该石墨烯膜沿两个电极所在直线方向上，温度稳定，均在 300℃左右。

将上述石墨烯膜 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 平铺于聚酰亚胺基底（热导率 0.35W/ mK）上，在石墨烯薄膜两端涂覆银胶电极，将两个银胶电极分别与电信号输入单元的正负极相连，构成本发明所述的纳米级声波发生器。由于该薄膜电导率高，在外加电压情况下会剧烈放热升温，撤离外加电压，薄膜热逸散速度极高，两者共同作用，使得薄膜可以快速的升降温，从而引起薄膜处空气的热震动，从而发声。因此，通过 8V 的直流电压的辅助加载，另外通过电信号输入单元输入指定的音频信号，以调节整体输入的电压和变化频率，便可以获得确定的空气热震动幅度，即音高；调节输入信号频率便可以调节空气热震动频率，进而发声的频率改变，发出不同的声音。

实施例 4:

(1) 通过控制石墨烯溶液的浓度，通过抽滤方法在 AAO 基底膜抽滤得到超薄的还原氧化石墨烯膜；

(2) 将石墨烯膜从 AAO 基底膜上剥离，具体为：将表面贴合有还原氧化

石墨烯膜的 AAO 基底膜（孔隙率为 40%），以石墨烯膜所在的面朝上，置于水面上，如图 4 和 5a；按压 AAO 基底膜边缘，如图 5b，AAO 基底膜开始下沉，如图 5c，最后，AAO 基底膜沉于杯底，石墨烯膜漂浮于水面（虚线圈内），如图 5b 和 5d。

（3）利用一表面印有“浙江大学”的玻璃基底将漂浮于水面的石墨烯膜从下往上捞起，使得石墨烯膜平铺于基底表面，且石墨烯膜与基底之间具有一层水介质。

（4）将表面载有石墨烯膜的基底进行冷冻干燥，石墨烯膜自支撑，如图 6 所示，且与基底分离。经原子力显微镜测试，其厚度为 4nm，如图 7 所示。

（5）将石墨烯膜逐步升温到 2000℃，升温速度 60℃/min，维持 2 小时，然后给薄膜通电，电流大小为 20A，维持 1h。

经测试，拉曼中缺陷峰基本不存在，证明了石墨烯膜的无缺陷结构。TEM 电子衍射图谱表明，石墨烯片层之间堆叠方式为乱层堆叠。其水平方向的热导率达到 2700W/mK（自加热发测试），电导率达到 1.7MS/m。光电探测的波长范围达到太赫兹。

在石墨烯膜的左右两侧连接两个电极，并用控温传感器测量石墨烯电热膜的温度变化，这种石墨烯膜在大气环境下，在 12V 的直流电压下，只需要 2 秒就达到了稳定温度 230℃，而断电后，由于石墨烯膜优异的热传导性，膜的温度在 0.5 秒内就降到接近室温。该石墨烯膜沿两个电极所在直线方向上，温度稳定，均在 230℃左右。

将上述石墨烯膜 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 平铺于聚酰亚胺基底（热导率 0.35W/ mK）上，在石墨烯薄膜两端涂覆银胶电极，将两个银胶电极分别与电信号输入单元的正负极相连，构成本发明所述的纳米级声波发生器。由于该薄膜电导率高，在外加电压情况下会剧烈放热升温，撤离外加电压，薄膜热逸散速度极高，两者共同作用，使得薄膜可以快速的升降温，从而引起薄膜处空气的热震动，从而发声。因此，通过 12V 的直流电压的辅助加载，另外通过电信号输入单元输入指定的音频信号，以调节整体输入的电压和变化频率，便可以获得确定的空气热震动幅度，即音高；调节输入信号频率便可以调节空气热震动频率，进而发声的频率改变，发出不同的声音。

实施例 5

（1）通过控制石墨烯溶液的浓度，通过抽滤方法在 AAO 基底膜抽滤得到超薄的氧化石墨烯膜；

(2) 将石墨烯膜从 AAO 基底膜上剥离，具体为：将表面贴合有氧化石墨烯膜的 AAO 基底膜（孔隙率为 60%），以石墨烯膜所在的面朝上，置于水面上，按压 AAO 基底膜边缘，AAO 基底膜开始下沉，最后，AAO 基底膜沉于杯底，石墨烯膜漂浮于水面，石墨烯膜成功剥离。

(3) 利用一表面印有“浙江大学”的亲水硅基底（硅表面亲水处理，中心凹陷，如图 8 所示）将漂浮于水面的石墨烯膜从下往上捞起，使得石墨烯膜平铺于基底中心位置，石墨烯膜与凹陷的中心处具有水介质。

(4) 将表面载有石墨烯膜的基底进行冷冻干燥，石墨烯膜自支撑，且与基底分离。经原子力显微镜测试，其厚度为 14nm。

(5) 将石墨烯膜逐步升温到 2000℃，升温速度 4℃/min，维持 2 小时，然后给薄膜通电，电流大小为 1A，维持 4h。

经测试，拉曼中缺陷峰基本不存在，证明了石墨烯膜的无缺陷结构。TEM 电子衍射图谱表明，石墨烯片层之间堆叠方式为乱层堆叠。其水平方向的热导率达到 2600W/mK，电导率达到 1.5MS/m；光电探测的波长范围达到太赫兹。

需要说明的是，抽滤法是目前公认的最均匀制备石墨烯膜的方法，在一定的抽滤液量下，可以调控浓度来对石墨烯膜的厚度进行控制，厚度最低可以是一层石墨烯，随着石墨烯浓度的增加，在压力作用下，新增的石墨烯逐步填充到第一层石墨烯的间隙，使得第一层石墨烯逐步完全填充，进而发展成第二层，不断重复以上步骤，可以制备厚度跨越 2 层到上万层石墨烯的石墨烯纳米膜。因此，本领域技术人员可通过简单的实验参数调整即可获得厚度为 4nm 的石墨烯膜。

在石墨烯膜的左右两侧连接两个电极，并用控温传感器测量石墨烯电热膜的温度变化，这种石墨烯膜在大气环境下，在 10V 的直流电压下，只需要 0.8 秒就达到了稳定温度 260℃，而断电后，由于石墨烯膜优异的热传导性，膜的温度在 1.1 秒内就降到接近室温。该石墨烯膜沿两个电极所在直线方向上，温度稳定，均在 270℃左右。

将上述石墨烯膜 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 平铺于聚酰亚胺基底（热导率 0.35W/mK）上，在石墨烯薄膜两端涂覆银胶电极，将两个银胶电极分别与电信号输入单元的正负极相连，构成本发明所述的纳米级声波发生器。由于该薄膜电导率高，在外加电压情况下会剧烈放热升温，撤离外加电压，薄膜热逸散速度极高，两者共同作用，使得薄膜可以快速的升降温，从而引起薄膜处空气的热震动，从而发声。因此，通过 10V 的直流电压的辅助加载，另外通过电信号输入单元输入指定的音频信号，以调节整体输入的电压和变化频率，便可以获得确定的空气热震动

幅度，即音高；调节输入信号频率便可以调节空气热震动频率，进而发声的频率改变，发出不同的声音。

权利要求书

1. 一种电催化制备无缺陷乱层堆叠石墨烯纳米膜的方法，其特征在于，步骤如下：

(1) 制备独立自支撑的石墨烯膜；厚度方向，石墨烯膜的层数不大于 200；

(2) 将石墨烯膜逐步升温到 2000℃，升温速度不大于 60℃/min，维持 1-2 小时，然后给薄膜通电，电流大小为 1-20A，维持 1-4h。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，采用固体转移法制备独立自支撑的石墨烯膜。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述固体转移法包括如下步骤：

(1.1) 将氧化石墨烯配制成浓度为 0.5-10ug/mL 氧化石墨烯水溶液，以混和纤维素酯（MCE）为基底抽滤成膜；

(1.2) 将贴附于 MCE 膜的氧化石墨烯膜置于密闭容器中，60-100 度 HI 高温熏蒸 1-10h；

(1.3) 将融化的固体转移剂均匀涂敷在还原氧化石墨烯膜表面，并于室温下冷却；

(1.4) 将涂敷有固体转移剂的石墨烯膜放置于 MCE 膜的良好溶剂中，刻蚀掉 MCE 膜；

(1.5) 将上述得到的固体转移剂支撑的石墨烯膜在固体转移剂挥发的温度下挥发掉固体转移剂，得到独立自支撑的石墨烯膜。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述的固体转移剂，选自如下物质：石蜡、氯化铝、碘、萘、三氧化二砷、五氯化磷、丙烯酰胺、三氯化铁、硫、红磷、氯化铵、碳酸氢铵、碘化钾、降冰片烯、咖啡因、三聚氰胺、水、松香、叔丁醇、三氧化硫等可在某种条件下升华或者挥发的小分子固态物质；所述 MCE 膜的良好溶剂选自丙酮、正丁醇、乙醇、异丙醇中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，采用水剥离方法制备独立自支撑的石墨烯膜，制备方法如下：

(1.1) 将石墨烯膜从 AAO 基底膜上剥离，具体为：将表面贴合有石墨烯膜的 AAO 基底膜以石墨烯膜所在的面朝上，置于水面上；按压 AAO 基底膜，使得 AAO 基底膜下沉，石墨烯膜漂浮于水面；

(1.2) 利用一基底将漂浮于水面的石墨烯膜从下往上捞起，使得石墨烯膜平铺于基底表面，且石墨烯膜与基底之间具有一层水介质；

(1.3) 将表面载有石墨烯膜的基底进行冷冻干燥，石墨烯膜自支撑，且与基底分离。

6.根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述 AAO 基底膜的表面的孔隙率不小于 40%。

7.根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，步骤 2 中所述的基底为疏水基底。

8.根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，步骤 2 中所述的基底的上表面具有凹陷区域。

9. 如权利要求 1 所述方法制备得到的石墨烯纳米膜的应用，其特征在于，所述应用为：应用于纳米级声波发生器；所述的纳米级声波发生器包括热导率低于 200W/mK 的基底、平铺于基底上的无缺陷乱层堆叠石墨烯纳米膜，以及电信号输入单元和两个音频电流输入用银胶电极，两个银胶电极分别设置在声波发生薄膜的两端，声波发生薄膜、两个银胶电极和电信号输入单元串联形成回路。

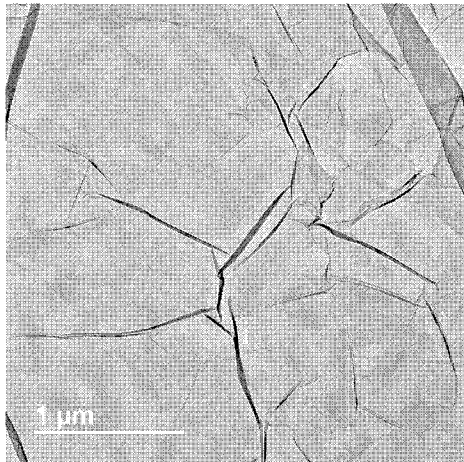


图 1

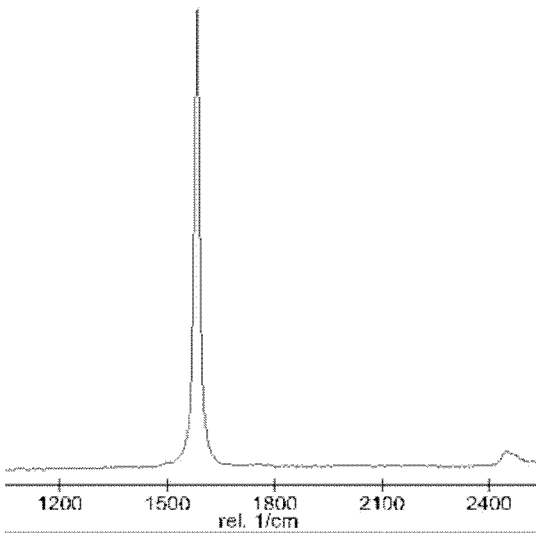


图 2

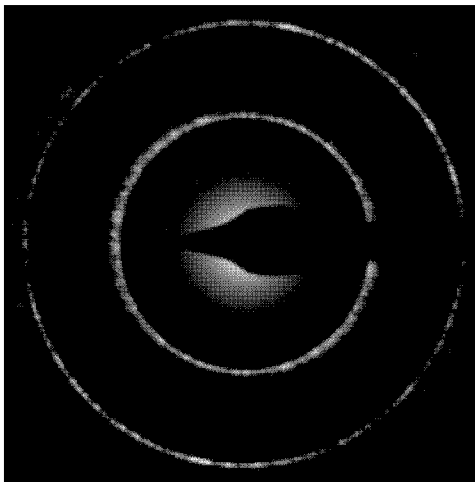


图 3

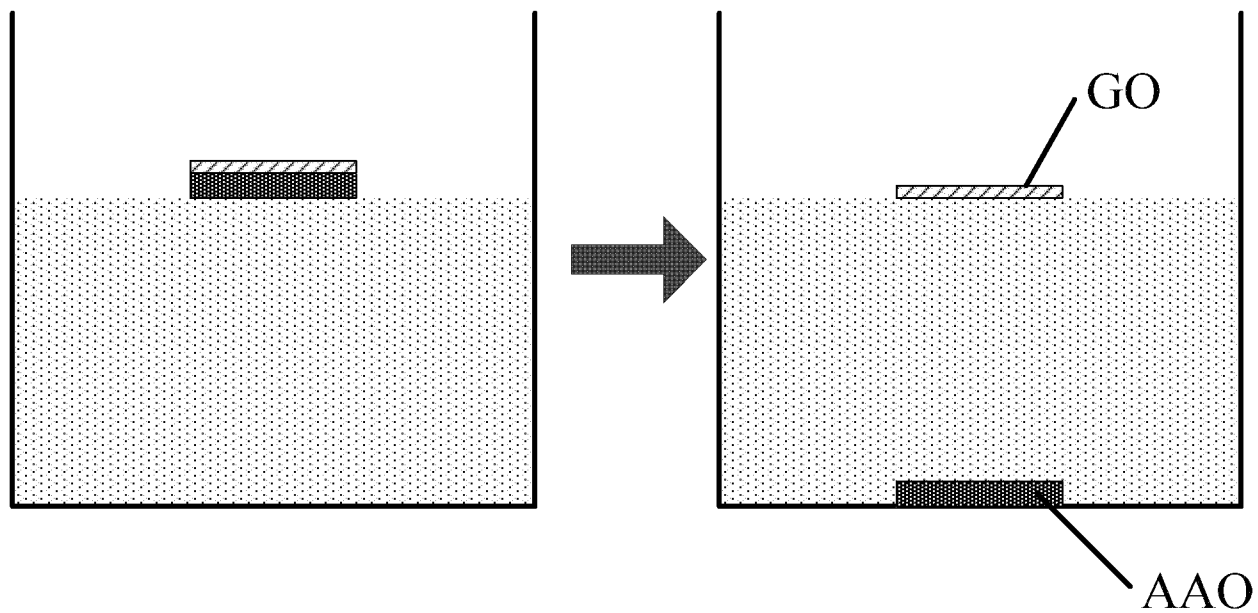


图 4

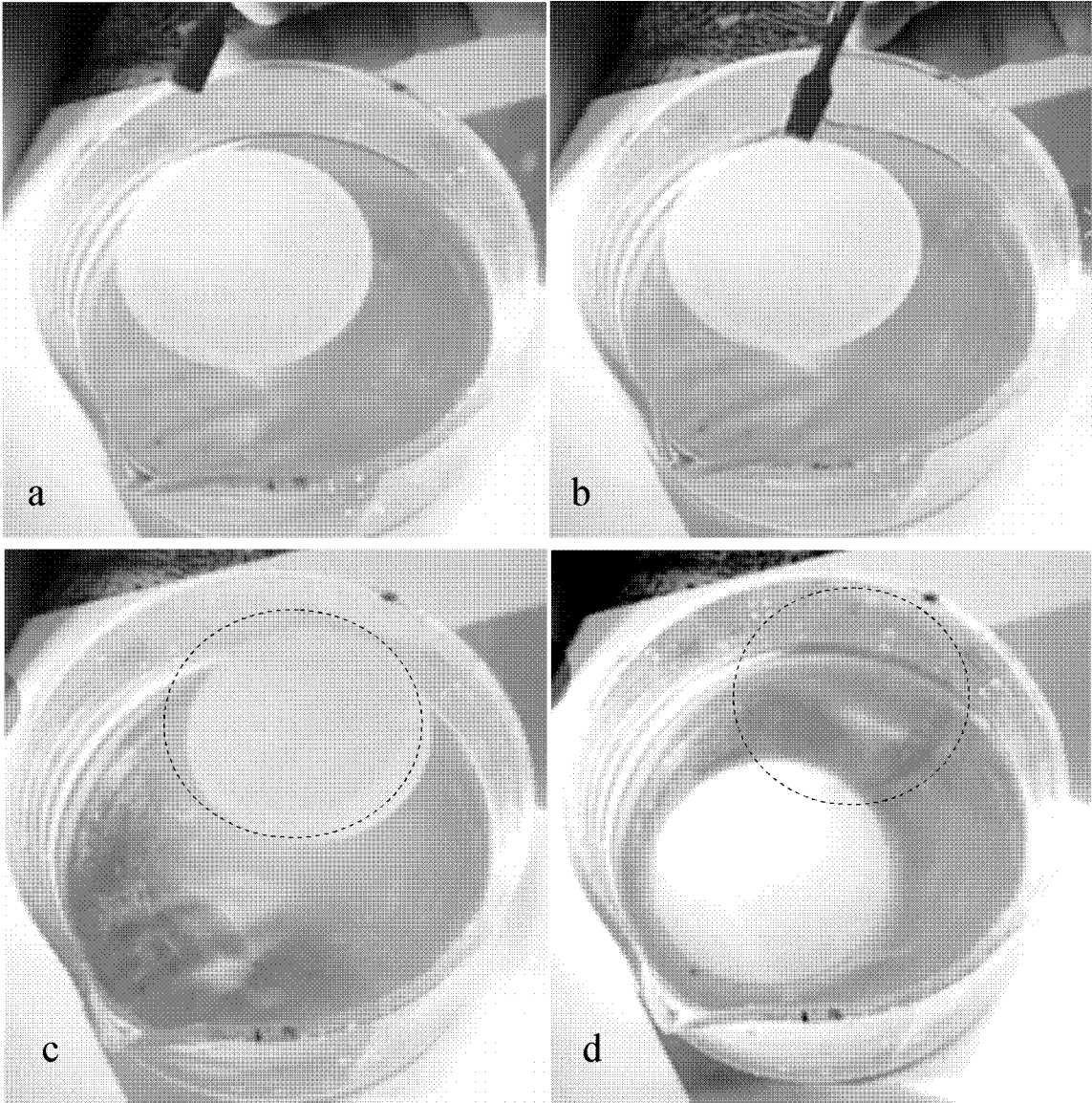


图 5

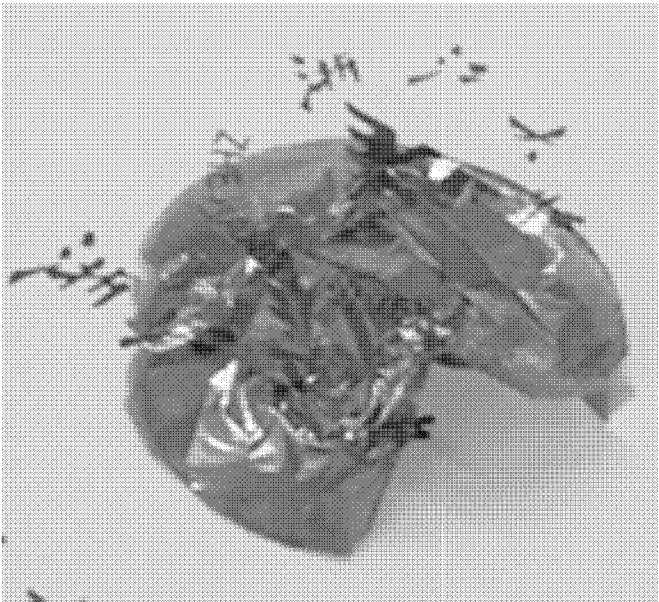


图 6

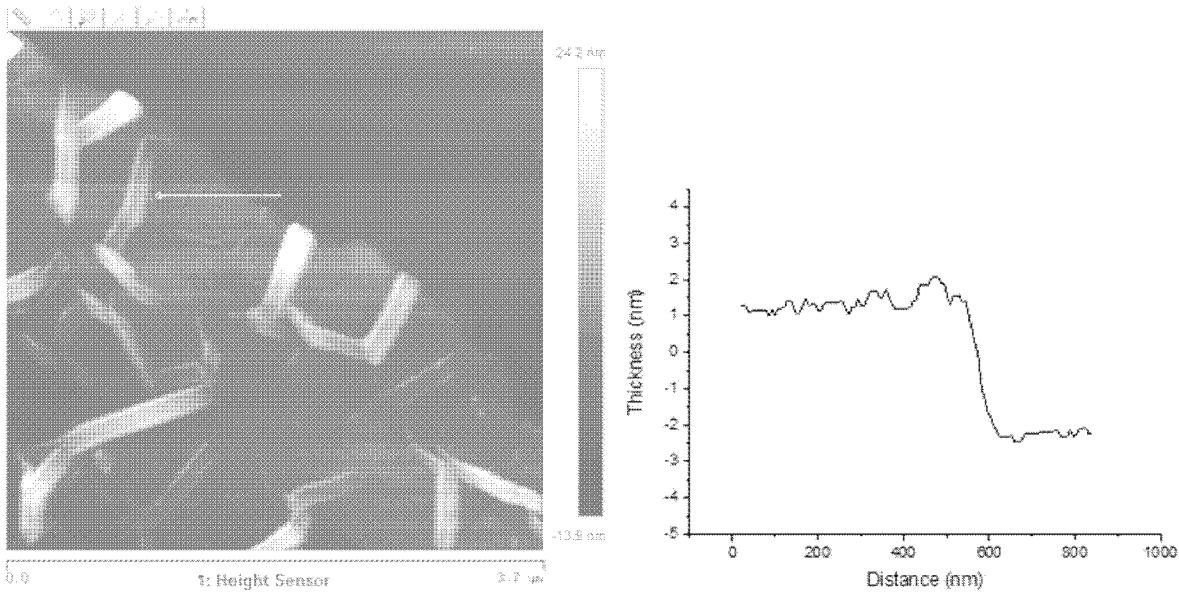


图 7

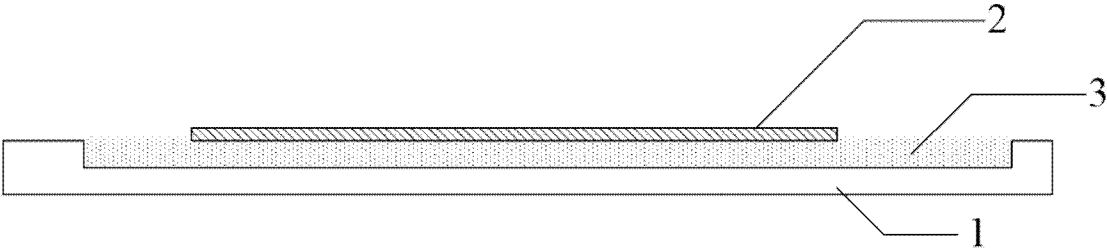


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/083030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/194(2017.01)i; C01B 32/184(2017.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B; B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; USTXT; WOTXT; EPTXT; WEB OF SCIENCE: 杭州高烯科技有限公司, 浙江大学, 自支撑, 石墨烯, 碳纳米管, 膜, 电流, 通电, 焦耳, 修复, 自愈, 缺陷, 重结晶, graphene, carbon, current, self-support, defect, repair, joule, film, recrystal, electri+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109928387 A (HANGZHOU GAOXI TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 25 June 2019 (2019-06-25) claims 1-9	1-9
PX	CN 109950048 A (HANGZHOU GAOXI TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 28 June 2019 (2019-06-28) description, paragraphs 0007-0026	1-9
Y	CN 108892133 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 27 November 2018 (2018-11-27) description, paragraphs 0008-0012, 0014 and 0019	1-9
Y	CN 101844760 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 29 September 2010 (2010-09-29) description, paragraph 0017	1-9
A	CN 107857252 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 30 March 2018 (2018-03-30) entire document	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 2020

Date of mailing of the international search report

24 June 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/083030

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	QI, Z.J. et al. "Electronic Transport of Recrystallized Freestanding Graphene Nanoribbons" <i>ACS Nano</i> , Vol. 9, No. (4), 04 March 2015 (2015-03-04), ISSN: 1936-086X, pp. 3510-3520	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/083030

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109928387	A	25 June 2019	None			
CN	109950048	A	28 June 2019	None			
CN	108892133	A	27 November 2018	None			
CN	101844760	A	29 September 2010	CN	101844760	B	05 September 2012
CN	107857252	A	30 March 2018	CN	107857252	B	29 October 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/083030

A. 主题的分类

C01B 32/194(2017.01)i; C01B 32/184(2017.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01B; B82Y

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; USTXT; WOTXT; EPTXT; WEB OF SCIENCE; 杭州高烯科技有限公司, 浙江大学, 自支撑, 石墨烯, 碳纳米管, 膜, 电流, 通电, 焦耳, 修复, 自愈, 缺陷, 重结晶, graphene, carbon, current, self-support, defect, repair, joule, film, recrystal, electri+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 109928387 A (杭州高烯科技有限公司 等) 2019年 6月 25日 (2019 - 06 - 25) 权利要求1-9	1-9
PX	CN 109950048 A (杭州高烯科技有限公司 等) 2019年 6月 28日 (2019 - 06 - 28) 说明书第0007-0026段	1-9
Y	CN 108892133 A (浙江大学) 2018年 11月 27日 (2018 - 11 - 27) 说明书第0008-0012段、第0014段、第0019段	1-9
Y	CN 101844760 A (中国科学院化学研究所) 2010年 9月 29日 (2010 - 09 - 29) 说明书第0017段	1-9
A	CN 107857252 A (浙江大学) 2018年 3月 30日 (2018 - 03 - 30) 全文	1-9
A	Zhengqing John Qi 等. "Electronic Transport of Recrystallized Freestanding Graphene Nanoribbons" ACS NANO, 第9卷, 第4期, 2015年 3月 4日 (2015 - 03 - 04), ISSN: 1936-086X, 第3510-3520页	1-9

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 5月 18日

国际检索报告邮寄日期

2020年 6月 24日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

杨絮

电话号码 86-(0512)-88997869

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/083030

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109928387	A	2019年 6月 25日	无	
CN	109950048	A	2019年 6月 28日	无	
CN	108892133	A	2018年 11月 27日	无	
CN	101844760	A	2010年 9月 29日	CN 101844760	B 2012年 9月 5日
CN	107857252	A	2018年 3月 30日	CN 107857252	B 2019年 10月 29日