

(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
2012 年 12 月 13 日 (13.12.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/167738 A1

- (51) 国际专利分类号:
C25B 1/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/076622
- (22) 国际申请日: 2012 年 6 月 8 日 (08.06.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110154465.9 2011 年 6 月 9 日 (09.06.2011) CN
- (71) 申请人(对除美国外的所有指定国): **中国科学院金属研究所 (INSTITUTE OF METAL RESEARCH CHINESE ACADEMY OF SCIENCES)** [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号, Liaoning 110016 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人(仅对美国): **任文才 (REN, Wencai)** [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号, Liaoning 110016 (CN)。
高力波 (GAO, Libo)

[CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号, Liaoning 110016 (CN)。
马来鹏 (MA, Laipeng) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号, Liaoning 110016 (CN)。
成会明 (CHENG, Huiming) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号, Liaoning 110016 (CN)。

(74) 代理人: **沈阳优普达知识产权代理事务所(特殊普通合伙) (SHENYANG UPDATE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY)**; 中国辽宁省沈阳市浑南新区三义街 6-1 号天水 e 城 1918 室, Liaoning 110180 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR TRANSFERRING GRAPHENE NONDESTRUCTIVELY WITH LOW COST

(54) 发明名称: 一种低成本无损转移石墨烯的方法

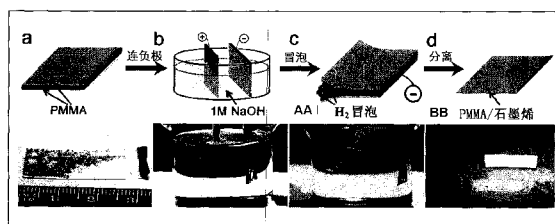


图 1 / Fig. 1

B CONNECTING TO NEGATIVE ELECTRODE
C BUBBLING
D SEPARATING
AA H₂ BUBBLING
BB PMMA/GRAPHENE

(57) **Abstract:** A method for transferring graphene nondestructively and at a low cost. In the method, a graphene is used whose surface is coated with transferring media and whose original substrate is an electrode, the electrode is placed into an electrolyte, and the graphene is separated from the original substrate by means of the driving force of bubbles and the gas intercalation produced on the graphene electrode surface during electrolysis. Then, the graphene coated with transferring media is nondestructively combined with a target substrate. The transferring media is removed so as to transfer the graphene to the target substrate nondestructively. The transferring method results in no damage or loss with respect to the graphene and the original substrate, and the original substrate can be re-used. Furthermore, the method is easy to perform, works quickly, is easy to control, and is pollution-free.

(57) **摘要:** 一种低成本无损转移石墨烯的方法, 该方法采用表面覆盖有转移介质的石墨烯和初始基体作为电极, 将其放置于电解液中, 利用电解过程中在石墨烯电极表面所产生的气泡的推动力及气体插层作用将石墨烯与初始基体无损分离, 然后将覆盖有转移介质的石墨烯无损结合到目标基体表面, 取出转移介质后实现石墨烯到目标基体的无损转移。该转移方法对石墨烯及其初始基体均无任何破坏和损耗, 基体可重复使用, 并且操作简便、速度快、易于控制、无污染。



WO 2012/167738 A1



TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW。

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, ML, MR, NE, SN, TD,
TG)。

- (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, 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,

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种低成本无损转移石墨烯的方法

技术领域:

本发明涉及石墨烯的低成本无损转移技术, 具体为一种利用电解过程中产生的气泡的推动作用及气体插层作用将石墨烯从初始基体向任意目标基体上低成本无损转移的新方法, 适用于无损转移导体或半导体基体表面的单层、少层石墨烯。

背景技术:

石墨烯是由单层碳原子紧密堆积成的二维蜂窝状晶体结构, 是构建其他维数炭材料(零维富勒烯、一维纳米碳管、三维石墨)的基本结构单元。石墨烯独特的晶体结构使它具有优异的电学、热学和力学性能, 如室温下其电子迁移率高达 $200,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 热导率高达 $5300 \text{ W/m}\cdot\text{k}$, 可望在多功能纳电子器件、透明导电膜、复合材料、催化材料、储能材料、场发射材料、气体传感器及气体存储等领域获得广泛应用。为了综合利用石墨烯的众多优异特性, 高质量石墨烯的制备及将石墨烯转移到特定基体上变得至关重要。自 2004 年英国曼彻斯特大学的研究组采用胶带剥离法(或微机械剥离法)首次分离获得稳定存在的石墨烯后, 很多制备石墨烯的方法陆续被发展起来, 包括化学氧化剥离法、外延生长法和化学气相沉积(CVD)法。由于相对简单的制备过程, 且产量较大, 化学氧化剥离法制得的石墨烯已经被广泛用于复合材料、柔性透明导电薄膜以及储能电极材料等。但是, 化学剥离石墨烯的质量较差, 存在大量结构缺陷, 而且难以控制石墨烯的尺寸和层数等结构特征。CVD 方法和外延生长法是目前可控制备高质量石墨烯的主要方法。通过控制温度、碳源和压力等制备条件, 可以在多种基体材料表面(金属和非金属)生长出高结晶度的石墨烯, 并可在一定范围内对石墨烯的层数和尺寸进行控制。对于石墨烯的表征、物性测量以及应用研究而言, 通常需要将石墨烯放置在除制备基体之外的特定基体上, 因此发展高质量石墨烯的转移技术对于推动石墨烯材料的研究乃至应用具有重要的作用和意义。

目前发展的石墨烯转移技术可以分为两大类: 腐蚀基体法与直接转移法。对于仅有原子级或者数纳米厚度的石墨烯而言, 由于其宏观强度低, 转移过程中极易破损, 因此与初始基体的无损分离是转移过程所须克服的主要问题。对于在过渡金属等表面采用 CVD 方法或者外延生长方法制备的石墨烯, 可以通过腐蚀基体的方法解决该问题。但是, 由于该方法以牺牲金属基体为代价, 在转移过程中损耗了金属基体材料, 因此显著增加了石墨烯的制备成本(尤其对于价格昂贵的基体), 并且工艺步骤繁琐, 制备周期长, 环境污染严重。而且该方法并不适用于化学稳定性高的贵金属基体材料上石墨烯的转移, 如钌(Ru)和铂(Pt)等。对于在高成本基体上生长的石墨烯, 可采用直接转移法, 即利用与石墨烯结合力较强的转移介

质（如胶带、粘结剂等）将石墨烯直接从基体表面剥离下来。该方法无需损耗基体材料，也不采用具有腐蚀性和污染性的化学试剂。但是，该方法易于造成石墨烯的破损，因此无法实现高质量石墨烯的无损转移。综上，目前亟需发展石墨烯的无损转移技术（基体材料、石墨烯均无损），这在一定程度上决定了高质量石墨烯的发展前景。

5 发明内容:

本发明的目的在于提供一种利用电解过程中产生的气泡的推动力及气体插层作用低成本无损转移石墨烯的新方法，可将石墨烯从初始基体转移到任意目标基体上。该转移方法对石墨烯及其初始基体均无任何破坏和损耗，并且操作简便、速度快、易于调控、无污染，有望实现规模化放大，因此可作为一种低成本转移高质量石墨烯的理想方法。

10 本发明的技术方案是:

本发明提供了一种低成本无损转移石墨烯的新方法。该方法以表面生长或覆盖有石墨烯的初始基体作为电极，石墨烯任意覆盖在初始基体表面，利用电解过程中在其表面所产生的气泡的推动力及气体插层作用相结合，将石墨烯与初始基体无损分离，并将石墨烯无损结合到任意目标基体表面。具体步骤如下:

- 15 (1) 转移介质层的涂覆: 在生长有或覆盖有石墨烯的初始基体上涂覆一层转移介质，以防止石墨烯在后续处理中损坏;
- (2) 转移介质/石墨烯复合层与初始基体的分离: 将覆盖有转移介质的石墨烯和初始基体作为电极置于溶液中，通过电解的方法在其表面产生气体，并利用气泡的推动力和气体的插层作用将石墨烯与初始基体无损分离;
- 20 (3) 转移介质/石墨烯复合层与目标基体的结合: 采用直接接触等方法将转移介质/石墨烯复合层置于目标基体表面;
- (4) 转移介质的去除: 采用溶剂溶解或者加热等方法将覆盖在石墨烯表面的转移介质去除。

25 本发明中，石墨烯为采用化学气相沉积方法生长的石墨烯，或外延生长方法获得的石墨烯，或析出方法生长的石墨烯，或胶带剥离法获得的石墨烯，或化学剥离法获得的石墨烯，或组装方法组装的石墨烯薄膜。

本发明中，采用高分子聚合物作为转移介质层对石墨烯进行巩固保护，防止石墨烯在操作过程中被损坏。这些高分子聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯之一种或两种以上。转移介质层厚度为 1nm~1mm，优选范围为 20nm~500μm。

30 本发明中，覆盖有转移介质的石墨烯和初始基体在电解过程中作为阴极或阳极使用。

本发明中，石墨烯的初始基体为 Pt、Ni、Cu、Co、Ir、Ru、Au、Ag 等金属及其合金等导体、或者 Si、SiO₂、Al₂O₃ 等半导体、或者两者的复合材料。

本发明中，电解过程所用溶液为单一电解质（酸、碱或盐类）的水溶液，或一种以上电解质（酸、碱或盐类）的水溶液，或单一电解质（酸、碱或盐类）与有机物（烷、烯、炔、芳香烃、醇、醛、羧酸、酯之一种或两种以上）的混合溶液，或一种以上电解质（酸、碱、盐类）与有机物（烷、烯、炔、芳香烃、醇、醛、羧酸、酯之一种或两种以上）的混合溶液。在特定操作条件下，需选用与初始基体不发生化学或电化学反应的溶液作为电解液。

本发明中，电解质在溶液中的浓度在 0.01 mol/L ~10 mol/L，优选范围为 0.1 mol/L ~4 mol/L。

10 本发明中，电解过程的操作温度在 -10°C ~100°C，优选范围为 10~50°C。

本发明中，电解过程所用电压在 1~100 伏特，优选范围为 2~20 伏特；电流在 0.01~100 安培，优选范围为 1~10 安培。

本发明中，采用有机溶剂去除高分子聚合物转移介质时，采用的有机溶剂为丙酮、乳酸乙酯、二氯乙烷、三氯乙烯、氯仿等酮类、氯代烃、卤代烃、芳烃类试剂之一种或两种以上。

15 溶解温度在 0~200°C，优选范围为 20~80°C。

本发明中，采用加热方法去除高分子聚合物转移介质时，采用的加热温度在 50°C ~600°C，优选范围为 100~350°C。

本发明中，采用的目标基体为 Pt、Ni、Cu、Co、Ir、Ru、Au、Ag 等导体，或 Si、BN、SiO₂、Al₂O₃ 等半导体，或玻璃、石英等绝缘体，聚对苯二甲酸乙二醇酯等高分子聚合物等任意材料和平面、曲面、网面等任意形状的基体。

20

本发明的特点及有益效果是：

1. 本发明采用覆盖有转移介质的石墨烯和初始基体作为电极置于溶液中，通过电解的方法在其表面产生气体，并利用气泡的推动力和气体插层作用将石墨烯与初始基体无损分离。

2. 本发明利用常见高分子聚合物作为石墨烯的转移介质，便宜耐用，转移完成后易于去除。

25

3. 本发明使用恒压或者恒流电源，恒压模式时电压通常为 5 伏特，恒流模式时电流通常为 1 安培，电解时间一般在数分钟以内，因此转移周期短，能源消耗低。

4. 本发明中石墨烯和初始基体，由于仅作为电解反应中的电极，不采用任何对其具有腐蚀作用的化学试剂作为电解液，因此对石墨烯和初始基体均无任何损伤，初始基体可以多次甚至无限次重复使用，极大降低了成本，并且无环境污染。

30

5. 本发明工艺流程简单, 操作容易, 相比于腐蚀基体法转移石墨烯, 可有望真正实现石墨烯的低成本、规模化快速转移。

总之, 对于基体上生长或放置的石墨烯, 在转移介质的保护下, 石墨烯可以通过电解过程产生的气泡的推动力及气体的插层作用, 无损地从基体上转移下来, 并转移到任意基体上。

5 此过程中, 石墨烯与基体均无任何损伤, 因此石墨烯可以保持高质量, 而基体可以多次甚至无限次重复利用, 显著降低了基体损耗带来的转移成本, 尤其适合金属基体上生长的石墨烯的转移。此外, 该方法转移速度快, 在环境污染少, 为实现石墨烯在未来透明导电薄膜、纳电子器件等领域的规模应用提供了技术上的支持。

附图说明:

10 图 1. 基体无损转移石墨烯过程的示意图。其中, (a)为在表面生长或覆盖有石墨烯的铂箔初始基体上涂覆转移介质 PMMA 层; (b)为将转移介质 PMMA/石墨烯/铂箔作为电解池的阴极, 而利用另外一片铂片作为阳极; (c)为在施加恒定电流 1 安培的作用下, 电解水产生的氢气气泡将转移介质 PMMA/石墨烯复合层从初始基体铂箔上逐渐剥离下来; (d)为在冒泡数十秒后转移介质 PMMA/石墨烯复合层与初始基体铂箔彻底分离。图中用箭头指示转移介质
15 PMMA/石墨烯复合层。

图 2. 从金属铂箔上转移下来的石墨烯薄膜。其中, (a)为转移到 Si/SiO₂ 基体上的石墨烯的光学照片, 插图是生长完石墨烯薄膜后的单晶 Pt(111)基体(左图)和从其上转移到 Si/SiO₂ 上的石墨烯薄膜(右图); (b)为转移到 Si/SiO₂ 表面上的石墨烯的光学显微照片, 显示石墨烯大部分为单层, 并有一小部分区域为双层和少数层, 插图给出了单层石墨烯边界的 TEM 照片; (c)
20 单层石墨烯的拉曼光谱对比: 胶带剥离法得到的石墨烯、无损转移法分别转移到 Si/SiO₂ 上和 Si/Al₂O₃ 上的石墨烯, 其中微弱的 D 模代表了转移后石墨烯具有很高的质量。可以看出, 该转移过程对石墨烯没有任何损坏和破坏。

图 3. 金属铂箔生长的石墨烯单晶无损转移前后的结构特征。其中, (a-b)为金属铂箔上生长的石墨烯单晶的 SEM 图; (c-d)分别为该石墨烯单晶转移到 Si/SiO₂ 基体上的光学照片。
25 可以看出, 该转移过程对石墨烯单晶没有任何损坏和破坏。

图 4. 将金属铂箔上生长的石墨烯单晶无损转移到不同基体上。其中, (d)为转移到表面带有沟道的 Si/SiO₂ 基体上的石墨烯光学照片; (e)为转移到 Si/SiO₂ 表面 Au 电极上的石墨烯的光学照片。可以看出, 此种转移方法对于表面带有沟道和电极等的不平整基体同样适用。

图 5. 石墨烯无损转移前后的基体表面变化。其中, (a)为生长完石墨烯的单晶 Pt(111)表面
30 面的 AFM 图, 褶皱表明其表面存在石墨烯; (b)为无损转移石墨烯后 Pt(111)表面的 AFM 图,

仅观察到 Pt(111)表面原始的原子台阶，而并无石墨烯的褶皱，并且转移后的 Pt(111)完整保留了其原有形貌和结构。

图 6. 无损转移后的多晶铂箔基体生长的石墨烯薄膜的形貌特征。其中，(a-d)分别为在同一位置，无损转移 1 次、5 次、15 次和超过 100 次后，同样条件生长的石墨烯薄膜的 SEM 图，可以看出表面无明显变化，表明无损转移后的基体可重复使用。

图 7. 无损转移后的多晶铂箔基体生长的单晶石墨烯岛的特征。其中，(a-b) 分别为生长 120 分钟后的 SEM 图；(c-d) 分别为生长 180 分钟后的 SEM 图。可以看出，在多次重复使用后，铂箔仍能保持其生长基体的作用，生长的单晶石墨烯岛无明显不同，该多晶铂箔基体已经被重复使用超过 500 次。

10 具体实施方式:

本发明低成本无损转移石墨烯的方法，以表面生长或覆盖有石墨烯的初始基体作为电极，石墨烯任意覆盖在初始基体表面，利用电解过程中在其表面所产生的气泡的推动力及气体插层作用相结合，将石墨烯与初始基体无损分离，并将石墨烯无损结合到任意目标基体表面。具体步骤如下：

- 15 (1) 转移介质层的涂覆：在生长有或覆盖有石墨烯的初始基体上涂覆一层转移介质，以防止石墨烯在后续处理中损坏；
- (2) 转移介质/石墨烯复合层与初始基体的分离：将覆盖有转移介质的石墨烯和初始基体作为电极置于溶液中，通过电解的方法在其表面产生气体，并利用气泡的推动力和气体的插层作用将石墨烯与初始基体无损分离；
- 20 (3) 转移介质/石墨烯复合层与目标基体的结合：采用直接接触等方法将转移介质/石墨烯复合层置于目标基体表面；
- (4) 转移介质的去除：采用溶剂溶解或者加热等方法将覆盖在石墨烯表面的转移介质去除。

实施例 1

- 25 利用常压化学气相沉积 (CVD) 法在金属铂箔上生长石墨烯[“常压 CVD 法”请参见文献：Gao, L. B.; Ren, W. C.; Zhao, J. P.; Ma, L. P.; Chen, Z. P.; Cheng, H. M. Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97, 183109.]。待生长有石墨烯的铂箔冷却后，利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层 PMMA (PMMA 溶解在乳酸乙酯中，PMMA 浓度为 4wt.%)，旋涂速率为 2000rpm，旋涂
- 30 时间 1 分钟。放入烘箱中，180°C 下保持 30 分钟，然后取出自然冷却，转移介质层厚度为

500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/铂箔作为阴极连接恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，本实施例中，电解液为 1mol/L 的 NaOH 水溶液，在将 PMMA/石墨烯/铂箔完全浸入所述溶液中后，施加 1 安培的电流，电压为 8~16 伏特，操作温度在 30~40℃，在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气（H₂），在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。由于金属铂箔的表面粗糙度、尺寸等因素的影响，剥离需要的时间有所不同，具体根据 PMMA/石墨烯与铂箔的分离状况决定，一般 1cm×3cm 的 PMMA/石墨烯/铂箔，需要的剥离时间为 30 秒到 1 分钟。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后，将 PMMA/石墨烯和铂箔均从 NaOH 溶液中捞出，并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后，利用切割好的目标基体，例如 Si/SiO₂、Si/Al₂O₃、BN、PET、玻璃、铜网等，将 PMMA/石墨烯从水中捞出，在低温加热台或者热灯下（50~80℃），保持 30 分钟以上，使残存的水分烘干，进而将 PMMA/石墨烯固定在目标基体表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解，溶解时间≥10 分钟。

转移到目标基体上的石墨烯，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 2

与实施例 1 不同之处在于：

利用常压 CVD 法在金属铂箔上生长石墨烯，待生长有石墨烯的铂箔冷却后，利用旋涂机在铂箔双面上分别涂覆一层 PMMA（本实施例中，双面均涂覆 PMMA），旋涂速率为 2000rpm，旋涂时间 1 分钟。放入烘箱中，180℃ 下保持 30 分钟，然后取出后自然冷却，转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/铂箔作为阴极连接恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，本实施例中，电解液为浓度 0.1mol/L 到 4mol/L 的 NaOH 水溶液，在将 PMMA/石墨烯/铂箔完全浸入所述溶液中后，施加 1 安培电流（本实施例中，电解电流为 0.1 安培到 4 安培），电压为 8~16 伏特，操作温度为 20~30℃，在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气（H₂），在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后（本实施例中，电解时间分别为 30 分钟到~20 秒），将 PMMA/石墨烯和铂箔均从 NaOH 溶液中捞出，并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后，利用硅片将 PMMA/石墨烯从水中捞出并烘干，固定 PMMA/石墨烯在硅片表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解。

转移完成后的石墨烯/硅片，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 3

5 与实施例 1 不同之处在于：

利用常压 CVD 法在金属铂箔上生长石墨烯。待生长有石墨烯的铂箔冷却后，利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层 PMMA，转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/铂箔作为阴极连接恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，电解液为 1mol/L 的 NaOH 水溶液（本实施例中，电解液可以换为 KOH、H₂SO₄、Na₂SO₄ 等不同的碱、酸或者盐溶液，溶液浓度为 0.1mol/L 到 5mol/L），在将 PMMA/石墨烯/铂箔完全浸入所述溶液中后，施加 1 安培电流（本实施例中，电解电流为 0.1 安培到 4 安培），电压为 8~16 伏特，操作温度为 30~40°C，在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气（H₂），在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后（本实施例中，电解时间分别为 60 分钟到~60 秒），将 PMMA/石墨烯和铂箔均从 NaOH 溶液中捞出，并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后，利用硅片将 PMMA/石墨烯从水中捞出并烘干，固定 PMMA/石墨烯在硅片表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解。

20 转移完成后的石墨烯/硅片，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 4

与实施例 1 不同之处在于：

利用常压 CVD 法在单晶金属铂上（本实施例中，金属铂箔可以换成不同规格的铂片或者铂箔，单晶或者多晶，厚度大于 10μm 即可）生长石墨烯。待生长有石墨烯的铂箔冷却后，利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层 PMMA，转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/铂箔作为阴极连接恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，本实施例中，电解液为 1mol/L 的 NaOH 水溶液，在将 PMMA/石墨烯/铂箔完全浸入所述溶液中后，施加 1 安培电流，电压为 8~16 伏特，操作温度为 40~50°C，在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气（H₂），在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后，将 PMMA/石墨烯和铂箔均从 NaOH

溶液中捞出，并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后，利用硅片将 PMMA/石墨烯从水中捞出并烘干，固定 PMMA/石墨烯在硅片表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解。

转移完成后的石墨烯/硅片，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，

- 5 利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 5

与实施例 1 不同之处在于：

- 利用不同方法在不同金属上（本实施例中，铂箔可以换成钌、铱、镍、铜等金属箔，或
10 其在硅片上稳定结合的金属薄膜）生长石墨烯。待生长有石墨烯的金属箔或金属薄膜冷却后，利用旋涂机在金属箔或金属薄膜单面上涂覆一层 PMMA，转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/金属箔或金属薄膜作为阴极连接恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，电解液为 1mol/L 的 NaOH 水溶液（本实施例中，电解液可以换成不易腐蚀特定金属的碱、酸或者盐溶液），在将 PMMA/石墨烯/金属箔或金属薄膜完全浸入所述溶液
15 中后，施加 1 安培电流，电压为 8~16 伏特，操作温度为 30~40°C，在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气（H₂），在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与金属箔或金属薄膜完全分离后，将 PMMA/石墨烯和金属箔或稳定结合有金属薄膜的硅片均从溶液中捞出，并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后，利用硅片将 PMMA/石墨烯从水中捞出并烘干，
20 固定 PMMA/石墨烯在硅片表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解。

转移完成后的石墨烯/硅片，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 6

- 25 与实施例 1 不同之处在于：

- 利用不同方法在不同半导体基体上（本实施例中，金属基体可以换成 SiC 等半导体基体）制备石墨烯。待生长有石墨烯的半导体基体冷却后，利用旋涂机在半导体基体单面上涂覆一层 PMMA，转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/半导体基体作为阴极连接恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，电解液为 1mol/L 的 H₂SO₄ 水溶液（本
30 实施例中，电解液可以换成不易腐蚀基体的酸或者盐溶液），在将 PMMA/石墨烯/半导体基

体完全浸入所述溶液中后,施加 1 安培电流,电压为 8~16 伏特,操作温度为 20~30°C,在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气 (H_2),在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与半导体基体完全分离后,将 PMMA/石墨烯和半导体基体均从溶液中捞出,并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后,利用硅片将 PMMA/石墨烯从水中捞出并烘干,固定 PMMA/石墨烯在硅片表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解。

转移完成后的石墨烯/硅片,利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度,利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息,利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

10 实施例 7

与实施例 1 不同之处在于:

利用常压 CVD 法在金属铂箔上生长石墨烯。待生长有石墨烯的铂箔冷却后,利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层 PMMA 后烘干,转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/铂箔作为阴极连接恒流电源的负极,用另一片铂片作为阳极连接电源正极,电解液为 15 1mol/L 的 NaOH 水溶液,在将 PMMA/石墨烯/铂箔部分浸入所述溶液中(本实施例中,PMMA/石墨烯/铂箔在电解过程中,慢慢浸入溶液中,与 PMMA/石墨烯分离铂箔的时间吻合),施加 1 安培电流,电压为 8~16 伏特,操作温度为 10~20°C,在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气 (H_2),在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后,将 PMMA/石墨烯和铂箔均从 NaOH 20 溶液中捞出,并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后,利用硅片将 PMMA/石墨烯从水中捞出并烘干,固定 PMMA/石墨烯在硅片表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解。

转移完成后的石墨烯/硅片,利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度,利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息,利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体 25 质量。

实施例 8

与实施例 1 不同之处在于:

利用常压 CVD 法在金属铂箔上生长石墨烯。待生长有石墨烯的铂箔冷却后,利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层转移介质后(本实施例中,可以利用光刻胶、PDMS、金属薄膜等 30 易于成膜固化、与基体结合力强、易于去除等作为转移介质)烘干,转移介质层厚度为

500~1000nm。将转移介质/石墨烯/铂箔作为阴极连接恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，电解液为 1mol/L 的 NaOH 水溶液（本实施例中，利用不伤害转移介质的电解液），在将转移介质/石墨烯/铂箔部分浸入所述溶液中，施加 1 安培电流，电压为 8~16 伏特，操作温度为 20~30℃，在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气（H₂），在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待转移介质/石墨烯与铂箔完全分离后，将转移介质/石墨烯和铂箔均从 NaOH 溶液中捞出，并放置在纯净水中。将转移介质/石墨烯多次和长时间用水冲洗后，利用硅片将转移介质/石墨烯从水中捞出并烘干，固定转移介质石墨烯在硅片表面。最后将转移介质去除。

转移完成后的石墨烯/硅片，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 9

与实施例 1 不同之处在于：

利用常压 CVD 法在金属铂箔上生长石墨烯。待生长有石墨烯的铂箔冷却后，利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层 PMMA 后烘干，转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/铂箔作为阳极连接恒流电源的正极，用另一片铂片作为阴极连接电源负极，电解液为 1mol/L 的特定电解液（本实施例中，使用在阳极不产生氧气的溶液，例如 NaCl 或 HCl 等溶液），在将 PMMA/石墨烯/铂箔全部浸入所述溶液中，施加 1 安培电流，电压为 8~16 伏特，操作温度为 30~40℃，在电解过程中连接电源正极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氯气（Cl₂），在氯气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后，将 PMMA/石墨烯和铂箔均从电解溶液中捞出，并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗干净后，利用硅片将 PMMA/石墨烯从水中捞出并烘干，固定 PMMA/石墨烯在硅片表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解。

转移完成后的石墨烯/硅片，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 10

与实施例 1 不同之处在于：

利用常压 CVD 法在金属铂箔上生长石墨烯。待生长有石墨烯的铂箔冷却后，利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层 PMMA 后烘干，转移介质层厚度为 500~1000nm。将两片 PMMA/

石墨烯/铂箔分别连接恒流电源的正极和负极，电解液为 1mol/L 的特定电解液（本实施例中，使用在阳极不产生氧气的溶液，例如 NaCl 或 HCl 等溶液），在将 PMMA/石墨烯/铂箔全部浸入所述溶液中，施加 1 安培电流，电压为 8~16 伏特，操作温度为 50~60℃，在电解过程中连接电源正、负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上分别产生氯气（Cl₂）和氢气（H₂），在氯气和氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后，将 PMMA/石墨烯和铂箔均从电解溶液中捞出（本实施例中，两极都在分离 PMMA/石墨烯与铂箔），并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗干净后，利用硅片将 PMMA/石墨烯从水中捞出并烘干，固定 PMMA/石墨烯在硅片表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解。

- 10 转移完成后的石墨烯/硅片，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 11

与实施例 1 不同之处在于：

- 15 利用常压 CVD 法在金属铂箔上生长石墨烯。待生长有石墨烯的铂箔冷却后，利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层 PMMA，转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/铂箔作为阴极连接恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，本实施例中，电解液为 1mol/L 的 NaOH 水溶液，在将 PMMA/石墨烯/铂箔完全浸入所述溶液中后，施加 1 安培电流，电压为 8~16 伏特，操作温度为 40~50℃，在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气（H₂），在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后，将 PMMA/石墨烯和铂箔均从 NaOH 溶液中捞出，并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后，利用切割好的目标基体将 PMMA/石墨烯从水中捞出（本实施例中，采用玻璃为目标基体），在低温加热台或者热灯下（50~80℃），保持 30 分钟以上，使残存的水分烘干，再用高温加热台（100~180℃），保持 30 分钟以上，将 PMMA/石墨烯固定在玻璃表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解，溶解时间大于 10 分钟。

转移完成后的石墨烯/玻璃，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

- 30 实施例 12

与实施例 1 不同之处在于：

利用常压 CVD 法在金属铂箔上生长石墨烯。待生长有石墨烯的铂箔冷却后，利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层 PMMA，转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/铂箔作为阴极连接恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，本实施例中，电解液为 1mol/L 的 NaOH 水溶液，在将 PMMA/石墨烯/铂箔完全浸入所述溶液中后，施加 1 安培电流，电压为 8~16 伏特，操作温度为 40~50℃，在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气（H₂），在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后，将 PMMA/石墨烯和铂箔均从 NaOH 溶液中捞出，并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后，利用切割好的目标基体将 PMMA/石墨烯从水中捞出（本实施例中，采用 PET 为目标基体），在低温加热台或者热灯下（50~80℃），保持 30 分钟以上，使残存的水分烘干，将 PMMA/石墨烯固定在 PET 表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解，溶解时间大于 10 分钟。

转移完成后的石墨烯/PET，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 13

与实施例 1 不同之处在于：

利用常压 CVD 法在金属铂箔上生长石墨烯。待生长有石墨烯的铂箔冷却后，利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层 PMMA，转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/铂箔作为阴极连接恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，本实施例中，电解液为 1mol/L 的 NaOH 水溶液，在将 PMMA/石墨烯/铂箔完全浸入所述溶液中后，施加 1 安培电流，电压为 8~16 伏特，操作温度为 40~50℃，在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气（H₂），在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后，将 PMMA/石墨烯和铂箔均从 NaOH 溶液中捞出，并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后，利用切割好的目标基体将 PMMA/石墨烯从水中捞出（本实施例中，采用少层六方氮化硼/SiO₂/Si 为目标基体），在低温加热台或者热灯下（50~80℃），保持 30 分钟以上，使残存的水分烘干，再用高温加热台（100~180℃），保持 30 分钟以上，将 PMMA/石墨烯固定在 BN 表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解，溶解时间大于 10 分钟。

转移完成后的石墨烯/BN/SiO₂/Si，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损

程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 14

与实施例 1 不同之处在于：

- 5 利用常压 CVD 法在金属铂箔上生长石墨烯。待生长有石墨烯的铂箔冷却后，利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层 PMMA，转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/铂箔作为阴极连接恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，本实施例中，电解液为 1mol/L 的 NaOH 水溶液，在将 PMMA/石墨烯/铂箔完全浸入所述溶液中后，施加 1 安培电
- 10 /铂箔上产生氢气 (H_2)，在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后，将 PMMA/石墨烯和铂箔均从 NaOH 溶液中捞出，并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后，利用切割好的目标基体将 PMMA/石墨烯从水中捞出 (本实施例中，采用铜网微栅膜为目标基体，200 目)，在低温加热台或者热灯下 (50~80℃)，保持 30 分钟以上，使残存的水分烘干，再用高温加热
- 15 台 (100~180℃)，保持 30 分钟以上，将 PMMA/石墨烯固定在铜网微栅膜表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解，溶解时间大于 10 分钟。

转移完成后的石墨烯/铜网微栅膜，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

20 实施例 15

与实施例 1 不同之处在于：

- 利用常压 CVD 法在金属铂箔上生长石墨烯。待生长有石墨烯的铂箔冷却后，利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层 PMMA，转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/铂箔作为阴极连接上恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，本实施例中，电
- 25 液为 1mol/L 的 NaOH 水溶液，在将 PMMA/石墨烯/铂箔完全浸入所述溶液中后，施加 1 安培电流，电压为 8~16 伏特，操作温度为 40~50℃，在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气 (H_2)，在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后，将 PMMA/石墨烯和铂箔均从 NaOH 溶液中捞出，并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后，利用切割好的目
- 30 标基体将 PMMA/石墨烯从水中捞出 (本实施例中，采用表面带有沟道的 SiO_2/Si 为目标基体)，

在低温加热台或者热灯下（50~80℃），保持 30 分钟以上，使残存的水分烘干，再用高温加热台（100~180℃），保持 30 分钟以上，将 PMMA/石墨烯固定在表面带有沟道的 SiO₂/Si 基体表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解，溶解时间大于 10 分钟。

转移完成后的石墨烯/表面带有沟道的 SiO₂/Si 基体，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 16

与实施例 1 不同之处在于：

利用常压 CVD 法在金属铂箔上生长石墨烯。待生长有石墨烯的铂箔冷却后，利用旋涂机在铂箔单面上涂覆一层 PMMA，转移介质层厚度为 500~1000nm。将 PMMA/石墨烯/铂箔作为阴极连接上恒流电源的负极，用另一片铂片作为阳极连接电源正极，本实施例中，电解液为 1mol/L 的 NaOH 水溶液，在将 PMMA/石墨烯/铂箔完全浸入所述溶液中后，施加 1 安培电流，电压为 8~16 伏特，操作温度为 40~50℃，在电解过程中连接电源负极的 PMMA/石墨烯/铂箔上产生氢气（H₂），在氢气的驱动下和插层作用下 PMMA/石墨烯复合层从铂箔上逐渐剥离下来。待 PMMA/石墨烯与铂箔完全分离后，将 PMMA/石墨烯和铂箔均从 NaOH 溶液中捞出，并放置在纯净水中。将 PMMA/石墨烯多次和长时间用水冲洗后，利用切割好的铜金属基体将 PMMA/石墨烯从水中捞出（本实施例中，可采用银、铝等金属基体，厚度 1 μm~1mm），在低温加热台或者热灯下（50~80℃），保持 30 分钟以上，使残存的水分烘干，再用高温加热台（100~180℃），保持 30 分钟以上，将 PMMA/石墨烯固定在铜金属基体表面。最后利用丙酮将 PMMA 溶解，溶解时间大于 10 分钟。

转移完成后的石墨烯/铜金属基体，利用光学显微镜观察表面的层数分布、均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察石墨烯的微裂痕、褶皱等细节信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

如图 1 所示，从无损转移法转移生长在铂箔上的石墨烯的流程图可以看出，其中，(a)为在表面生长或覆盖有石墨烯的铂箔上涂覆 PMMA 层；(b)为将 PMMA/石墨烯/铂箔作为电解池的阴极，而利用另外一片铂片作为阳极；(c)为在施加恒定电流 1 安培的作用下，电解水产生的氢气气泡将 PMMA/石墨烯从金属基体铂箔上逐渐剥离；(d)为在冒泡数十秒后 PMMA/石墨烯与金属铂箔彻底分离。图中用箭头指示 PMMA/石墨烯。

如图 2 所示，(a)为转移到 Si/SiO₂ 基体上的石墨烯光学照片，插图是生长石墨烯后的单晶 Pt(111)基体(左图)和从其上转移到 Si/SiO₂ 上的石墨烯薄膜(右图)；(b)为转移到 Si/SiO₂ 表面

上的石墨烯的光学显微照片，显示出石墨烯大部分为单层，并有一小部分区域为双层和少数层，插图给出了单层石墨烯边界的 TEM 照片；(c)单层石墨烯的拉曼光谱对比：胶带剥离法得到的石墨烯、无损转移法分别转移到 Si/SiO₂ 上和 Si/Al₂O₃ 上的石墨烯，其中微弱的 D 模（拉曼散射峰）代表了转移后石墨烯具有很高的质量。可以看出，该转移过程对石墨烯没有任何损坏和破坏。无损转移后的石墨烯薄膜，无明显破损，并且呈现处较高的晶体质量，证明此种转移方法对于石墨烯是无损伤的。

如图 3 所示，(a-b)为金属铂箔上生长的石墨烯单晶的 SEM 图；(c-d)分别为该石墨烯单晶转移到 Si/SiO₂ 基体上的光学照片。可以看出，该转移过程对石墨烯单晶没有任何损坏和破坏。

如图 4 所示，(d)为转移到表面带有沟道的 Si/SiO₂ 基体上的石墨烯光学照片；(e)为转移到 Si/SiO₂ 表面 Au 电极上的石墨烯的光学照片。可以看出，此种转移方法对于表面带有沟道和电极等的不平整基体同样适用。

如图 5 所示，(a)为生长完石墨烯的单晶 Pt(111)表面的 AFM 图，褶皱表明其表面存在石墨烯；(b)为无损转移石墨烯后 Pt(111)表面的 AFM 图，显示只剩下 Pt(111)表面原始的原子台阶，而并无石墨烯的褶皱，并且转移后 Pt(111)保持了其原有形貌和结构。对比无损转移前后的单晶铂表面，可以发现转移后铂表面无石墨烯残留，铂表面的原子台阶也未发生变化，证明此种转移方法对于铂基体是无损伤的。

如图 6 所示，(a-d)分别为在多晶铂上同一位置，无损转移 1 次、5 次、15 次和超过 100 次后，同样条件生长的石墨烯薄膜的 SEM 图，可见石墨烯结构无明显变化，表明无损转移后的基体可重复使用。从无损转移后的多晶铂上生长的石墨烯薄膜的 SEM 图可以发现，在第 1 次、第 5 次、第 15 次乃至超过 100 次转移后，多晶铂上长出的石墨烯薄膜无明显变化，证明转移后基体可以重复使用。

如图 7 所示，(a-b) 分别为生长 120 分钟后的 SEM 图；(c-d) 分别为生长 180 分钟后的 SEM 图。在铂箔多次重复使用后，仍能保持其生长基体的作用，生长的单晶石墨烯岛无明显不同，该多晶铂箔基体已经被转移超过 500 次。无损转移后的多晶铂上生长的单晶石墨烯岛的结构，此铂箔基体已经转移超过 500 次，可以发现转移多次后的基体生长出的单晶石墨烯岛的结构与原始基体生长的单晶石墨烯无明显差别，证明多次转移后基体可以重复使用。

权 利 要 求

1、一种低成本无损转移石墨烯的方法，其特征在于：该方法采用覆盖有转移介质的石墨烯和初始基体作为电极，石墨烯任意覆盖在初始基体表面，将其放置于电解液中，利用电解过程中在石墨烯电极表面所产生的气泡的推动力及气体插层作用将石墨烯与初始基体无损分
5 离，然后将覆盖有转移介质的石墨烯结合到目标基体表面，在去除转移介质后实现石墨烯无损转移到目标基体上；该转移方法在实施过程中对石墨烯及其初始基体均无任何破坏和损耗，初始基体可重复使用；具体步骤如下：

(1) 转移介质层的涂覆：在表面生长有或放置有石墨烯的初始基体涂覆一层转移介质，以防止石墨烯在后续处理中损坏；

10 (2) 转移介质/石墨烯复合层与初始基体的分离：将覆盖有转移介质的石墨烯和初始基体作为电极置于电解溶液中，通过电解的方法在其表面产生气体，利用气泡的推动力及其插层作用将石墨烯与初始基体无损分离；

(3) 转移介质/石墨烯复合层与目标基体的结合：采用直接接触方法将转移介质/石墨烯复合层置于目标基体表面；

15 (4) 转移介质的去除：采用溶剂溶解或者加热方法将覆盖在石墨烯表面的转移介质去除。

2、按照权利要求 1 所述的无损转移石墨烯的方法，其特征在于：石墨烯为采用化学气相沉积方法生长的石墨烯，或外延生长方法获得的石墨烯，或析出方法生长的石墨烯，或胶带剥离法获得的石墨烯，或化学剥离法获得的石墨烯，或组装方法组装的石墨烯薄膜。

3、按照权利要求 1 所述的无损转移石墨烯的方法，其特征在于：采用高分子聚合物作为
20 转移介质层对石墨烯进行巩固保护，防止石墨烯在操作过程中被损坏；这些高分子聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯之一种或两种以上，转移介质层厚度为 1nm~1mm。

4、按照权利要求 1 所述的无损转移石墨烯的方法，其特征在于：覆盖有转移介质的石墨烯和初始基体在电解过程中作为阴极或阳极使用。

25 5、按照权利要求 1 所述的无损转移石墨烯的方法，其特征在于：石墨烯的初始基体为 Pt、Ni、Cu、Co、Ir、Ru、Au、Ag 金属或其合金导体之一或两种以上复合，或者 Si、SiO₂、Al₂O₃ 半导体之一或两种以上复合，或者导体与半导体两者的复合材料。

6、按照权利要求 1 所述的无损转移石墨烯的方法，其特征在于：电解过程所用溶液为单一电解质酸、碱或盐类的水溶液，或一种以上电解质酸、碱或盐类的水溶液，或单一电
30 质酸、碱、盐类与有机物烷、烯、炔、芳香烃、醇、醛、羧酸、酯之一种或两种以上的混合

溶液，或一种以上电解质酸、碱或盐类与有机物烷、烯、炔、芳香烃、醇、醛、羧酸、酯之一或两种以上的混合溶液；选用与初始基体不发生化学或电化学反应的溶液作为电解液。

7、按照权利要求 1 所述的无损转移石墨烯的方法，其特征在于：电解质在溶液中的浓度在 0.01 mol/L ~10 mol/L，电解过程的操作温度在 -10°C ~100°C，电解过程所用电压在 1~100 伏特，电流在 0.01~100 安培。

8、按照权利要求 1 所述的无损转移石墨烯的方法，其特征在于：采用有机溶剂去除高分子聚合物转移介质时，采用的有机溶剂为酮类、氯代烃、卤代烃、芳烃类试剂之一或两种以上，溶解温度在 0~200°C；采用加热方法去除高分子聚合物转移介质时，采用的加热温度在 50°C ~600°C。

9、按照权利要求 1 所述的无损转移石墨烯的方法，其特征在于：采用的目标基体为导体：Pt、Ni、Cu、Co、Ir、Ru、Au 或 Ag，或者目标基体为半导体：Si、BN、SiO₂ 或 Al₂O₃，或者目标基体为绝缘体：玻璃或石英，或者目标基体为高分子聚合物：聚对苯二甲酸乙二醇酯，目标基体的形状为平面、曲面或网面。

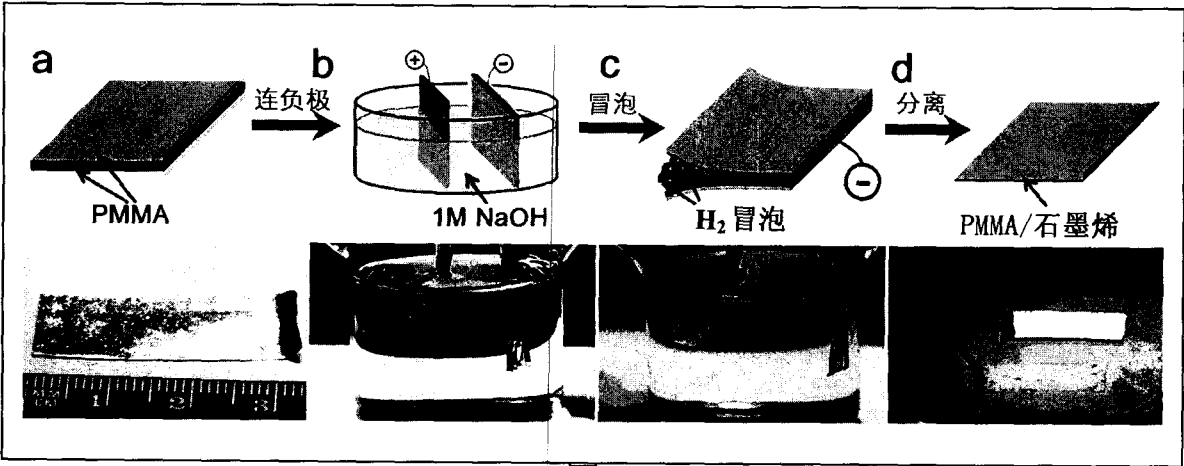


图 1

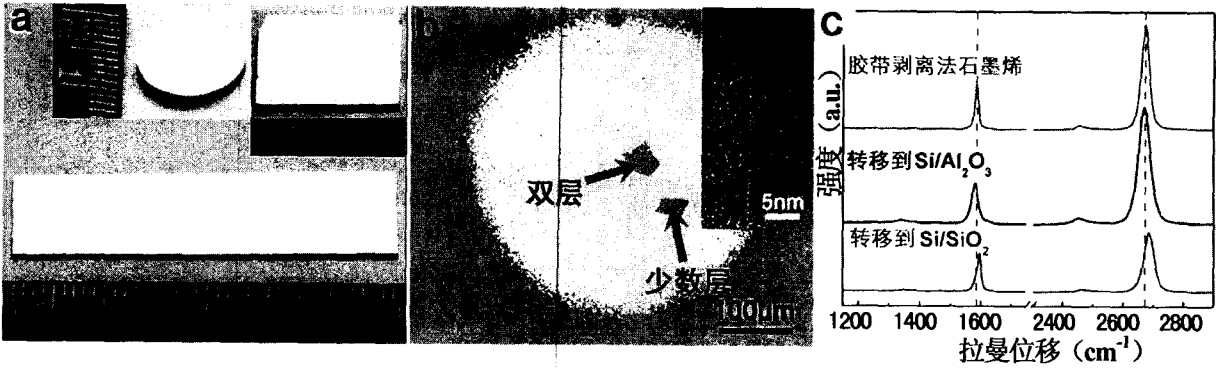


图 2

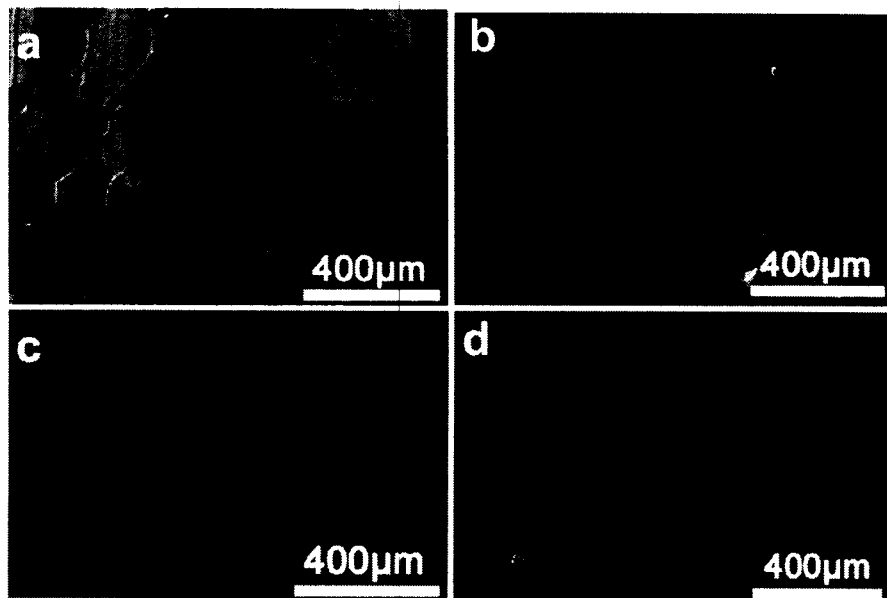


图 3

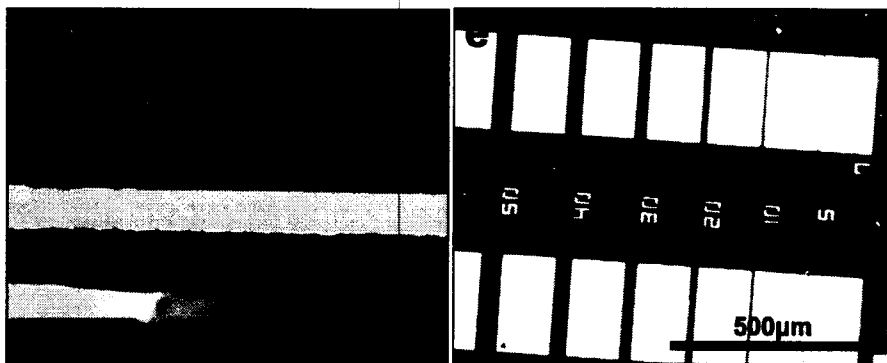


图 4

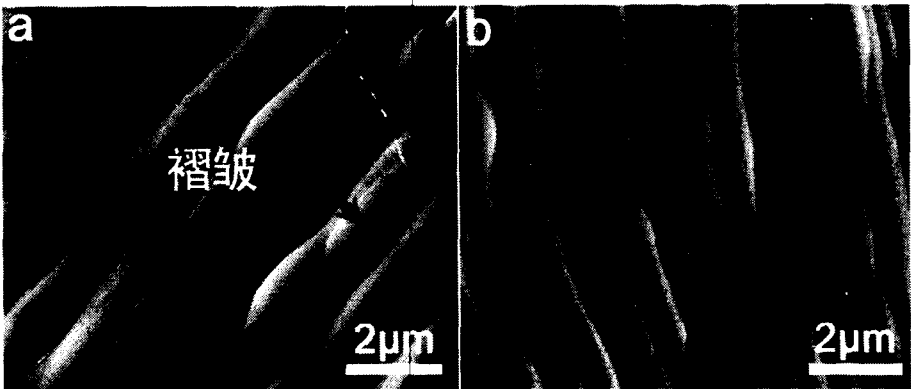


图 5

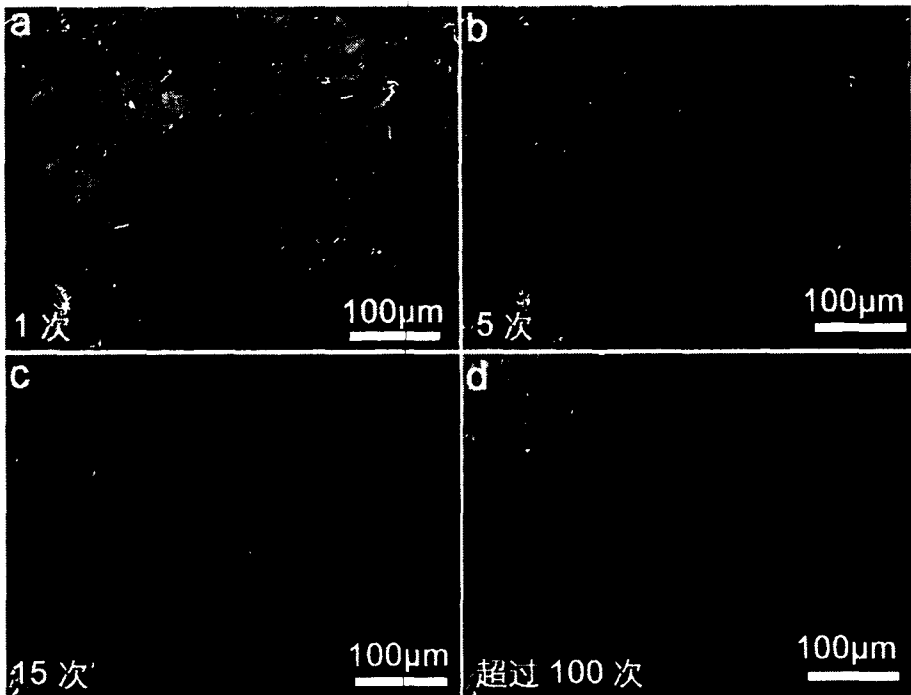


图 6

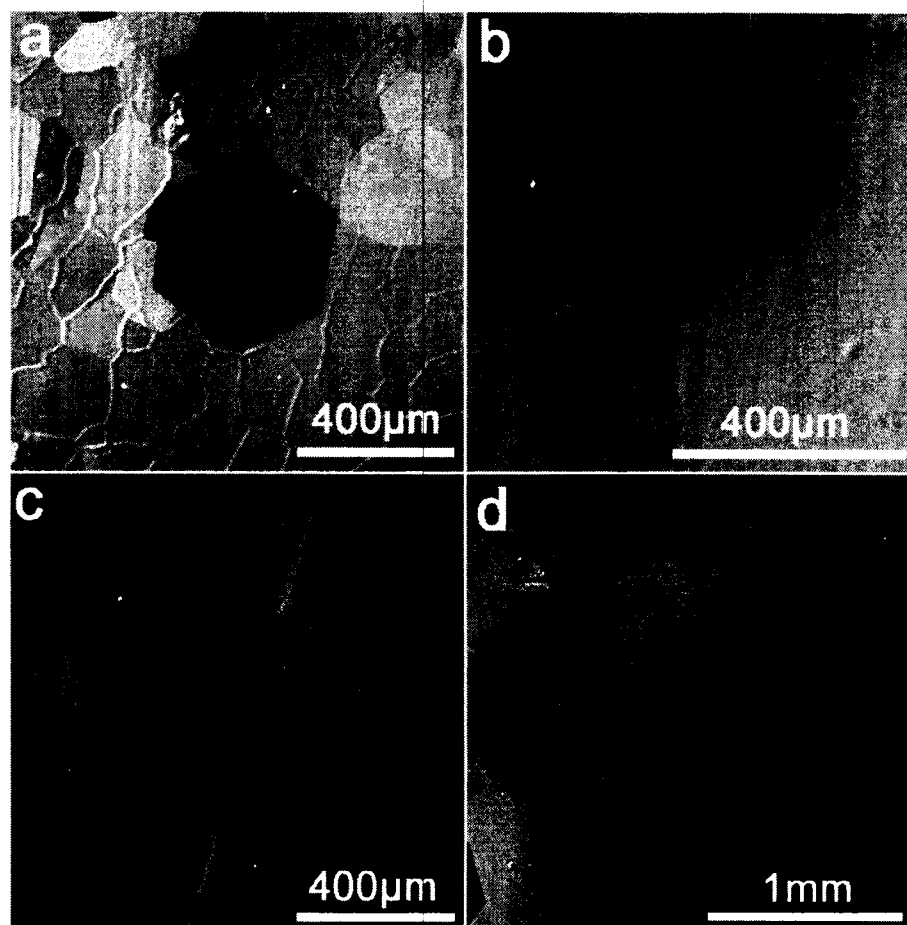


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/076622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: C25B 1/00, C25B 1/-, C01B 31/02

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)

CNKI, CPRS, WPI, EPODOC, ISI

H₂, graphene, transfer+, strip+, peel+, isolat+, separate+, delaminate+, electrochemi+, electrode?, electroly+, gas??.
hydrogen, bubbl+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	Libo Gao, et al., Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimeter-size single-crystal grains using platinum, NATURE COMMUNICATIONS, 28 Feb. 2012, Vol. 3, No. 699, pages 1-7, ISSN 2041-1723	1-9
PX	Yu Wang, et al., Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst, ACS NANO, Dec. 2011, Vol. 5, No. 12, pages 9927-9933, ISSN 1936-0851	1-9
E	CN102583356A (WUXI DILIUYUANSU HI-TECH DEV CO LTD) 18 Jul.2012 (18.07.2012) description, examples 1-5	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 Aug.2012(29.08.2012)	Date of mailing of the international search report 13 Sep.2012(13.09.2012)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451	Authorized officer CAO, Dongfang Telephone No. (86-10)62084555

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/076622

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101764051A (UNIV ELECTRONIC SCI & TECHNOLOGY) 30 Jun. 2010 (30.06.2010) see the abstract	1-9
A	CN102060292A (SAMSUNG ELECTRONICS CO LT, ET AL.) 18 May 2011 (18.05.2011) see the whole document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/076622

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN102583356A	18.07.2012	none	
CN101764051A	30.06.2010	none	
CN102060292A	18.05.2011	US2011108521A1	12.05.2011
		JP2011105590A	02.06.2011
		KR20110052300A	18.05.2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/076622

Continuation of second sheet A. CLASSITICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 1/00 (2006.01) i

C01B 31/02 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2012/076622

A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC: C25B 1/00, C25B 1/-, C01B 31/02

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))

CNKI, CPRS, WPI, EPODOC, ISI

石墨烯, 转移, 剥离, 电化学, 电极, 电解, 气泡, 气体, 氢气, H₂; graphene, transfer+, strip+, peel+, isolat+, separate+, delaminate+, electrochemi+, electrode?, electroly+, gas??. hydrogen, bubbl+

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	Libo Gao, et al., Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimeter-size single-crystal grains using platinum, NATURE COMMUNICATIONS, 28.2 月 2012, 3 卷, 第 699 期, 第 1-7 页, ISSN 2041-1723	1-9
PX	Yu Wang, et al., Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst, ACS NANO, 12 月 2011, 5 卷, 第 12 期, 第 9927-9933 页, ISSN 1936-0851	1-9
E	CN102583356A (无锡第六元素高科技发展有限公司) 18.7 月 2012 (18.07.2012) 实施例 1-5	1-9
A	CN101764051A (电子科技大学) 30.6 月 2010 (30.06.2010) 摘要	1-9
A	CN102060292A (三星电子株式会社) 18.5 月 2011 (18.05.2011) 全文	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

29.8 月 2012 (29.08.2012)

国际检索报告邮寄日期

13.9 月 2012 (13.09.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

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

曹东方

电话号码: (86-10) 62084555

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/076622

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102583356A	18.07.2012	无	
CN101764051A	30.06.2010	无	
CN102060292A	18.05.2011	US2011108521A1	12.05.2011
		JP2011105590A	02.06.2011
		KR20110052300A	18.05.2011

续：第 2 页 A. 主题的分类

C25B 1/00 (2006.01) i

C01B 31/02 (2006.01) i