

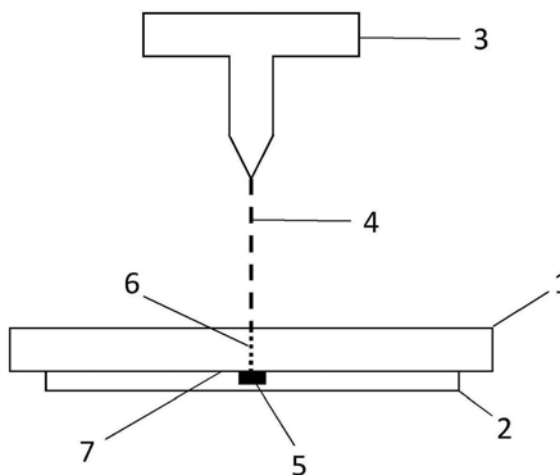


(43)申请公布日 2020.06.26

(72)发明人 马尔科·卡菲奥 克劳斯·马阔特

权利要求书1页 说明书13页 附图6页

一种形成附着于基底表面的3D石墨烯材料的方法,包括:在基底表面上提供碳源;和将至少一部分所述碳源和/或至少一部分所述基底暴露于激光束,从而将至少一部分所述碳源转化为附着于所述基底表面的3D石墨烯材料。



1. 一种形成附着于基底表面的3D石墨烯材料的方法,所述方法包括:在基底的表面上提供碳源,所述碳源包括含碳材料;和将至少一部分所述碳源和/或至少一部分所述基底暴露于激光束,从而将至少一部分所述碳源转化为附着于所述基底表面的3D石墨烯材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碳源是包括含碳材料的预成型片材,并且其中将至少一部分所述碳源转化为附着于所述基底表面的3D石墨烯材料包括将碳从所述预成型片材转移到所述基底表面,并形成附着于所述基底表面的3D石墨烯材料。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,还包括从所述基底表面去除未转化为所述3D石墨烯材料的所述碳源的一个或多个未转化部分。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述碳源包括一种或多种聚合物。

5. 根据前述权利要求中的任一项所述的方法,其中所述基底包括对所述激光束基本上透明的一种或多种材料。

6. 根据前述权利要求中的任一项所述的方法,其中所述基底在所述激光束的波长或多个波长处吸收大于60%的来自所述激光束的入射光。

7. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述基底包括以下各项中的一种或多种:硅,二氧化硅,氮化镓,砷化镓,氧化锌。

8. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述基底包括一种或多种聚合物。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述激光束是脉冲激光束。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,还包括将一种或多种掺杂剂引入到形成并附着于所述基底的3D石墨烯材料中。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述方法在大气压和室温下进行。

12. 一种包括附着于基底的3D石墨烯材料的系统,所述3D石墨烯材料通过前述权利要求中任一项所述的方法形成。

13. 权利要求1至11中任一项所述的方法在制造一种或多种器件组件中的用途。

14. 一种通过权利要求13所述的方法制造的和/或结合权利要求12所述的系统的器件组件。

15. 一种3D石墨烯材料,包含原子百分比小于3%的氧和/或原子百分比小于3%的氮。

3D石墨烯

技术领域

[0001] 本发明涉及3D石墨烯材料,形成附着于基底上的3D石墨烯材料的方法,包括附着于该基底上的3D石墨烯材料的系统,包含3D石墨烯材料的器件组件以及制作包含3D石墨烯材料的器件组件的方法。

背景技术

[0002] 已知碳会形成许多不同的同素异形体(allotrope)。同素异形体诸如金刚石(其中一个面心立方晶格会装饰每个原始晶胞(primitive unit cell)两个 sp^3 杂化的四面体排列的碳原子的基序)或石墨(其中 sp^2 杂化的碳原子以六角形排列而形成平面薄板,相邻的薄板通过弱的范德华相互作用保持至一起)已经为人所知很久了。仅仅直到最近才发现其他碳-基结构,如石墨烯、巴克敏斯特富勒烯(buckminsterfullerenes)、碳纳米管、碳纳米带、类金刚石碳和无定形碳。

[0003] 石墨烯因其非比寻常的电子、热和机械性能而引起了人们的特别关注。一种特定的石墨烯材料被称为2D石墨烯。这是一种排列于六边形晶格上的单一的二维 sp^2 键合碳原子薄板,本质上是一个单独的石墨单层。2D石墨烯是一种零间隙半导体,在室温下具有约 $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 的电阻率和大于 $15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的电子迁移率。2D石墨烯逐渐在电子器件中,而尤其是纳米尺度的电子领域中找到应用。然而,在放大2D石墨烯制造方法方面存在重大挑战,这种方法通常需要剥落石墨并将剥落的石墨烯薄板转移到基底上,或需要涉及物理或化学气相沉积与沉积后退火处理相结合的复杂沉积方法。

[0004] 另一种关注的石墨烯材料是3D石墨烯,也称为多孔石墨烯或激光诱导石墨烯(LIG)。3D石墨烯由彼此返折(fold back)以形成不是平面薄板的三维结构的一层或多层2D石墨烯薄板构成。3D石墨烯中的原子间键形成于主要的 sp^2 杂化轨道之间,而3D石墨烯中的碳原子的主要定域配位与2D石墨烯中的情况相似,因此2D和3D石墨烯具有相似的电子特性。因此,3D石墨烯是用于电子器件的有前途的材料,有可能替代2D石墨烯。另外,由于其折叠结构,3D石墨烯通常是多孔的,具有高比表面积。这使得3D石墨烯特别适合于能量存储器件,如电容器(尤其是超级电容器)和电池。3D石墨烯还能够在传感器组件或高强度复合材料中找到应用。

[0005] 然而,目前3D石墨烯的实际应用受到3D石墨烯结构以受控方式沉积于基底上的困难所限。现有沉积3D石墨烯结构的方法涉及在聚合物片材中形成3D石墨烯结构,从聚合物片材中拆下3D石墨烯结构,和随后将该3D石墨烯结构转移到基底上。这种方法是缓慢的而不适用于,例如,电子器件组件的制作中使用的在线加工处理。还很困难的是控制所得的3D石墨烯结构在基底上的精确置位,这使得纳米级电子器件的生产变得问题重重。

[0006] 因此,提供适合于在线加工处理的用于将3D石墨烯结构受控沉积于基底上的方法将是有益的。

发明内容

[0007] 本发明的第一方面提供了一种形成(即,直接)附着于基底表面的3D石墨烯材料的方法。该方法包括:在基底的表面上提供碳源,该碳源包含含碳材料;和将至少一部分所述碳源和/或至少一部分所述基底暴露于激光束,从而将至少一部分所述碳源转化为(即,直接)附着于所述基底表面上的3D石墨烯材料。将至少一部分该碳源转化为附着于该基底表面上的3D石墨烯材料的步骤通常包括同时(即,同一时刻)将碳从碳源转移到该基底表面上,形成这种3D石墨烯材料,和将该3D石墨烯材料附着于该基底表面上。

[0008] 该碳源通常是包含含碳材料的(即,预形成的)薄板。因此,将至少一部分该碳源转化为附着于这种基底表面上的3D石墨烯材料的步骤通常包括同时(即,同一时刻)将碳从(即,预形成的)薄板转移到该基底表面上,形成这种3D石墨烯材料,和将该3D石墨烯材料附着于这种基底表面上。

[0009] 具体而言,本发明人发现,通过将至少一部分碳源(例如,这种(即,预形成的)薄板)暴露于激光束而将提供于基底表面上的至少一部分碳源(如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)转化为3D石墨烯材料,所形成的3D石墨烯材料通常就会转移并直接附着于该基底表面上。至少一部分(例如,大部分,例如,全部)所形成的3D石墨烯材料通常在任何未转化的材料(即,形成碳源一部分的材料(例如,所述(预形成的)薄板,并且未转化为3D石墨烯材料)从该基底表面上去除后仍然直接附着于该基底表面上。这使得3D石墨烯结构能够形成并直接附着于该基底表面上。

[0010] 由于通常能够精确地控制激光束的参数(如激光束宽度,激光波长,激光功率以及激光束入射到碳源和/或基底上的位置),因此形成并附着于该基底表面的3D石墨烯材料的位置和参数(例如,厚度)就能够精确地控制。因此,使用特别适合于用3D石墨烯结构快速装饰基底的表面,并且能够对于在线加工处理进行调整的令人惊讶的简单方法在基底表面的预定位置上形成复杂的精细3D石墨烯结构成为可能。使用(即,预形成的)含碳材料薄板而不是,例如,沉积并直接结合至该基底表面上的含碳材料层使该方法简单而快速,并且避免对,例如,真空条件,等离子体处理步骤或复杂而昂贵的沉积设备的需要。至关重要的是,它还允许轻松去除碳源未转化的部分,而不会损坏该基底的表面或过度破坏附着于其上的3D石墨烯材料。

[0011] 可能的是,在基底的表面上提供碳源(例如,包含含碳材料的(预形成的)薄板)的步骤包括使碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)与该基底表面(例如,直接)接触。可能的是,在基底的表面上提供碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的步骤包括将碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成)薄板)(例如,直接)放置于该基底表面上。另外或替代地,可能的是,在基底的表面上提供碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的步骤包括将该基底(例如,直接)放置于碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成)薄板)上。

[0012] 该方法通常不包括使用化学或物理沉积方法,如物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、分子束外延(MBE)、溅射、脉冲激光沉积、阴极电弧沉积、旋涂、浸涂或溶胶-凝胶法,将碳源沉积于基底表面上。该方法通常不需要暴露于等离子体才能在基底表面上提供碳源。这种化学和物理沉积方法通常将导致碳源的含碳材料直接附着(例如,永久结合)于该基底的表面上。相对而言,在本发明中,在基底的表面上提供碳源(例如,包含含碳材料的

(即,预形成的)薄板)的步骤通常不包括将含碳材料直接附着于该基底的表面上和/或将含碳材料永久性结合至该基底的表面上。

[0013] 可能的是,在基底的表面上提供碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的步骤包括将碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)使用粘合剂可逆地(例如,暂时地)附着于该基底的表面上。然而,可能的是,碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)在暴露于激光束之前并不以任何方式附着至该基底的表面上。

[0014] 该方法可以是形成附着于基底表面上的3D石墨烯材料层的方法,该方法包括:在基底表面上提供碳源(例如,包含含碳材料的(预形成的)薄板);将至少一部分所述碳源(例如,包含含碳材料的(预形成的)薄板)和/或至少一部分所述基底暴露于激光束,从而将至少一部分所述碳源(例如,包含含碳材料的(预形成的)薄板)转化成附着于该基底表面上的3D石墨烯材料层。

[0015] 该方法可以是形成附着于基底表面的3D石墨烯材料图案的方法(即,利用附着于其上的3D石墨烯材料对基底的表面进行图案化),该方法包括:在该基底表面上提供碳源(例如,包含含碳材料的(预形成的)薄板);和将至少一部分所述碳源(例如,包含含碳材料的(预形成的)薄板)和/或至少一部分所述基底暴露于激光束,从而将至少一部分所述碳源(例如,包含含碳材料的(预形成的)薄板)转化成3D石墨烯材料,以形成附着于所述基底表面上的3D石墨烯材料的图案(即,用其上附着的3D石墨烯材料图案化所述基底的表面)。

[0016] 应该理解的是,含碳材料是包含碳的材料。该含碳材料(即,包含碳的材料)可以包括单质碳(elemental carbon)、一种或多种含碳混合物、一种或多种碳的化合物和/或以一种或多种分子(例如,大分子)结构形式的碳(例如,由其组成)。该含碳材料通常包含按质量计至少50%的碳,或更通常按质量计至少75%的碳,或甚至更通常按质量计至少90%的碳。

[0017] 该碳源通常包括至少一种含碳材料。包含含碳材料的(即,预形成的)薄板通常是包含至少一种含碳材料的(即,预形成的)薄板(即,包含至少一些碳的(即,预形成的)薄板)。该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)通常用作转移到基底表面上并形成3D石墨烯材料的碳源。

[0018] 该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)通常是固体。该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)通常是一种固态物体(solid body)。该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以是柔性的。

[0019] 该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)在组成或结构上并不一定是均质的。例如,该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以包括一个或多个不同或相同材料的区域(例如,由其构成)。该一个或多个区域中的至少之一通常包括含碳材料(例如,由其构成)。该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以包括一层或多层不同或相同材料的层(例如,由其构成)。这些层中的至少一层通常包括含碳材料(例如,由其构成)。

[0020] 该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以包含以质量计至少50%的碳,或更通常以质量计至少75%的碳,或甚至更通常以质量计至少90%的碳。

[0021] 该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以包括一种或多种聚合物(例如,由其构成)。该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以包括以下材料中的一种或多种(例如,由其构成):聚酰亚胺类(例如,聚(4,4'-氧二亚苯基-均苯四酸亚胺

(poly(4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide))), 也称为Kapton), 聚醚酰亚胺类(PEI), 聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)(例如, 喷涂PMMA), 聚氨酯(PU), 聚酯, 乙烯基聚合物, 碳化聚合物, 光刻胶聚合物(photoresist polymer), 醇酸树脂(alkyd), 脲-醛树脂(urea-formaldehyde)。

[0022] 该碳源(例如, 包含含碳材料的(例如, 预形成的)薄板)可以包括一种或多种以下材料(例如, 由其构成): 聚(酰胺酸)(poly(amic acids))类(例如, 含芳基的聚(酰胺酸))(例如, 聚(均苯四甲酸二酐-共-4,4'-氧二苯胺), 酰胺酸-另外也称为聚酰胺酸); 二酐类(例如, 芳基二酐类)(例如, 均苯四酸二酐); 所述聚酰胺酸类的衍生物; 所述二酐类的衍生物(例如, 均苯四甲酸二酐的衍生物)。

[0023] 本领域技术人员将会理解的是, 用作碳源的材料本身可以进行向石墨烯的转化, 或可以在形成石墨烯之前转化为中间体或预聚物或其他聚合物。

[0024] 该碳源可以包括一种或多种以下材料: 芳族材料(例如, 芳族聚合物); 杂芳族材料(例如, 杂芳族聚合物); 含有芳族部分的聚合物; 环状材料(例如, 含有环状部分的聚合物); 杂环材料(例如, 含有杂环部分的聚合物); 杂芳族材料(例如, 含有杂芳族部分的聚合物)。已发现当暴露于激光束时适用于形成石墨烯的一些材料包括包含一个或多个芳族键、杂芳族键和杂键(例如, 酰亚胺键)的材料。

[0025] 该碳源可以包括天然或可再生材料或来自食品或其他行业的副产品。该碳源可以包括咖啡产品、咖啡渣、咖啡银皮(coffee sliver skin)或木质素中的一种或多种。

[0026] 该碳源(例如, 包含含碳材料的(即, 预形成的)薄板)可以包括一种或多种能够在暴露于激光束时形成3D石墨烯材料的含碳材料(例如, 由其构成)。该碳源(例如, 包含含碳材料的(即预形成的)薄板)可以包括一种或多种能够在加热至高于500°C, 或更通常高于800°C, 或达到500至2000°C的温度, 或更通常800至1030°C的温度时形成3D石墨烯材料的含碳材料(例如, 由其构成)。该碳源(例如, 包含含碳材料的(即预形成的)薄板)可以包括一种或多种能够在1ns至10μs内(即, 以约 5×10^7 °C/s至 2×10^{12} °C/s的速率)加热至高于500°C, 或更通常高于800°C, 或500至2000°C的温度, 或更通常800至1030°C的温度时形成3D石墨烯材料的含碳材料(例如, 由其构成)。

[0027] 该碳源(例如, 包含含碳材料的(即, 预形成的)薄板)可以包括一种或多种在暴露于激光束时能够形成3D石墨烯材料的聚合物(例如, 由其构成)。该碳源(例如, 包含含碳材料的(即, 预形成的)薄板)可以包括一种或多种能够在加热至高于500°C, 更通常高于800°C, 或加热至500至2000°C, 或更通常800至1030°C的温度时形成3D石墨烯材料的聚合物(例如, 由其构成)。该碳源(例如, 包含含碳材料的(即, 预形成的)薄板)可以包括一种或多种能够在1ns至10μs内(即, 以约 5×10^7 °C/s至 2×10^{12} °C/s的速率)加热至高于500°C, 或更通常高于800°C, 或500至2000°C的温度, 或更通常800至1030°C的温度时形成3D石墨烯材料的聚合物(例如, 由其构成)。

[0028] 该碳源(例如, 包含含碳材料的(即, 预形成的)薄板)可以包括一种或多种芳族聚合物(例如, 由其构成)。该碳源(例如, 包含含碳材料的(即, 预形成的)薄板)可以包括一种或多种杂芳族聚合物(例如, 由其构成)。碳源(例如, 包含含碳材料的(即, 预形成的)薄板)可以包括一种或多种包含芳族部分的聚合物(例如, 由其构成)。该碳源(例如, 包含含碳材料的(即, 预形成的)薄板)可以包括一种或多种包含环状部分的聚合物(例如, 由其构成)。

该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以包括一种或多种含有杂环部分的聚合物(例如,由其构成)。该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以包括一种或多种包含杂芳族部分的聚合物(例如,由其构成)。

[0029] 该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以基本上是平面的。该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以是(例如,薄的)膜。该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以具有大于 $5\mu\text{m}$ 的厚度。该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以具有小于 $120\mu\text{m}$ 的厚度。该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以具有 $5\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 的厚度。该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的厚度在该基底的整个表面内(即,当该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板))提供于其上时)可以基本是均匀的。应该理解的是,碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的厚度在基本垂直于碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)提供于其上的所述基底表面(例如,其局部部分)的方向上测量。

[0030] 该方法可以包括在该基底表面的一个或多个部分上提供碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)。该方法可以包括在(例如,横跨)该基底的整个表面上提供碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)。通常而言,3D石墨烯材料形成并附着于该基底其上提供碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的表面部分上(即,紧接暴露于激光束之前)。

[0031] 该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以是具有第一表面和第二表面的聚酰亚胺带(例如,Kapton带)。该聚酰亚胺带的第一表面可以提供有粘合剂(例如,硅酮粘合剂)。在该基底的表面上提供碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的步骤可以包括将该聚酰亚胺带的第一表面通过粘合剂的方式附着(例如,可逆地附着或暂时附着)于该基底的表面上。

[0032] 将所述至少一部分碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)和/或所述至少一部分基底暴露于激光束通常包括使用激光束加热所述至少一部分碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)和/或所述至少一部分基底。将所述至少一部分碳源(例如,含碳材料(即,预形成的)薄板))和/或所述至少一部分基底暴露于激光束通常包括加热所述至少一部分碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)和/或所述至少一部分基底直至高于 500°C ,或更通常大于 800°C ,或更通常 500°C 至 2000°C ,或更通常 800°C 至 1030°C 的温度,这通常是向3D石墨烯材料发生转化所需的。

[0033] 将所述至少一部分碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)暴露于激光束通常包括将激光束对准所述至少一部分碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)。将所述至少一部分碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)暴露于激光束可以包括将所述激光束对准至少一部分所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的表面。激光束可以对准的所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的表面通常是所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的表面,其背离(即不与之接触)该基底提供有所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的表面。该激光束可以以约 90° 对准该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)(例如,的至少一部分表面),即激光束在该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)(例如,的至少一部分表面)上的入射角为约 90° 。

[0034] 将所述至少一部分基底暴露于激光束通常包括将激光束对准所述至少一部分基底。该基底可以包括第一和第二相对表面,该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以提供于该基底的第一表面上(即,如此而使该基底的第二表面背离碳源),并且将所述至少一部分基底暴露于激光束可以包括将激光束对准该基底的至少一部分第二表面。该激光束可以以约90°对准该基底(例如,至少一部分第二表面),即该激光束在该基底(例如,至少一部分第二表面)上的入射角为约90°。

[0035] 该基底可以包括电绝缘体(例如,一种或多种电绝缘材料)(例如,由其构成)。该基底可以包括电半导体(例如,一种或多种电半导体材料)(例如,由其构成)。该基底可以包括电导体(例如,一种或多种电导材料(例如,一种或多种金属、金属合金或导电聚合物))(例如,由其构成)。

[0036] 应该理解的是,该激光束是基本上相干激光的束。该激光束可以是紫外激光束。该激光束可以是可见光激光束。该激光束可以是红外激光束。该激光束通常具有范围为235nm至27μm的波长(即,该激光束由具有该波长的光形成)。该激光束可以具有约10.6μm的波长(即,该激光束由具有该波长的光形成)。该激光束可以由二氧化碳(CO₂)激光器生成。该激光束可以基本上是单色的。

[0037] 该基底对激光束可以基本上是透明的(即,光学透明的),也就是说,该基底在激光束的一个或多个波长下可以基本上是透明的(即,光学透明的)。例如,该基底可以在激光束的一个或多个波长下反射来自该激光束不到20%的入射光(即,该基底可以具有小于20%的反射率)。

[0038] 该基底对该激光束可以基本上不是透明的(即,光学透明的),也就是说,该基底在激光束的一个或多个波长处基本上不是透明的(即,光学透明的)。该基底对于激光束可以基本是不透明的(即,光学上不透明的),也就是说,该基底在激光束的一个或多个波长下可以基本是不透明的(即,光学不透明的)。例如,该基底可以在激光束的一个或多个波长处吸收来自该激光束超过60%的入射光(即,基底可以具有大于60%的吸收率)。在该基底不是基本上透明的或该基底对于激光束基本上是不透明的实施方式中,该基底的热导率通常很高。例如,该基底通常包括一种或多种具有热导率至少10W/mK的材料(例如,由其构成)。

[0039] 该基底可以包括一种或多种对激光束基本上透明(即,光学透明)的材料(例如,由其构成),也就是说,所述一种或多种材料在该激光束的波长或多种波长下基本上是透明的(即,光学透明的)。

[0040] 该基底可以包括一种或多种以下材料(例如,由其构成):硅(Si),二氧化硅(SiO₂),氮化镓(GaN),砷化镓(GaAs),氧化锌(ZnO)。

[0041] 该基底可以是硅晶片。该基底可以是二氧化硅晶片(有时称为氧化硅晶片)。该基底可以是既包含硅又包含二氧化硅的晶片。

[0042] 该基底对激光束可以基本上是透明的,或该基底会吸收来自该激光束的绝大部分入射光(即,由此加热该基底)并且具有高热导率(即,该基底包含一种或多种具有至少10W/mK的热导率的材料(例如,由其构成),并且该方法包括将至少一部分基底暴露于激光束,从而将至少一部分所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)转化成附着于该基底表面的3D石墨烯材料。不希望受到理论的束缚,本发明人相信,在基底对激光束基本上透明的实施方式中,光通常穿过所述基底传输至该基底和碳源(例如,包含含碳材料的(即,预

形成的)薄板)之间的界面,其中该光被吸收并局部加热该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)。再次不希望受到理论的束缚,本发明人相信,在基底吸收激光束的绝大部分入射光(从而加热该基底)并且该基底具有高导热率(即,该基底包括一种或多种具有至少10W/mK的导热率的材料(例如,由其构成)的实施方式中,热量通常穿过该基底传导至该基底和碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)之间的界面上,由此局部加热该碳源((例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板))。

[0043] 优选该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)快速加热至高于500℃,或更通常高于800℃的温度,才能发生向3D石墨烯材料的转化。该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)可以快速加热至500℃至2000℃,或更通常800℃至1030℃的温度,才能发生向3D石墨烯材料的转化。

[0044] 本发明人已经发现,含碳材料通常应该从室温(例如,约20℃的温度)在1ns至10μs内(即以约 5×10^7 ℃/s至 2×10^{12} ℃/s的速率)加热至高于500℃,或更通常高于800℃的温度,或加热至500至2000℃,或更通常800℃至1030℃的温度,才能将含碳材料转化为3D石墨烯材料。如果含碳材料加热得太慢(例如,因为该基底反射的光过多和/或导热系数低(即,该基底包含一种或多种导热系数太低的材料(例如,由其构成)),则该含碳材料就会转化为其他材料,如无定形碳。

[0045] 该基底可以包含一种或多种聚合物(例如,由其构成)。该基底可以包含一种或多种热塑性聚合物(例如,由其构成)。该基底可以包括一种或多种以下材料(例如,由其构成):聚对苯二甲酸乙二酯(PET),聚丙烯(PP),环烯烃共聚物(COC),聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA),聚二甲基硅氧烷(PDMS),聚碳酸酯(PC),热塑性弹性体(TPE),聚烯烃共混物(TPE-o),弹性体合金(TPE-v),热塑性聚氨酯(TPU),热塑性共聚酯,热塑性聚酰胺(COP),聚(乳酸-共-乙醇酸)(PGLA),聚丙交酯(PLA),丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS),聚醚醚酮(PEEK),聚苯乙烯(PS),橡胶。

[0046] 该基底可以是柔性基底。

[0047] 该方法可以包括将至少一部分所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)暴露于激光束,从而将至少一部分所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)转化成3D石墨烯材料。具体而言,在基底包括一种或多种聚合物(例如,由其构成)或该基底是柔性基底的实施方式中,该方法通常包括将至少一部分所述碳源((例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)暴露于激光束,从而将至少一部分所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)转化为3D石墨烯材料。

[0048] 该基底可以基本上是平面的。该基底提供有所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的表面可以基本上是平坦的。该基底可以是薄膜。该基底可以具有大于100μm的厚度。该基底可以具有小于700μm的厚度。

[0049] 在该方法包括将至少一部分该基底暴露于激光束的实施方式中,通常需要更大功率的激光束才能沉积于更厚的基底上。然而,该方法包括将至少一部分所述碳源(例如,包含含碳材料的(即预形成的)薄板)暴露于激光束的实施方式通常能够用于将3D石墨烯材料形成并附着于任何厚度的基底上。

[0050] 在平行于其上提供所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的基底表面的平面中,所述基底的厚度可以基本是均匀的。应该理解的是,该基底的厚度在基本垂

直于其上设置有所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)的基底的表面(即,该基底的第一表面)的方向上进行测量。

[0051] 该基底和碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)通常由一种或多种不同的材料形成,即,该基底和该碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)通常不具有相同的结构和/或组成。

[0052] 该底物可以不是亲石墨烯的基底。该基底其上形成3D石墨烯的表面不是亲石墨烯的基底。通常没有必要在该基底表面上提供所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)之前在该基底的表面上提供(例如,沉积)亲石墨烯层。应该理解的是,亲石墨烯的基底、表面或层是具有一旦将所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)暴露于激光束时促进在其上形成石墨烯材料(例如,2D石墨烯和/或3D石墨烯材料)的特殊物理和/或化学性质的基底、表面或层。该方法通常不需要使用催化剂促进3D石墨烯材料的形成。

[0053] 应该理解的是,该3D石墨烯材料是包含至少一些3D石墨烯的材料。该3D石墨烯材料可以主要包括3D石墨烯。该3D石墨烯材料可以是3D石墨烯。还应该理解的是,该术语“3D石墨烯”(也另外称为“多孔石墨烯”或“激光诱导石墨烯”)是指一种石墨烯材料的形式,该石墨烯材料由一张或多张彼此返折以形成3D结构而非平面薄板的2D石墨烯薄板构成。3D石墨烯缺乏在石墨或多层2D石墨烯中发现的平面石墨烯薄板的规则AB堆叠。该3D石墨烯材料通常是多孔的。形成3D石墨烯的单独的折叠的碳薄板可以包括晶格缺陷和/或弯曲的碳-碳键。单独的折叠的碳薄板中的碳原子可以排列(即主要)于六边形晶格上。该碳原子也可以排列形成五边形-七边形对。3D石墨烯中的原子间键通常形成于主要是 sp^2 杂化的碳轨道之间。

[0054] 该3D石墨烯材料可以包含(例如,是)官能化的3D石墨烯。该3D石墨烯材料可以包括一种或多种掺杂剂,也就是说所述3D石墨烯材料可以包括(例如,是)掺杂的3D石墨烯。该3D石墨烯材料可以包含一种或多种纳米粒子(例如,金属纳米粒子)。

[0055] 该3D石墨烯材料可以包含原子百分比至少96%的碳。

[0056] 该3D石墨烯材料可以包含原子百分比小于3%的氧。该3D石墨烯材料可以包含原子百分比小于1.2%的氧。如果该方法在真空条件下进行,则所形成的3D石墨烯材料可以包含原子百分比小于0.5%的氧。

[0057] 该3D石墨烯材料可以包含原子百分比小于3%的氮。该3D石墨烯材料可以包含原子百分比小于1.2%的氮。如果该方法在真空条件下进行,则所形成的3D石墨烯材料可以包含原子百分比小于0.5%的氮。

[0058] 该激光束可以具有 $1\mu m$ 至 $100\mu m$ 的束宽度(例如,FWHM(半最大全宽度)。该激光束可以具有约 $50\mu m$ 的束宽(例如,FWHM束宽)。该激光束可以具有基本圆形的横截面(即,在垂直于光束轴线的方向上)。

[0059] 该激光束可以具有0.05W到120W的功率。该激光束可以具有1.2W到24W的功率。该激光束可以具有10W到18W(例如,约14W)的功率,并且该方法包括将至少一部分所述基底暴露于该激光束。该激光束可以具有2W到10W的功率,并且该方法包括将至少一部分所述碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)暴露于该激光束。

[0060] 该方法可以包括在碳源(例如,包含含碳材料的(即,预形成的)薄板)和/或基底上扫描该激光束。该方法可以包括以 $1.7mm/s$ 至 $3550m/s$,或更通常, $35m/s$ 至 $350mm/s$ 的扫描速

率扫描该激光束横过 (across) 该碳源 (例如, (即, 包含含碳材料的 (即, 预形成的) 薄板) 和/或该基底。

[0061] 该激光束可以是脉冲激光束。可替代地, 该激光束可以是连续波激光束。

[0062] 该激光束可以以小于1GHz (即, 周期大于1ns) 的频率 (即, 脉冲重复率 (PRP)) 发生脉冲。该激光束可以以80ms至1ms或更通常1 μ s至50 μ s的脉冲持续时间发生脉冲。该激光束可以以约14 μ s的脉冲持续时间发生脉冲。

[0063] 该方法可以包括在所述碳源 (例如, 包含含碳材料的 (即, 预形成的) 薄板) 和/或所述基底上扫描该激光束, 而使每英寸的脉冲数 (PPI) 为100-10000。

[0064] 该方法可以在大气压下进行。该方法通常不需要加压或真空条件。

[0065] 该方法可以在室温下进行。然而, 应该理解的是, 在暴露至少一部分所述碳源 (例如, 包含含碳材料的 (即, 预形成的) 薄板) 和/或至少一部分该基底于该激光束的步骤期间该碳源 (例如, 包含含碳材料的 (即, 预形成的) 薄板) 和该基底的温度通常会波动。实际上, 本发明人已经发现, 该碳源 (例如, 包含含碳材料的 (即, 预形成的) 薄板) 应该局部达到500 $^{\circ}$ C至2000 $^{\circ}$ C, 或更通常800 $^{\circ}$ C至1030 $^{\circ}$ C, 才能发生向3D石墨烯材料的转化。然而, 除了通过暴露于激光束之外, 该方法通常不需要加热基底和/或碳源 (例如, 包含含碳材料的 (即, 预形成的) 薄板)。

[0066] 该方法可以包括从所述基底的表面上去除一个或多个部分的尚未转化为3D石墨烯材料 (即, 所述碳源的未转化部分) 的所述碳源 (例如, 包含含碳材料的 (即, 预形成的) 薄板)。该未转化部分通常是所述碳源 (例如, 包含含碳材料的 (即, 预形成的) 薄板) 尚未 (即直接) 暴露于激光束 (即, 激光束未对准的部分或碳源 (例如, 包含含碳材料的 (即, 预形成的) 薄板) 不直接与该基底已经 (即, 直接) 暴露于激光束的部分相邻的部分) 的部分。当去除未转化的部分时, 该3D石墨烯材料通常保持附着于该基底的表面上。

[0067] 该方法可以包括将一种或多种掺杂剂引入形成于该基底上的3D石墨烯材料中, 从而形成掺杂的3D石墨烯材料。该一种或多种掺杂剂可以包含硼和/或氮。该一种或多种掺杂剂可以使用离子注入 (如等离子体浸没离子注入)、等离子体掺杂和/或等离子体激活方法引入该3D石墨烯材料。

[0068] 流体 (例如, 高粘度流体) 可以在暴露于激光束之前提供于该碳源和该基底之间。

[0069] 该流体可以可选地是粘度为1至250,000cPs, 或10至100,000cPs, 或50至10,000cPs, 或50至1,000cPs, 或100至750cPs, 或200至600cPs, 或300至500cPs, 或370至430cPs的液体。该粘度可以可选地使用标准文本方法 (standard text method) ASTM D7945-16在25 $^{\circ}$ C下进行测量。

[0070] 该 (例如, 高粘度) 流体可以是表面活性剂, 例如, 聚山梨酸酯, 例如, 聚山梨酸酯20, 聚山梨酸酯80, 吐温20, 吐温80或十二烷基硫酸钠, 月桂基二甲基氧化胺, 聚乙氧基化醇, 聚氧乙烯山梨聚糖, 辛苯聚醇 (octoxynol) (例如, Triton X100TM) 或聚乙二醇 (Polyoxyl) 10月桂基醚。

[0071] 不希望受到理论的束缚, 在碳源和基底之间存在流体 (例如, 高粘度流体), 可以增强该石墨烯的形成和附着于基底, 因为这有助于晶粒聚结成更大的组件和/或更厚的层。它可以防止石墨烯薄片从碳源 (例如, 聚酰亚胺) 的表面脱落。

[0072] 该基底可以包括一种或多种金属 (例如, 由其构成)。在这种情况下, 金属碳化物可

以形成于界面上,并且可以充当附着层。例如,这种金属可以是或可以包括铝、铜或金或其他金属。该基底可以包括所述金属的氧化物、氮化物或砷化物(例如,由其构成)

[0073] 本发明的第二方面提供了本发明的第一方面的方法在制作一个或多个器件组件方面的用途。该一个或多个器件组件可以是一个或多个电子器件组件(即,用于电子器件中的组件)。该一个或多个器件组件可以是一个或多个集成电路组件。例如,该一个或多个器件组件可以是一个或多个晶体管、电极或电容器。该一个或多个器件组件可以是一个或多个传感器组件(即,用于传感器的组件)。该一个或多个器件组件可以是一个或多个压电器件组件。该一个或多个器件组件可以是一个或多个能量存储组件。例如,该一个或多个器件组件可以是一个或多个电池组件(例如电池)、燃料电池组件(例如,燃料电池)、生物燃料电池组件(例如,生物燃料电池)、电容器或超级电容器。

[0074] 本发明的第三方面提供一种包括附着于基底上的3D石墨烯材料的系统,该3D石墨烯材料已经通过根据本发明的第一方面的方法形成。

[0075] 本发明的第四方面提供了一种通过根据本发明的第二方面的方法制成和/或引入根据本发明的第三方面的系统的器件组件(例如,电子器件组件,集成电路组件,传感器组件,压电器件组件和/或能量存储组件)。

[0076] 本发明的第五方面提供了一种包含原子百分比小于3%的氧的3D石墨烯材料。该3D石墨烯材料可以包含原子百分比小于1.5%的氧。该3D石墨烯材料可以包含原子百分比小于1.2%的氧。该3D石墨烯材料可以提供(例如,附着)于基底上。

[0077] 本发明的第六方面提供了一种包含原子百分比小于3%的氮的3D石墨烯材料。该3D石墨烯材料可以包含原子百分比小于2.8%的氮。该3D石墨烯材料可以包含原子百分比小于1.5%的氮。该3D石墨烯材料可以提供(例如,附着)于基底上。

[0078] 本发明的第七方面提供了一种形成(即,直接)附着于基底表面上的石墨烯材料的方法。该方法包括:在基底的表面上提供碳源,该碳源包括含碳材料;和将至少一部分所述碳源和/或至少一部分所述基底暴露于激光束,从而将所述至少一部分碳源转化为(即,直接)附着于该基底表面上的石墨烯材料。将至少一部分所述碳源转化为附着于所述基底表面上的石墨烯材料的步骤通常包括同时(即,同一时刻)将碳从碳源转移到基底表面上,形成石墨烯材料,并将该石墨烯材料附着于该基底的表面上。该碳源通常是包含含碳材料的(即,预形成的)薄板。因此,将至少一部分碳源转化为附着于基底表面上的石墨烯材料的步骤通常包括同时(即,同一时刻)将碳从(即,预形成的)薄板转移到该基底的表面上,形成所述石墨烯材料,和将该石墨烯材料附着于该基底的表面上。

[0079] 该石墨烯材料可以包括(例如,是)2D石墨烯。该石墨烯材料可以包括(例如,是)3D石墨烯。该石墨烯材料可以包括(例如,是)官能化的石墨烯。该石墨烯材料可以包含一种或多种掺杂剂。该石墨烯材料可以包含一种或多种纳米粒子(例如,金属纳米粒子)。该石墨烯材料可以包含原子百分比至少96%的碳。该石墨烯材料可以包含原子百分比小于3%,或小于1.2%,或小于0.5%的氧。该石墨烯材料可以包含原子百分比小于3%,或小于1.2%,或小于0.5%的氮。

[0080] 本发明任何一方面的可选和优选特征可以是本发明任何其他方面的特征。

附图说明

[0081] 现在将参考以下附图举例说明本发明的示例性实施方式,其中:

[0082] 图1显示了在激光处理之前,位于CO₂脉冲激光雕刻系统(CO₂ pulsed laser engraving system)下方的与硅基底接触的聚酰亚胺膜;

[0083] 图2显示了在激光处理期间图1的聚酰亚胺膜和硅基底;

[0084] 图3显示了激光处理后图1的聚酰亚胺膜和硅基底;

[0085] 图4显示了在激光处理之后去除聚酰亚胺膜之后图1的硅基底;

[0086] 图5示显示了使用图1至图4所示的方法对沉积于硅基底上的3D石墨烯测得的拉曼光谱;

[0087] 图6显示了使用图1至图4所示的方法沉积于硅基底上的3D石墨烯的X射线光电子能谱;

[0088] 图7显示了在激光处理之前,位于CO₂脉冲激光雕刻系统下方的与聚苯乙烯基底接触的聚酰亚胺膜;

[0089] 图8显示了在激光处理期间的图7的聚酰亚胺膜和聚苯乙烯基底;

[0090] 图9显示了在激光处理之后的图7的聚酰亚胺膜和聚苯乙烯基底;

[0091] 图10显示了在激光处理之后去除聚酰亚胺膜之后的图7的聚苯乙烯基底;

[0092] 图11显示了使用图7至图10中所示的方法测量的沉积于聚苯乙烯基底上的3D石墨烯的拉曼光谱;和

[0093] 图12显示了沉积于聚酰亚胺基底上的3D石墨烯膜的AFM图像。

具体实施方式

[0094] 第一示例性实施方式

[0095] 通过如图1到图4所示和下面列出的所述方法将3D石墨烯沉积并附着于硅基底上。将600μm厚的硅基底1直接放置于120μm厚的聚酰亚胺膜的顶部,如图1中所示。

[0096] 如图2所示,使用CO₂红外脉冲激光雕刻和切割系统(Trotec Speedy400flexx)3将激光束4对准于背离聚酰亚胺薄膜的基底表面上。该激光系统经过调节而发射波长为10.6μm,光束尺寸50μm,脉冲持续时间14μs,功率14.14W的激光。该激光束以284mm/s的扫描速率扫描整个基底表面。该过程在室温和大气压下进行。

[0097] 正如图2中所示,该聚酰亚胺膜紧邻基底的所述激光束对准的区域的部分5被转化为3D石墨烯。不受理论的束缚,本发明人相信,由激光产生的热量(和/或光)穿过基底(图2中的虚线6所示)传输至基底和聚酰亚胺膜之间的界面7,而使所述聚酰亚胺膜的温度局部升高到800℃至1030℃,在该温度下所述聚酰亚胺膜转化为3D石墨烯。

[0098] 该聚酰亚胺膜在界面7处转化为3D石墨烯。所形成的3D石墨烯没有延伸穿过所述聚酰亚胺膜的整个厚度。

[0099] 将该激光束关掉(图3),并从基底上去除聚酰亚胺膜的未转化部分(图4)。本发明人发现,当去除聚酰亚胺膜的未转化部分时,由聚酰亚胺膜形成的3D石墨烯的部分5A保持附着于基底上。该3D石墨烯的其余部分5B保持附着于聚酰亚胺膜上。

[0100] 在进一步检查中,本发明人发现,在基底与3D石墨烯之间的界面上的硅基底的结构已经被修改。有迹象表明,在硅基底和3D石墨烯之间的界面上已经形成了一层据信是碳

化硅(SiC)或碳氧化硅(SiO_xC_y)的薄层,将该3D石墨烯结合于该硅基底上。

[0101] 使用拉曼光谱和X射线光电子能谱(XPS)对沉积于该硅基底上的3D石墨烯进行了表征。

[0102] 图5所示的拉曼光谱具有3D石墨烯的三个主要峰特征。具体而言,在 1344cm^{-1} 处的D峰是晶格缺陷和弯曲的 sp^2 碳-碳键存在的特征,而在 1577cm^{-1} 处的G峰是 sp^2 碳杂化的特征,并存在扭曲的六倍碳环或其他级别的碳环,并且 sp^3 碳杂化的上限为5%。在 2685cm^{-1} 处的2D峰是3D石墨烯中第二级跃迁(second order transition)的特征,并且此处不存在双峰结构表明不存在多层2D石墨烯或石墨中将会发现的平面AB堆叠。将该2D峰与以 2685cm^{-1} 为中心的单个Lorentzian峰(半峰全宽为 67cm^{-1})进行拟合表明,在所形成的3D石墨烯中仅存在一层或数层类石墨烯层。所述D/G峰比率(0.4)的分析表明平均晶粒尺寸(即,3D石墨烯微晶尺寸)为 43.6nm 。

[0103] 图6所示的XPS谱在 284.5eV 处有一个主峰,这表明存在 sp^2 碳-碳键。与碳-氮单键和双键以及碳-氧单键和双键相关的峰很小。该XPS分析表明存在的原子中96%是碳原子,而存在的原子中只有2.8%是氮原子,并且存在的原子中只有1.2%是氧原子。

[0104] 据发现,通过该方法形成的3D石墨烯的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。该3D石墨烯据发现是多孔的,而平均孔径为 4nm 至 10nm 。

[0105] 根据本发明的该第一示例性实施方式的方法也已经用于在二氧化硅晶片(由硅晶片的顶部上的 300nm 厚的二氧化硅层构成)上形成3D石墨烯,具有相似的结果。

[0106] 使用根据本第一示例性实施方式的方法沉积的3D石墨烯材料已经使用包括等离子体掺杂的本领域已知的标准掺杂方法掺杂了硼和氮。

[0107] 第二示例性实施方式

[0108] 通过如图7至图10所示和以下所述的方法将3D石墨烯沉积并附着于聚苯乙烯基底上。如图7中所示,将 $25\mu\text{m}$ 厚的聚酰亚胺膜8直接放置于 $600\mu\text{m}$ 厚的聚苯乙烯基底9顶部上。

[0109] 如图8中所示,使用 CO_2 红外脉冲激光雕刻和切割系统(Trotec Speedy400flexx)10将激光束11对准聚酰亚胺膜8背离基底9的表面。该激光系统经过调节而发出波长 $10.6\mu\text{m}$ 、光束尺寸 $50\mu\text{m}$ 、脉冲持续时间 $14\mu\text{s}$ 、功率 6W 的激光。该激光束以 87.5mm/s 的扫描速率扫描整个基底表面。该过程在室温和大气压下进行。

[0110] 如图8中所示,聚酰亚胺膜的激光束对准的部分12转化为3D石墨烯。该聚酰亚胺膜的整个厚度都转化为3D石墨烯。

[0111] 将该激光束关掉(图9),并从基底上去除聚酰亚胺膜的未转化部分(图10)。本发明人发现,当除去聚酰亚胺膜的未转化部分时,由聚酰亚胺膜形成的3D石墨烯保持附着于该基底上。在进一步检查中,本发明人发现,聚苯乙烯基底在该基底和3D石墨烯之间的界面上的结构已被改变。有迹象表明,该界面上的聚苯乙烯基底薄层已经熔化并重新固化,将该3D石墨烯结合至该基底上。

[0112] 使用拉曼光谱法表征了沉积于聚苯乙烯基底上的3D石墨烯。

[0113] 图5中所示的拉曼光谱具有3D石墨烯的三个主要峰特征。具体而言,在 1340cm^{-1} 处的D峰是存在晶格缺陷和弯曲的 sp^2 碳-碳键的特征,而在 1577cm^{-1} 处的G峰是 sp^2 碳杂化的特征,并且存在扭曲的六倍碳环或其他级别的碳环,并且 sp^3 碳杂化的上限为5%。在 2680cm^{-1} 处的2D峰是3D石墨烯中第二级跃迁的特征,并且此处不存在双峰结构表明不存在将会在多

层2D石墨烯或石墨中将会发现的平面AB堆叠。将该2D峰与以 2680cm^{-1} 为中心的单个 Lorentzian峰(半峰全宽 61cm^{-1})拟合表明,在所形成的3D石墨烯中仅存在一层或数层类石墨烯层。D/G峰比率(0.8)的分析表明,平均晶粒尺寸(即,3D石墨烯微晶尺寸)为23.5nm。

[0114] 据发现,通过该方法形成的3D石墨烯层的厚度为 $20\mu\text{m}$ 至 $45\mu\text{m}$ 。该3D石墨烯通过电流阻抗测量测定的电导率为 10S/cm 至 100S/cm 。据发现,该3D石墨烯是多孔的,平均孔径为4nm至10nm。

[0115] 根据本发明的第二示例性实施方式的方法也已经用于在由(1)环烯烃共聚物(COC)的薄膜和(2)聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)薄膜构成的基底上形成3D石墨烯,具有相似的结果。

[0116] 图12是原子力显微镜(AFM)图像,其提供了能够通过此方法沉积的精细3D石墨烯结构的示例。

[0117] 使用根据本第一示例性实施方式的方法沉积的3D石墨烯材料已经使用包括等离子体掺杂的本领域已知的标准掺杂方法掺杂了硼和氮。

[0118] 进一步的变化和修改可以在本文公开的本发明范围内做出。

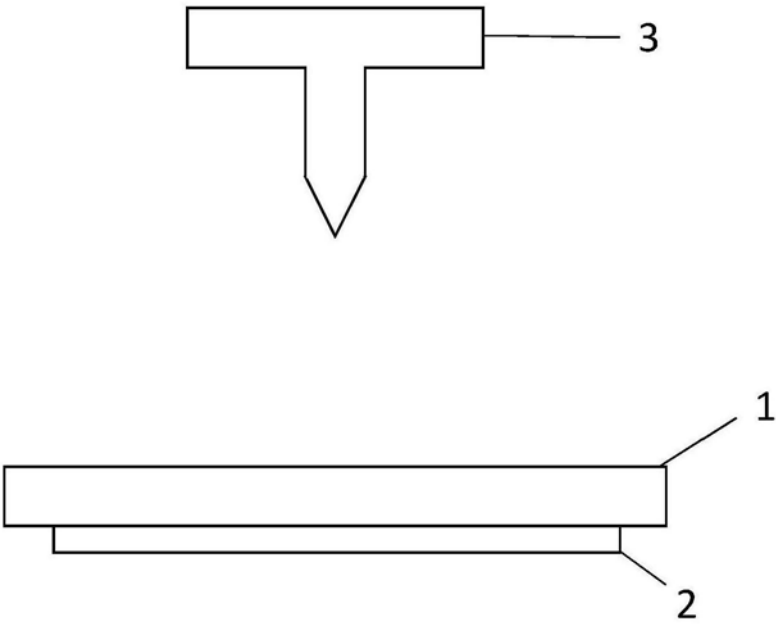


图1

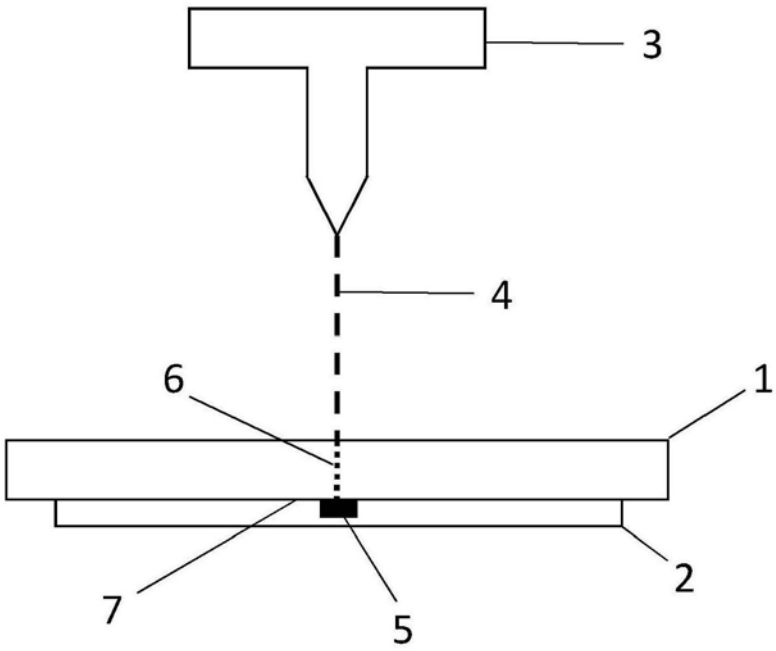


图2

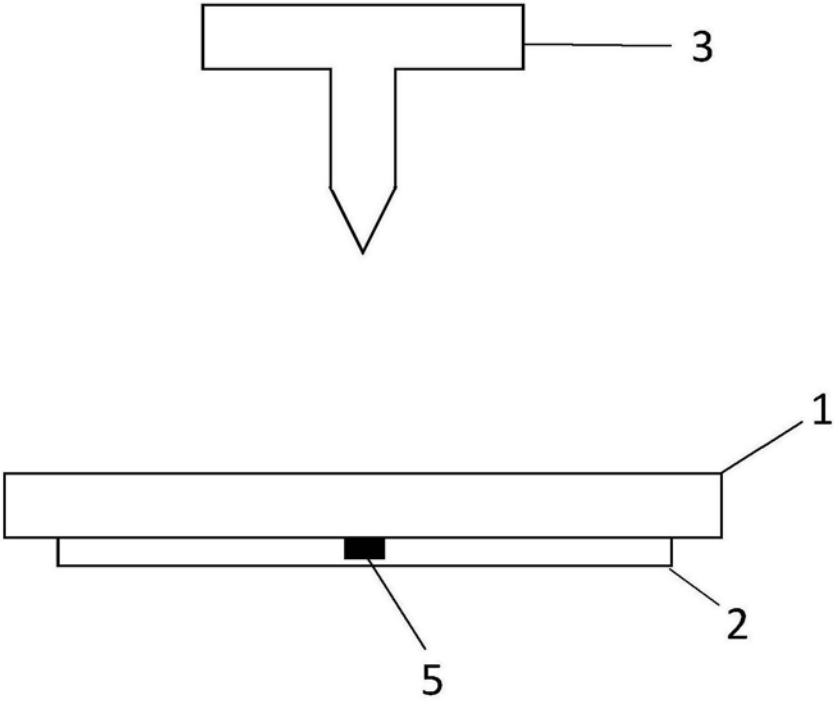


图3

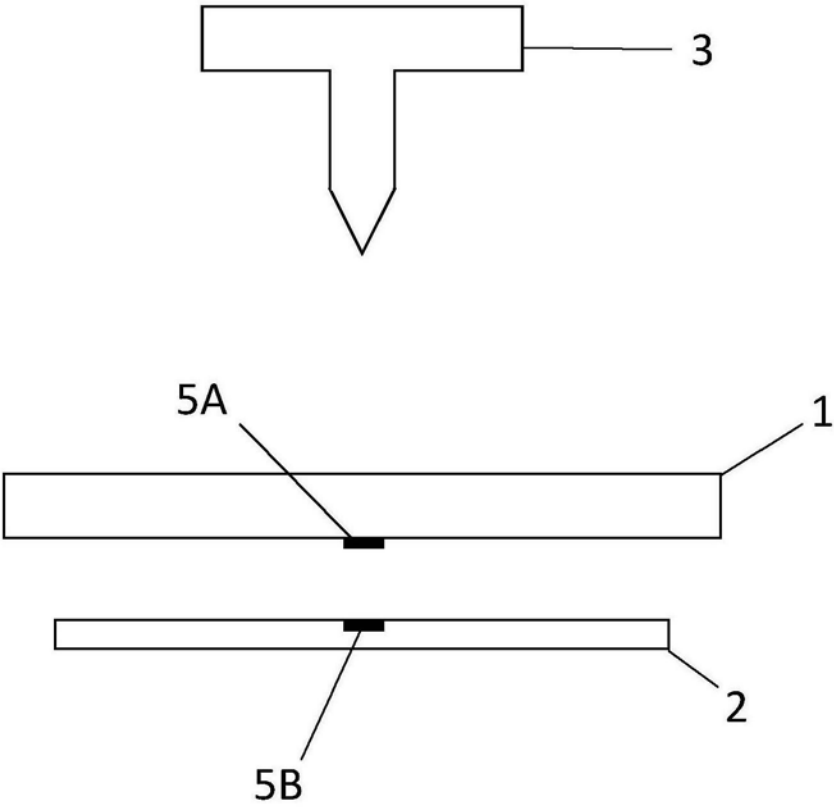


图4

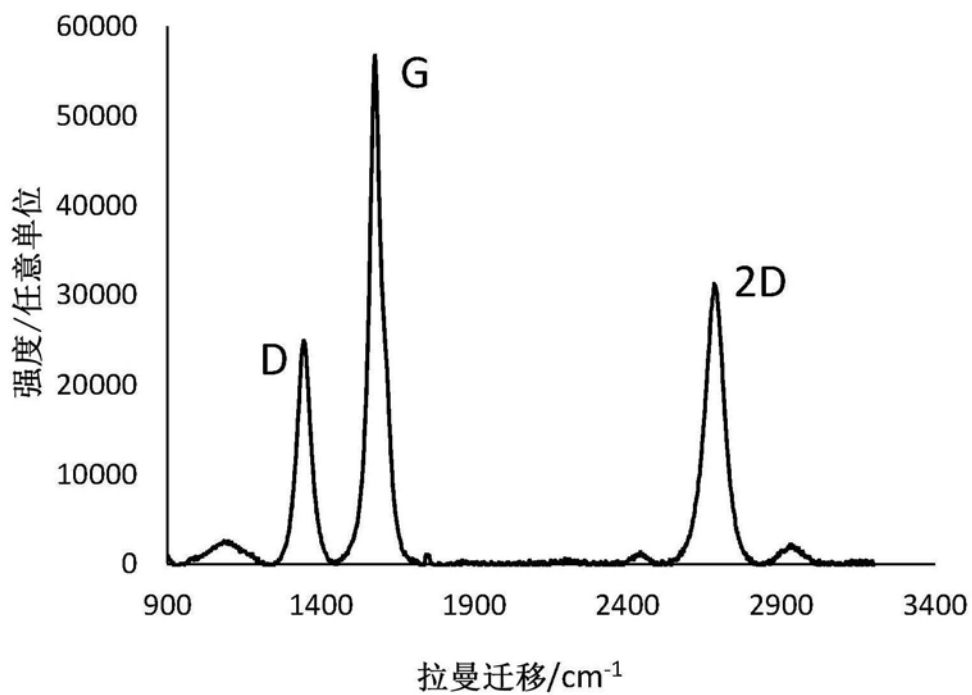


图5

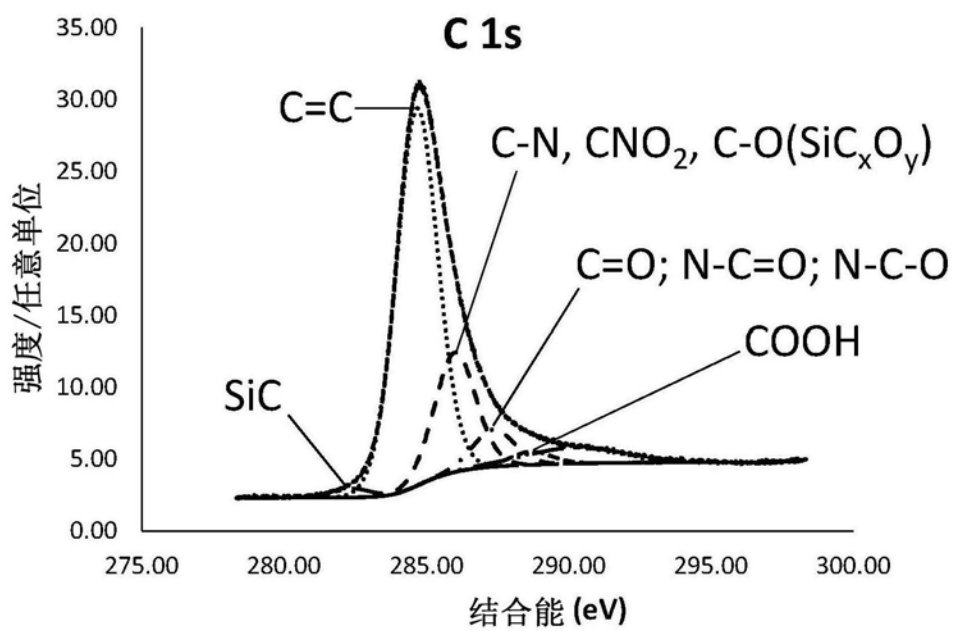


图6

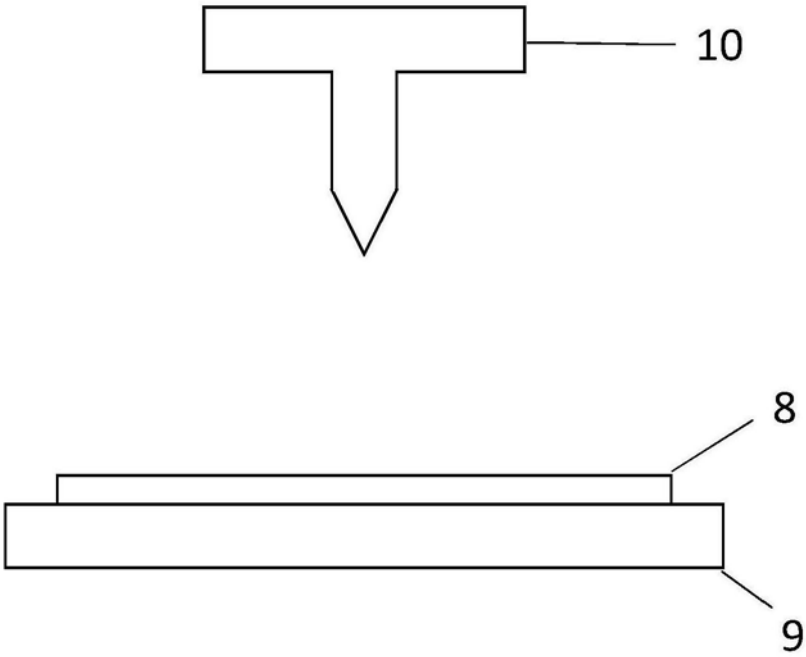


图7

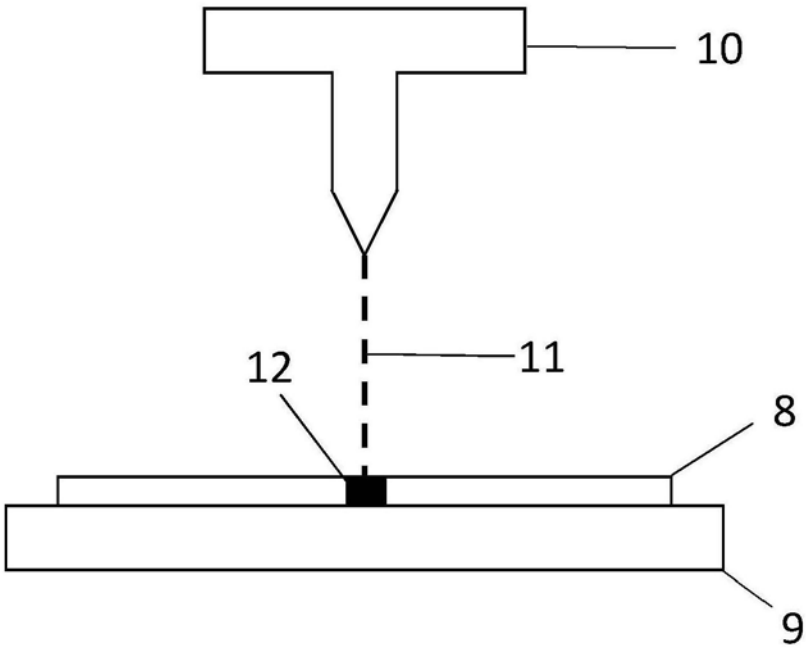


图8

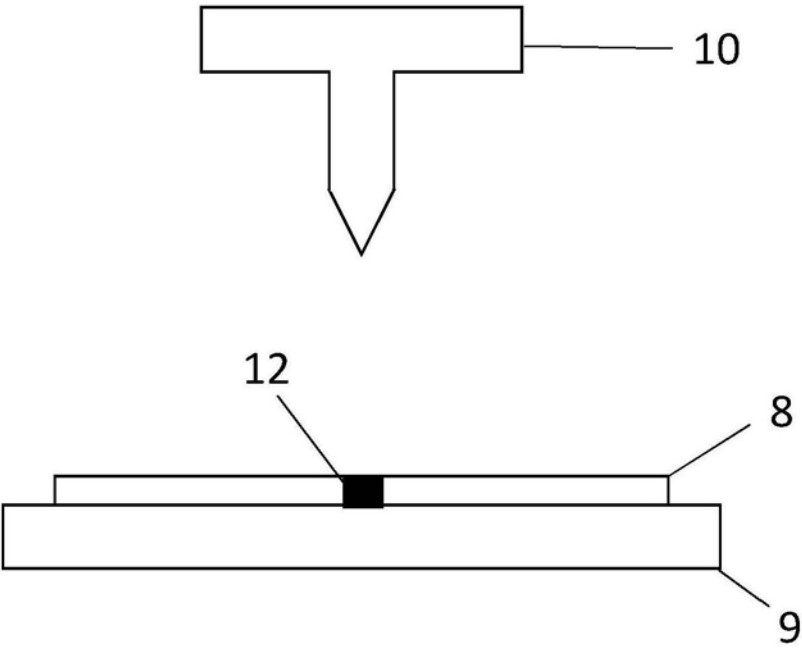


图9

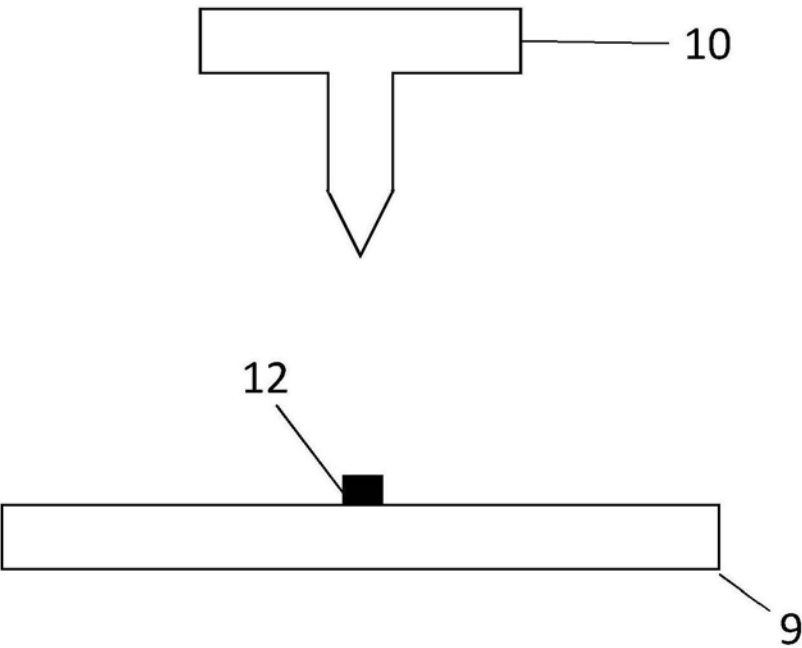


图10

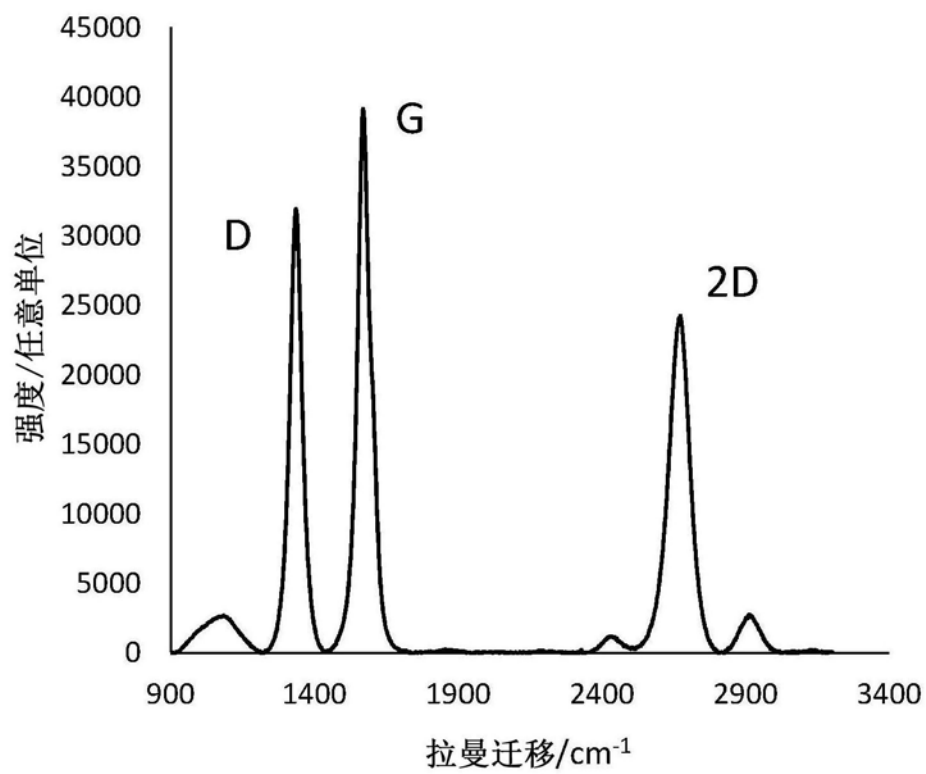


图11

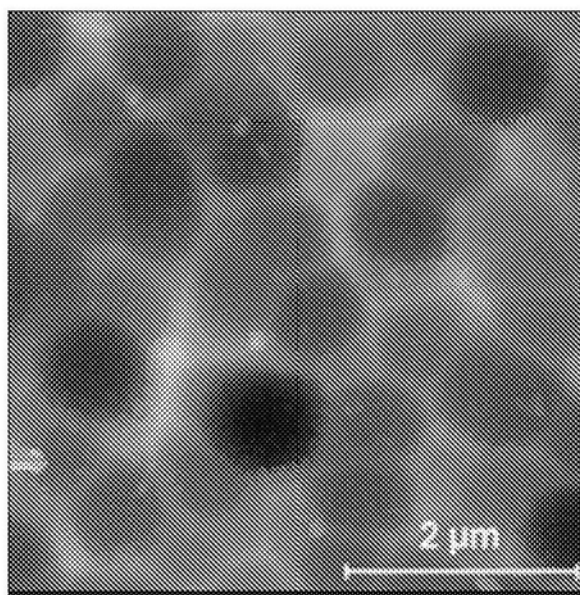


图12