

文章编号:1007-2780(2013)02-0166-07

石墨烯柔性透明导电薄膜的制备

史永胜,刘丹妮,曹中林,马猛飞,杨巍巍

(陕西科技大学 电气与信息工程学院,陕西 西安 710021, E-mail: shiys@sust.edu.cn)

摘 要: 采用液相剥离法,以石墨粉末为原料,在有机溶剂中直接超声剥离,通过高速离心后得到质量较高的石墨烯分散液。利用喷涂法,在柔性基底(PET)上制备石墨烯透明导电薄膜。借助 SEM、四探针等表征方法,研究不同有机溶剂和不同基底处理对薄膜表面形貌和光电性能的影响。结果表明:使用 DMF 作为分散剂制备的石墨烯没有引入其他官能团,结构缺陷少;在基底上做一层银金属栅网,可以有效降低薄膜的方块电阻,在透过率($\lambda=550\text{ nm}$)为 81% 时,方块电阻降低为 $172\text{ }\Omega/\square$,这种新型石墨烯/银金属栅网柔性透明导电薄膜有望取代市场主流 ITO 薄膜。

关 键 词: 石墨烯; 液相剥离; 柔性基底; 银金属栅网

中图分类号: TB383; O484 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20132802.0166

Preparation of Graphene Flexible Transparent Conductive Films

SHI Yong-sheng, LIU Dan-ni, CAO Zhong-lin, MA Meng-fei, YANG Wei-wei

(College of Electrical and Information Engineering, Shanxi University of Science and Technology,
Xi'an 710021, China, E-mail: shiys@sust.edu.cn)

Abstract: Graphite powder as the raw material was directly sonicated in organic solvents by the liquid-phase exfoliation method, to produce high quality graphene dispersion through a high-speed centrifugation. The spray-coating method was used to prepare transparent and conductive graphene films based on flexible substrates (PET). The influence of different organic solvents and substrate treatments on the surface morphology and photoelectric properties of graphene films was studied by SEM and four-point probe tester characterization methods. The results show that graphene films are less structural defects and don't introduce other functional groups by using DMF as the dispersant. The substrate processed with silver metal grid can effectively reduce sheet resistance of the film, and the sheet resistance is reduced to $172\text{ }\Omega/\square$ when the transmittance is 81% ($\lambda=550\text{ nm}$). This new structure of graphene/silver metal grid flexible transparent conductive film is expected to replace the market mainstream ITO film.

Key words: graphene; liquid-phase exfoliation; flexible substrate; silver metal grid

1 引 言

透明导电薄膜被广泛应用于平板显示器,太

阳能电池、光发射器件、光通信设备、固态照明等^[1-3]光电领域。近年来在柔性衬底上制备透明导电薄膜具有可折叠、重量轻、不易碎、便于运输、

易于大面积生产及设备投资少等优点,可广泛应用于光电领域^[4-5],成为近年来透明导电薄膜研究的新方向。目前工业广泛应用的透明导电薄膜是氧化铟锡(ITO),因其金属资源含量不丰富且铟有毒,ITO 电极易碎、化学性质不稳定,不耐酸碱、红外光透过率低、价格昂贵,尤其是在新兴柔性电子器件中的大面积应用受到限制^[6-7],而石墨烯具有在室温下的电子迁移率高,导电性能优异,在可见光和近红外光(380~1 300 nm)范围内的透过率高,优良的导热性能,稳定的化学性能,出色的机械柔韧性能,制造成本低廉等优点^[8-11]。沉积在柔性基底(PET)上的石墨烯薄膜,不仅可以替代传统的导电薄膜 ITO,还有传统的 ITO 所没有的柔性性能,其应用领域将十分广泛。

石墨烯的主要制备方法有:机械剥离法^[12]、外延生长法^[13]、电弧法^[14]、氧化还原法^[15-17]、化学气相沉淀法(CVD)^[18-20]等。这些方法制备的石墨烯效率较低,条件苛刻(高温、高真空、高电压、大电流、氢气气氛),设备昂贵、工艺过程复杂、难于控制,在制备过程中会引入氧、氢基团,这样石墨烯的结构和某些特性将遭到破坏。

本实验采用液相剥离^[21-22]法,以石墨粉末为原料,分别在有机溶剂 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)和胆酸钠溶液中直接超声剥离,通过高速离心后得到质量较高的石墨烯分散液,其具有操作简单、原材料便宜等优点,且制备过程中没有引入其他官能团,从而得到的薄膜样品结构缺陷少,质量高。使用喷涂法^[23]制备不同处理的柔性基底 PET 的石墨烯透明导电薄膜,从液相法和石墨烯/银金属栅网复合结构薄膜的角度来改善石墨烯柔性薄膜的光电性能。

表 2 石墨烯/胆酸钠分散液正交方案

Table 2 Graphene / sodium cholate dispersion orthogonal scheme

实验组	(石墨/胆酸钠溶液)浓度/(mg·mL ⁻¹)	胆酸钠溶液配比/%	超声时间/h	超声功率/W
1	0.2	0.50	3	250
2	0.2	1.25	6	350
3	0.2	2.00	9	450
4	2.6	0.50	6	350
5	2.6	1.25	9	450
6	2.6	2.00	3	250
7	5.0	0.50	9	450
8	5.0	1.25	3	250
9	5.0	2.00	6	350

2 实 验

2.1 石墨烯分散液的制备

本实验采用正交法设计实验方案,根据实验制定的表 1 和表 2,给各实验组的烧杯进行编号。采用 30 目鳞片的石墨粉为原料,胆酸钠溶液为牛胆酸钠粉末和水以一定的比例配置,按照正交表里的各组溶液浓度,把配成的各组溶液充分搅匀后,放入到 KH-500DB 型超声波清洗器中超声处理,转速为 10 000 r/min,按照正交表规定的超声时间定时取出相应的烧杯。超声完成后,取出试管静置 24 h 备用。为了将水浴温度控制在 50 ℃ 以下,超声过程中,每隔 2 h 取出烧杯,给超声清洗机换一次水,保持液位与原液位相同,将试管内混合物再次充分摇匀后放入水浴中继续超声。

用洁净的滴管从静置的石墨烯混合液中吸取上层液体,滴加到 30 mL 的离心管中。将离心管放入 TG16-WS 型离心机中,在 10 000 r/min 转

表 1 石墨烯/DMF 分散液正交方案

Table 1 Graphene/DMF dispersion orthogonal scheme

实验组	(石墨烯/DMF 溶液)浓度/(mg·mL ⁻¹)	超声时间/h	超声功率/W
1	0.02	6	250
2	0.02	9	350
3	0.02	12	450
4	0.09	6	350
5	0.09	9	450
6	0.09	12	250
7	0.16	6	450
8	0.16	9	250
9	0.16	12	350

速下离心 60 min。对离心得到的分散液在 7 000 r/min 转速下再次离心 30 min,最后用洁净的滴管取离心管上层 3/5 液体,收集清亮透明的深黑色石墨烯分散液于试剂瓶中备用。图 1 为试验中得到的一组高速离心后离心管的下层(左)和离心管上层(右)的石墨烯分散液图片。



图 1 高速离心后不同层的石墨烯分散液图片
Fig.1 Picture of different layers of graphene dispersion after a high-speed centrifugation

根据表 1 实验得到石墨烯/DMF 分散液的大致浓度范围在 0.09~0.16 mg/mL 时石墨烯分散液最好,然后在此基础上细化石墨烯分散液的浓度,再做 9 组超声溶液,得到最佳的 DMF 分散液浓度为 0.14 mg/mL,超声时间最佳为 9 h。根据表 2 实验得到胆酸钠分散液浓度为 5 mg/mL,胆酸钠溶液的配比为 0.5%(质量分数),超声时间为 9 h 时得到的石墨烯分散液最好。

2.2 石墨烯薄膜的制备

将石墨烯/有机溶剂分散液稀释后进行真空抽滤,然后采用喷涂的方法转移到 PET 基底上。利用喷射涂覆法的均匀性,使溶液完全摊开,之后在常温下风干即得到石墨烯薄膜。在 PET 上做银金属栅网,采用光刻技术,做 300 μm×300 μm 的网格,栅格线宽为 10 μm,图 2 为其制作的示意图。

通过 TU-1901/1900 型紫外可见分光光度计、RST4 型四探针电阻测试仪,分别测量石墨烯

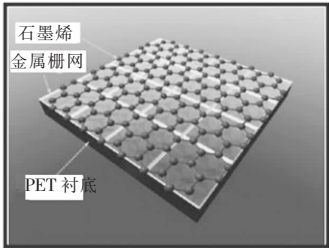


图 2 石墨烯/银金属栅网混合透明导电薄膜
Fig.2 Graphene/silver metal grid hybrid transparent and conductive films

薄膜的透光率和方块电阻。

3 结果与讨论

3.1 石墨烯分散液的紫外光谱分析

对用 DMF 和胆酸钠溶液作为溶剂的分散液样品,在超声处理过程中是否导致石墨烯的明显氧化,将石墨烯/DMF 分散液稀释后进行真空抽滤,待样品晾干后用透明导电胶粘附少量样品,使用 SP-752 型紫外光谱仪进行测试。

图 3 为石墨烯/DMF 分散液的紫外光谱图,从图中可以看出在整个扫描光谱区内石墨烯没有任何吸收峰,而紫外光谱吸收峰主要是对单键双键相互交替的化合物敏感,石墨烯是单层的 C=C,则对 C=C 没有吸收,所以从图 3 中可以看出 DMF 作为溶剂的石墨烯分散液没有引入其他化学键,即没有引入氧原子,石墨烯没有被氧化。

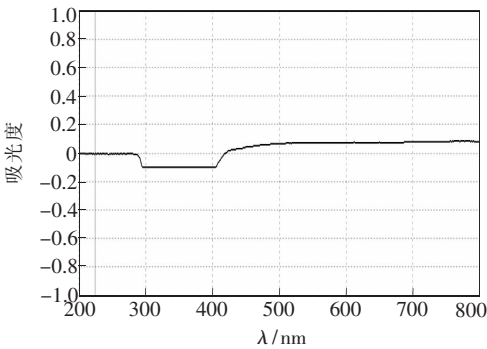


图 3 DMF 作为溶剂的石墨烯分散液的紫外光谱图
Fig.3 UV spectrum of graphene/ DMF dispersions

图 4 为石墨烯/胆酸钠分散液紫外光谱图,从图中可以看出,在波长为 280 nm 左右处有一个小的吸收峰,经分析此吸收峰是氢键混入的结果,因为胆酸钠溶液是牛胆酸钠粉末和水以一定的比

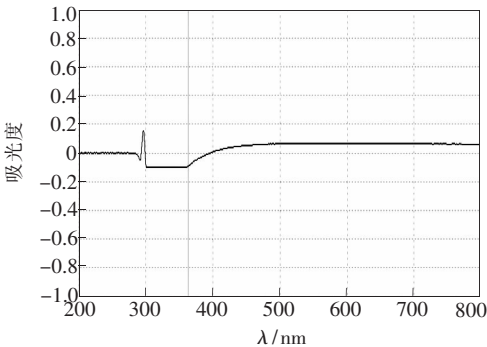


图 4 胆酸钠溶液作为溶剂的石墨烯分散液紫外光谱图
Fig.4 UV spectrum of graphene/ sodium cholate dispersion

例配置而成,而在超声过程中可能使水分子的化学键断裂从而引入氢键形成小的吸收峰。

石墨烯作为透明导电膜在应用时,由于引入其他官能团会减弱其导电性能,而胆酸钠溶剂在超声中引入其他基团,所以在后边的实验中采用以 DMF 作为溶剂的石墨烯分散液作为透明导电膜的原料。

3.2 石墨烯分散液的宏观结果分析

当一束光线透过胶体,从入射光的垂直方向可以观察到胶体里出现的一条光亮的“通路”,这种现象叫丁达尔现象,也叫丁达尔效应(Tyndall effect)。当可见光透过胶体时会产生明显的散射作用,而对于真溶液,虽然其分子或离子更小,但因散射光的强度随散射粒子体积的减小而明显减弱,因此,真溶液对光的散射作用很微弱。此外,散射光的强度还随分散体系中粒子浓度增大而增强所以胶体有丁达尔现象,而溶液几乎没有,可以采用丁达尔现象来区分胶体和溶液。

图 5(a)为 DMF 溶液的丁达尔效应,图 5(b)为 DMF 作为溶剂的石墨烯分散液的丁达尔效应,从图中可以看出,图 5(a)没有通路,而图 5(b)有光通路形成。石墨烯分散液属于悬浊液具有丁达尔效应,通过图 5 在宏观上证明了胶体状石墨烯分散液的存在。

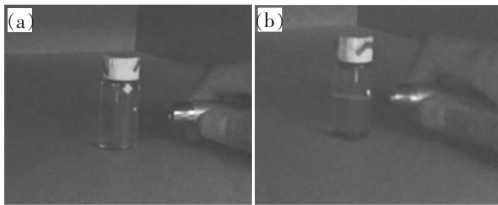


图 5 (a) DMF 溶液的丁达尔效应,(b) DMF 作为溶剂的石墨烯分散液的丁达尔效应。
Fig. 5 (a) Tyndall effect of DMF solution, (b) Tyndall effect of graphene/ DMF dispersion.

3.3 石墨烯分散液的 SEM 表面形貌分析

将石墨烯/胆酸钠溶液和石墨烯/DMF 分散液稀释后进行真空抽滤,待样品晾干后用透明导电胶粘附少量样品进行 SEM 表面形貌测试分析。

图 6(a)为 10 μm 下的胆酸钠溶液作为溶剂的石墨烯薄膜的 SEM 扫描图片,可以看出样品分块较杂乱,有明显的断裂,最大块状物近 0.02 mm 厚,说明石墨没有充分剥开。同时又可看到

上边散乱的薄片状样品,且成卷状未断裂说明还是有石墨烯生成的,因为石墨烯是柔性的,而石墨则不会卷起。图 6(b)为 3 μm 下 DMF 作为溶剂的石墨烯薄膜的 SEM 扫描图片,石墨在 DMF 中超声剥离已经分散成片状的,这张图就像课本一样由一页页组成,更能体现出石墨烯的柔韧特性。

图 6(c)为 1 μm 下 DMF 作为溶剂的的石墨烯薄膜的 SEM 扫描图片,可以看到剥开的多层卷曲的石墨烯薄膜,没有断裂,具有很好的柔韧性,并表现出较高的透明度。这是由于石墨烯本身具有较强的柔韧性和较高的透明度,因此真空抽滤的过程中薄膜受到外界力的作用并没有被折断而是发生明显的弯曲。图 6(d)为 DMF 作为溶剂的 500 nm 下的石墨烯薄膜的 SEM 扫描图片,可以看到一片柔性透明的石墨烯边沿处发生了由于外界力的作用而下垂的现象,它几乎呈 90°向下垂着,这可以看出该样品是柔性的,而石墨烯就是柔性的,石墨则不是,若石墨成该角度肯定断裂。同时,从厚度比例来看,图上一小格代表 50 nm 厚,而这片石墨烯的厚度估计近似为一小格的 1/30 左右,即厚度为 1.6 nm 左右,一片石墨烯的厚度为 0.34 nm 厚,从而得出这片样品为 5 层

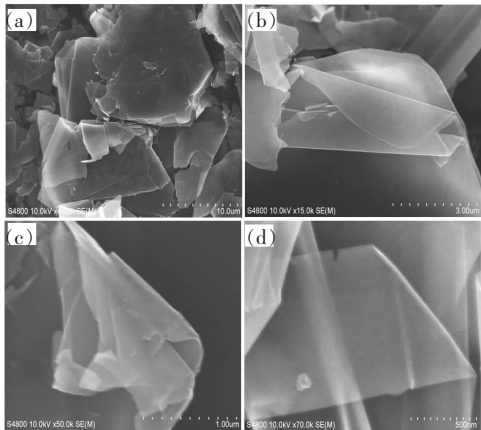


图 6 (a) 胆酸钠作为溶剂的石墨烯薄膜的 SEM 扫描图片,(b) DMF 作为溶剂的 3 μm 下石墨烯薄膜的 SEM 扫描图片,(c) DMF 作为溶剂的 1 μm 下石墨烯薄膜的 SEM 扫描图片,(d) DMF 作为溶剂的 500 nm 下石墨烯薄膜的 SEM 扫描图片。
Fig. 6 (a) SEM image of graphene film for sodium cholate as the solvent, (b) SEM image of graphene film for DMF as the solvent under 3 μm , (c) SEM image of graphene film for DMF as the solvent under 1 μm , (d) SEM image of graphene film for DMF as the solvent under 500 nm.

石墨烯组成。

3.4 基于柔性基底 PET 的石墨烯薄膜光电性能分析

石墨烯具有独特的电子结构,只有一个原子层厚,但它对光仍有吸收率,根据文献[24],单层的理想石墨烯在白光的照射下不透明度为 $\pi\alpha$, $\alpha=e^2/\hbar c=2.3\%$, α 为石墨烯的最佳结构吸光常数,忽略反射率($<0.1\%$),即石墨烯的透光率可以表示为

$$T=1-\pi\alpha \tag{1}$$

对于 N 层石墨烯,其透光率可表示为

$$T=1-N \tag{2}$$

根据朗伯-比尔定律^[25],光通过均匀薄膜时,透射率为:

$$T=e^{\alpha d} \tag{3}$$

其中 d 为薄膜的厚度, α 为薄膜的光吸收系数,

$$\alpha=4\pi k/\lambda \tag{4}$$

k 为薄膜的消光系数, $k=1.3$, λ 为入射光的波长。薄膜的方块电阻可以表示为:

$$R=1/Gd \tag{5}$$

G 为电导率, $G=2.1\times10^6\text{ S/m}$,即可通过等式(4)和(5)推导得到

$$R=\frac{-4\pi k}{G\lambda\ln T} \tag{6}$$

图 7 为实验测试数据和由朗伯-比尔定律计算得出的,PET 作为基底的石墨烯透明导电薄膜在波长 $\lambda=550\text{ nm}$ 处的透光率与方块电阻的关系曲线图。从图中可以看出,在透光率较低时,薄膜方块电阻较小,且与朗伯-比尔定律计算得出的理论值比较接近,这是由于透光率较低时,根据等式(2)石墨烯层数 N 较大,石墨烯堆叠在一起,一

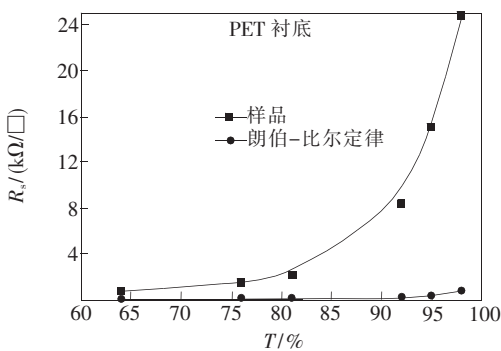


图 7 石墨烯薄膜的方块电阻随透光率变化的曲线
Fig. 7 Sheet resistance dependence of transmittance for graphene films

层薄膜中出现的裂缝被相邻层的薄膜连接在一起,从而薄膜表面平整,方块电阻值很小。另外也可以看出,随着透光率的增大,实验值与理论值相差越来越大,这是由于透光率越大,石墨烯层数 N 越小,在将石墨烯转移到 PET 的过程中,就越容易破坏石墨烯的结构,从而有更多的小断裂形成,导致方块电阻迅猛的增大。

图 8 为实验测试数据和由朗伯-比尔定律计算得出的,PET 基底做银栅网处理的石墨烯透明导电薄膜在波长 $\lambda=550\text{ nm}$ 处的透光率与方块电阻的关系曲线图。从图中可以看出,薄膜方块电阻与朗伯-比尔定律计算得出的理论值比较接近,此时的薄膜方块电阻在整体上比不做基底处理的小了一个数量级,当透光率为 81% 时,方块电阻为 $172\text{ }\Omega/\square$,而不做基底处理的为 $2\text{ }100\text{ }\Omega/\square$ 。图 8 表明在 PET 上做银金属栅网,可以在保证透过率较高的同时大大降低薄膜的方块电阻。这是由于液相法制备的石墨烯薄膜的面积较小,沉积在柔性基底上的石墨烯大多处于分散状态,石墨烯薄膜之间的连接情况很差,采用石墨烯/银金属栅网这种复合结构,一方面加强了石墨烯薄膜之间的导通,同时金属的导电性能也很高,导电金属组成的栅网格提高了石墨烯薄膜的导电性能;另一方面银金属栅网自身的面积小,对石墨烯薄膜的透光率影响很小,这样就保证了薄膜的高透光性能。

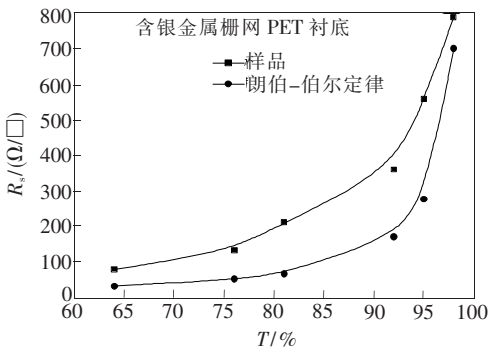


图 8 PET 基底做银金属栅网处理的石墨烯薄膜的方块电阻随透光率变化的曲线
Fig. 8 Sheet resistance dependence of transmittance for graphene films deposited on PET flexible substrate processed with silver metal grid

4 结 论

(1)通过液相剥离法,采用正交法设计实验方

案,得到了制备石墨烯的最佳条件,通过丁达尔现象和 SEM 表面形貌分析,表明成功制备出石墨烯分散液。

(2)通过紫外吸收光谱分析不同溶剂的石墨烯样品得出:采用 DMF 作为溶剂的石墨烯样品在超声过程中没有引入其他官能团,制备的石墨烯结构缺陷少,而胆酸钠溶液作为溶剂的石墨烯

分散液有氢键的引入,存在明显的结构缺陷。

(3)采用石墨烯/银金属栅网这种复合结构,连通了分散的片状石墨烯,增加了电导通效果,可以在保证透过率较高的情况下同时使薄膜方块电阻小了一个数量级。这种新型石墨烯/银金属栅网柔性透明导电薄膜在将来的不断发展中有望取代市场主流 ITO 薄膜。

参 考 文 献:

- [1] Zhao J, Pei S, Ren W, *et al.* Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(9):5245-5252.
- [2] Cao Q, Rogers O J A. Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes for electronics and sensors: a review of fundamental and applied aspects [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(1):29-53.
- [3] 庞渊源. 石墨烯在半导体光电器件的应用[J]. *液晶与显示*, 2011, 26(3):296-300.
- [4] Chongmin L, Jaehui A, Ki B L, *et al.* Graphene-based flexible NO₂ chemical sensors[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(16):5459-5462.
- [5] Helena G, I-Chun C, Sigurd W, *et al.* Mechanics of thin-film transistors and solar cells on flexible substrates [J]. *Solar Energy*, 2006, 80(6):687-693.
- [6] Ju S, Facchetti A, Xuan Y, *et al.* Fabrication of fully transparent nanowire transistors for transparent and flexible electronics [J]. *Nat. Nanotech.*, 2007, 2(6):378-384.
- [7] Sekitani T, Nakajima H, Maeda H, *et al.* Stretchable active -matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors [J]. *Nat. Mater.*, 2009, 8(6):494-499.
- [8] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nat. Mater.*, 2007, 6(3):183-191.
- [9] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5881):1308-1311.
- [10] Lee C, Wei X D, Kysar J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887):385-388.
- [11] Geim A K. Graphene: status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324(5934):1530-1534.
- [12] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(2):666-669.
- [13] Berger C, Song Z, Li X, *et al.* Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene [J]. *Science*, 2006, 312(5777):1191-1196.
- [14] Subrahmanyam K S, Govindaraj A, Rao C N R, *et al.* Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method [J]. *Phys. Chem. C*, 2009, 113(11):4257-4260.
- [15] Schniepp H C, Li J-L, Mcallister M J, *et al.* Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(17):8535-8539.
- [16] Wei Z, Pau S, Brian H, *et al.* Wafer-scale reduced graphene oxide films for nano mechanical devices[J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(10):3441-3445.
- [17] Gao W, Aiemanly L B, Ci L J, *et al.* New insights into the structure and reduction of graphite oxide[J]. *Nat. Chem.*, 2009, 1(5):403-408.
- [18] Bae S, Kim H, Lee Y, *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes [J]. *Nat. Nanotech.*, 2010, 5(8):574-578.
- [19] Aibert D, Velimir R, Zonghoon L, *et al.* Substrate-free gas-phase synthesis of grapheme sheets [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(7):2012-2016.
- [20] Reina A, Jia x T, Ho J, *et al.* Large Area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor

