doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2016.01.003

石墨烯及石墨烯基复合柔性透明电极的研制

贺 钰,蔡华飞

(武汉大学 印刷与包装系,湖北 武汉 430017)

摘 要:采用改进的化学气相沉积法制备了缺陷较少的石墨烯,并以旋涂导电聚合物薄膜为石墨烯中间 基底,进行石墨烯薄膜的转移和柔性透明复合电极的制备。采用激光拉曼光谱、光学显微镜、动静态接触 角仪、原子力显微镜、四探针测试仪和透光率仪等对制备的材料进行表征。分析了甲烷通入方式和石墨烯 转移对石墨烯质量的影响,以及表面活性剂、旋涂转速对电极表面形貌及光学与电学性能的影响。结果表 明:本实验环境下,使用的甲烷流量范围能制备出单层或少层的石墨烯,而先低后高式梯度浓度通入甲烷 有利于减少石墨烯的缺陷,其 $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ 值最小,为0.034。双离子型表面活性剂改善了导电聚合物在石墨烯表面 成膜的形貌,其表面粗糙度在8 nm 左右,且表面活性剂浓度为10 mmol/L 时,其在石墨烯表面的静态接触角 为37.17°。选取最佳成膜导电聚合物水溶液配比,并在500 r/min 旋涂转速下,所得复合电极的方阻为274.8 Ω /sq,相比石墨烯降低了39.77%;当复合旋涂转速大于1 500 r/min 时,复合电极透过率大于90%。

关键词:石墨烯;导电聚合物;复合电极;旋涂转速 中图分类号:TQ127.1⁺¹ 文献标志码:A

文章编号:1674-7100(2016)01-0014-06

Synthesis of Graphene and Graphene-Based Flexible Transparent Electrode

HE Yu, CAI Huafei

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430017, China)

Abstract : A hybrid flexible transparent electrode including graphene and PEDOT: PSS film was obtained. The graphene with few defects was prepared by modified chemical vapor deposition, and the PEDOT: PSS film was spin-coated upon the graphene to support it as a substrate. After the transfer process, the Raman spectra, optical microscope, dynamic-static contact angle meter, Atomic force microscope and four-probe transport measurements were performed to characterize the properties of the hybrid. The influence of the methane introduction, the transfer process of graphene, the amount of surfactant and the spin speed on the properties of the hybrid were analyzed. The results showed that with the flux condition, single or few layer graphene could be produced. The method by using gradient methane concentration could decrease the defect of graphene and the minimum value of $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ was 0.034. Surfactant could improve the morphology of hybrid electrode and the roughness of hybrid electrode was about 8 nm. With a 10 mmol/L surfactant being used, the static contact angle was 37.17°. As to the resistance of the prepared graphene, the hybrid sheet resistance was 274.8 Ω/sq , with 39.77% reduction after 500 r/min PEDOT:PSS spin-coated. With the spin-coated speed of the PEDOT:PSS film higher than 1 500 r/min, the transmittance of the hybrid electrode could be greater than 90%.

Key words: graphene; conductive polymer; hybrid electrode; spin-coated speed

收稿日期: 2015-08-10

作者简介: 贺 钰 (1990-), 女, 湖南湘潭人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为石墨烯生长工艺, E-mail: Heyu_hello@163.com

0 引言

柔性透明电极材料因具有透明度高、质量轻、柔 性好、制造成本低等优点,被广泛用于电子设备、光 电设备和储能设备中^[1]。目前,铟锡氧化物(indium tin oxides, ITO)因其优越的导电性能和较高的可见 光透过率,被广泛使用在传统的光电设备制造中^[2], 但因 ITO 自身的一些缺陷^[3],特别是其电学性能在弯 折、拉伸等情况下会剧烈降级,导致其在柔性器件 中的应用难以展开。

石墨烯是一种新型二维碳材料,有着独特的 能带结构^[4],不仅拥有着高机械强度特性(其机械 强度>1060 GPa),而且有着高透明度(其透明度> 85%),此外还具较高的电子迁移率(其迁移率为 15000 cm² · V⁻¹ · s^{-1[5]}),因此,许多学者已经利用石 墨烯制备柔性透明电极^[6]。

石墨烯的制备方法较多^[7-8],其中,化学气相沉 积法是实现透明电极材料量产的主要方法之一。化 学气相沉积法充分利用催化金属降低碳源分解温度, 并在石墨烯沉积时充当反应载体。石墨烯制备后得 到的透明电极,需要借助转移工艺以实现基底由铜 箔到柔性透明基底的转换。然而,制备与转移过程 中带来的石墨烯缺陷会导致其电学性能严重降级, 不利于石墨烯的推广使用^[9]。

已有复合电极的制备,充分利用了其高可见光透 过率和载流子迁移率的特点,并结合其他新型透明电 极材料的优点,达到共生效应。导电聚合物,特别是 经聚苯乙烯磺酸盐 (poly(styrene sulfonate), PSS)掺杂的 3,4-聚乙烯二氧噻吩 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)水溶液 PEDOT:PSS,是一种导电率很高的透 明导电物质。目前,PEDOT:PSS 的电学性能改性研究 得到了重大突破,并被广泛地运用于复合透明电极 材料中^[10]。

石墨烯和透明基底的较低表面能,使得其他材 料在其表面成膜复合困难,无法达到均一薄膜效果。 尽管采用印刷的方式可以避免这一问题,然而加入 的大量树脂和助剂会影响电极的电学性能^[11]。因此, 本文拟利用改进的化学气相沉积法制备缺陷较少的 石墨烯,并实现无缺陷转移。尔后加入离子型表面 活性剂到PEDOT:PSS水溶液中,以改善其润湿性,实 现导电聚合物与石墨烯的复合,并且对制备石墨烯 的参数比例、表面活性剂的加入比例、石墨烯与复 合电极的电学性能、光学性能及机械性能进行测试 比较与分析,以期为新型透明导电材料的应用提供 一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1)主要材料与试剂

多晶铜箔,厚度为25μm,纯度为99.95%,合肥 科晶材料技术有限公司;

甲烷、氢气, 纯度均为99.99%, 武汉市明辉气体 科技有限公司;

丙酮、无水乙醇、磷酸(质量分数为80%)、聚 乙二醇(分子量为400)、过氧化氢、浓盐酸、氨水、 过硫酸铵,国药集团化学试剂有限公司;

四正辛基溴化铵(tetra-n-octylammonium bromide, TOAB), 萨恩化学技术(上海)有限公司;

PEDOT:PSS 水性分散液(质量分数为1.4%), Adamas Reagent Co., Ltd。

2) 选用的主要仪器

高温反应炉,OTF-1200X型,由合肥科晶材料技 术有限公司生产;

高倍光学显微镜,由Nikon公司生产;

激光共聚焦拉曼光谱仪, RM-1000型, 由英国 Renishaw 有限公司生产;

透射电子显微镜, JEM-2100型, 由 JEOL 有限公司生产;

Multimode 8 SPM system 原子力显微镜,由Bruker 有限公司生产;

ST2258A型四探针测试仪,由苏州晶格电子有限 公司生产;

LS105A 型透光率仪,由深圳林上科技有限公司 生产。

1.2 石墨烯基复合电极的制备

复合电极的制备包括石墨烯的制备与转移和导 电聚合物的改性与复合,其主要过程如下:

1)首先,将铜箔置于体积比为3:1的聚乙二醇 和磷酸溶液中,夹持稳压电源正极进行抛光处理15 min;将洗净、干燥后的铜箔置于高温反应炉的石英 管中央,并利用机械泵抽真空。然后,通入流量为 30 cm³/min氢气,维持其还原气氛下,高温炉首先在 20 min内快速升温至800℃,然后在10 min内升温至 1020 ℃,并维持15 min。退火后,降低氢气流量至 2.8 cm³/min,并在20 min内引入甲烷流量,梯度引入 碳源甲烷。随后,20 min内维持甲烷流量到温度降低 至700℃时,关闭甲烷气体,打开反应炉使其快速降 温至室温。

2)按照0(3,6,10)mmol/L比例,将四正辛基溴 化铵加入 PEDOT:PSS 分散液中,并置于超声机中充 分溶解;将反应后的铜箔取出,在其上以500(1000, 1500,2000)r/min的速度旋涂一层复配效果较好的导 电聚合物分散液,得到PEDOT:PSS/石墨烯复合电极; 将旋涂后的铜箔置于真空干燥箱中,于120℃温度条 件下干燥10min。

3)将干燥后的铜箔置于浓度为0.5 mol/L的过硫 酸铵溶液中腐蚀1h,然后转移至浓度为0.05 mol/L的 盐酸溶液中,并滴入5滴双氧水(体积分数为30%) 缓慢静置腐蚀30 min;将基本去除残余铜颗粒的电极 进行清洗,完毕后,使用注射针筒抽取出溶液,使 复合电极缓慢落于透明基底上。取出透明基底并置 于加热板上,于50 ℃温度下缓慢加热至水分蒸发, 最终得到 PEDOT:PSS/石墨烯复合电极。

1.3 石墨烯与复合电极的表征

采用拉曼光谱,分析以改进的化学气相沉积法 制备的石墨烯的缺陷情况,并进一步使用透射电镜 和原子力显微镜分析石墨烯的质量。

采用高倍光学显微镜,观察导电聚合物与石墨 烯的复合情况,并佐以接触角测试仪,分析离子型 活性剂对导电聚合物分散液的润湿度改变情况。

使用四探针测试仪,测试薄膜表面的方阻大小, 并分析其随制备条件的不同而产生的变化。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯生长质量分析

2.1.1 甲烷浓度对石墨烯的影响

图1所示为甲烷流量分别为5,10,20,33 cm³/min, 通入时间为45 min条件下制备的石墨烯的拉曼光谱 表征图。



图 1 不同碳源浓度下石墨烯的拉曼表征图 Fig. 1 Raman spectra of graphene under diffrent concentration of methane

由图 1 可知,不同甲烷流量下生长的石墨烯均分 别在 1 350, 1 580, 2 690 cm⁻¹ 附近出现了特征吸收峰, 分别标识为 D 峰、G 峰和 2D 峰。通常情况下,峰的 绝对强度受碳源浓度和激光测试环境等多种条件的 影响。在确保测试条件一致的情况下,得到了图1 所示结果。图中所示结果表明,随着甲烷流量的增 大,G峰的绝对强度逐步增加,而2D峰的绝对强度 先增加后减小。且G峰与2D峰的半峰宽呈现出同 样的变化趋势。

为科学表征石墨烯的层数与缺陷,使用相对值 *I*_D/*I*_G 表征石墨烯的相对缺陷,*I*_{2D}/*I*_G 表征其层数。由 图 1 所示结果可得,随着甲烷流量的增多,*I*_D/*I*_G 值从 0.110 下降至 0.061,而*I*_{2D}/*I*_G 值从 4.58 下降至 2.12。这 一结果表明,上述流量条件下制备的石墨烯层数较 少,缺陷较小。且随着甲烷流量的增大,其缺陷越小, 层数却逐渐增多。2D 峰的半峰宽从 30.44 cm⁻¹上升至 38.26 cm⁻¹,这进一步表明了其层数增加的情况。

2.1.2 甲烷通入方式对石墨烯的影响

图 2 所示为相同的甲烷流量和通入时间、不同的 甲烷通入形式下,分别设置 a, b, c3 组对照组得到 的石墨烯拉曼光谱图。根据甲烷通入的总时间,将 通入过程分为 3 部分,分别为 10, 10, 20 min。其中对 应的甲烷流量分别如下: a 组为 16, 16, 16 cm³/min, b 组为 20, 4, 20 cm³/min, c 组为 4, 20, 20 cm³/min, 三者 的平均气体流量一致,为 16 cm³/min。



Fig. 2 Raman spectra of graphene with different introduced way of methane

石墨烯是由于金属铜箔基底对碳源的催化分解 形成粒子,并溶解在金属体内或直接在金属表面成 核形成的新型透明导电材料。尽管铜箔经过电化学 抛光及退火处理,但不可避免地会存在微小缺陷位 置,易使石墨烯快速成型,并迅速累积成不均匀缺 陷部位。由图2所示结果可得,a组的*I_D/I_G*值为0.062, b组上升为0.095,而c组的*I_D/I_G*值为0.034。由此可 见,反应阶段较小的碳源流量,有利于减少石墨烯 缺陷的产生,可制得较为平整的石墨烯。

2.2 石墨烯的透射电镜分析

为进一步确认制备的物质为石墨烯,作者进行 了透射电镜测试。图3所示为在4000倍放大倍数下 观察得到的碳网上的石墨烯薄膜。



图 3 碳网上石墨烯的透射电镜表征图 Fig. 3 TEM image of less defective graphene on carbon grid

由于石墨烯本身较薄,具有测试的基本条件,因 而透射电镜是最直接观察石墨烯的检测方式。实验 使用碳网将 PMMA 转移得到的石墨烯捞取,腐蚀后 得到测试样品。由图3可以看出,石墨烯呈现为轻薄 的纱状,几乎为透明状态。其表面平整均匀,但在 部分区域出现了褶皱,随着褶皱层数的增加,其透 明度较差,呈现出灰度较高的黑色。若进一步研究 制备的石墨烯层数,则需要以更加直观的高倍透射 电镜 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)和选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)进行综合分析。

2.3 表面活性剂用量对石墨烯润湿度的影响

导电聚合物 PEDOT: PSS 的水性溶液润湿性较差, 而石墨烯表面能阻止聚合物溶液在石墨烯表面完整 成膜,因而对复合透明电极的导电性影响较大。为 增加导电聚合物的润湿性,加入离子型表面活性剂, 不仅能提供导电聚合物足够的表面扩散面积,还能 在湿度环境下提供一定的电学性能补充。图4所示为 光学显微镜显示的电极表面不均匀成膜形貌图。



复合电极的光学显微形貌 图 4 Fig. 4 Optical surface morphology image of PEDOT:PSS film on graphene

图 5 所示为加入不同浓度的离子型表面活性剂 后,导电聚合物溶液在石墨烯表面的接触角变化情 况,图 6a~d 分别对应图 5 中 4 种状态下,导电聚合 物在石墨烯薄膜上的接触角示意图。

石墨烯本身的疏水特性决定了其表面程度的不 易润湿特性,当利用表面活性剂改善液体或薄膜表

面特性时,其润湿性可以得到改善。从图6中可以看 出,离子型表面活性剂的加入可以改善聚合物水溶 液对石墨烯表面的润湿程度。同样,可将石墨烯浸 润到相同浓度的活性剂溶液中,再旋涂导电聚合物 溶液。



石墨烯上聚合物溶液接触角变化表征图 图 5 Fig. 5 Contact angle change of PEDOT:PSS aqueous solution on graphene



b) 3 mmol/L





c) 6 mmol/L d) 10 mmol/L **8**6 石墨烯上聚合物溶液的接触角 Fig. 6 Contact angle image of PEDOT:PSS aqueous solution on graphene

图5和6所示结果显示,在未加入表面活性剂的 聚合物表面,其接触角为89.63°,当加入3 mmol/L表 面活性剂后,其接触角下降了12.75°,效果甚微。当 加大至 6 mmol/L 时, 接触角下降到 54.06°; 加入 10 mmol/L时,接触角下降的幅度达58.53%。而此时,光 学显微镜观察到的表面接近图4的非箭头区域,基本 保证了聚合物溶液的均匀成膜。

2.4 导电聚合物对转移石墨烯的影响

石墨烯的制备,需要通过催化金属的帮助,但生 长后得到的石墨烯紧密贴合在铜箔表面,因此需要 通过转移技术将铜箔上的石墨烯转移到其他透明基 底上,以得到石墨烯透明薄膜。传统的方式需要以 化学腐蚀的方法去除铜箔基底。在转移过程中,为 保护石墨烯不受外力破坏,需要提前在石墨烯上方 旋涂一层作为中间基底的聚甲基丙烯酸甲酯薄膜 (polymethyl methacrylate, PMMA)。中间基底的引入, 虽然能够保护石墨烯,但在后续的去除步骤中费时 费力,且会引起不必要的形貌破坏,进而影响石墨 烯的光学及电学性能。

图 7 所示为经 PMMA 转移到硅片上的石墨烯表 面形貌图。将转移后的石墨烯浸入丙酮溶液中,在 50 ℃加热板上处理 2 h,以消除中间基底。



图 7 PMMA 转移石墨烯的表面形貌 Fig. 7 AFM surface morphology image of graphene transferred by PMMA

由图 7 可看出,图中显示的三维高度,仍然存在 部分残留的 PMMA 组织,且成粘连状态。PMMA 高 度在 20 nm 左右,远高于石墨烯表面。这些非导体物 质将使得石墨烯的导电性严重降级。

图 8 所示为导电聚合物 PEDOT: PSS 经 2 000 r/min 旋涂转移的石墨烯的表面形貌图。



图 8 PEDOT:PSS 转移石墨烯到硅片上的表面形貌 Fig. 8 AFM surface morphology image of graphene transferred by PEDOT: PSS film

由于导电聚合物本身为复合电极的基本体,同时其表面薄膜支撑石墨烯薄膜,以保护其免受机械 宏观外力的破损。由图8可知,导电聚合物本身成膜 高度在5nm左右,但水溶液中析出的导电聚合物呈 颗粒状凸起,且呈现的高度落差在3nm左右。对比 图7和8可看出,整体导电聚合物/石墨烯复合电极 的表面形貌较 PMMA 转移后的形貌平缓。由图8还 可看出,引入聚合物会引起较大的形貌变化,这种 变化可能无法在后续的去除步骤中消除。而利用导 电聚合物作为石墨烯的支撑层,可免除杂质干扰。

2.5 旋涂速度对复合电极的影响

导电聚合物复配液经不同的转速旋涂成膜后, 置于相同的干燥环境下干燥。旋涂速度决定了导电 聚合物的膜层厚度,进而影响其电学性能。导电聚 合物在电学方面不仅为石墨烯提供了足够的载流子 浓度,同时保证了石墨烯在转移过程中无污染、无 破损的需求,因而整体的表面方阻较小。图9显示了 不同旋涂速度下所得 PEDOT:PSS 旋涂与石墨烯复合 后的电极样品的表面方阻。经 PMMA 转移到 PET 上 的石墨烯表面方阻为 456.3 Ω/sq。



Fig. 9 Image of hybrid electrode sheet resistance versus spinning speed

由图 9 可知,选取 10 mmol/L 的双离子型表面活 性剂浓度,当旋涂转速为 500 r/min 时,其表面方阻 得到了较大改善,为274.8 Ω/sq。随着转速的增加,其 方阻值又逐渐增大。在 2000 r/min 时,其方阻基本稳 定在 425.2 Ω/sq。这是因为,随着导电聚合物的膜厚 降低,其有效导电物质减少,但对石墨烯的支撑作 用仍然对石墨烯的转移有着较好的改善效果。

相应地,转速的变化会引起复合电极的透明度 变化,运用透射率测试仪测试 380~760 nm 全波长的 平均透过率,所得结果如图 10 所示。



旋涂速度与复合的电极厚度有关,因此其旋涂 速度越快,膜厚越薄,其复合电极的透射率越大,实 验结果表明,透射率变化与旋涂速度接近线性变化 关系。由图 10 可知,石墨烯在 PET 基底上的透明度 为 92.1%,以 2 000 r/min 的旋涂转速得到的复合电极 的透明度下降了 1.4%。随着旋涂转速降低,电极的 透明度下降,以 500 r/min 旋涂转速得到的透明度仅 为 87.3%。

3 结论

本文利用导电聚合物 PEDOT:PSS 与石墨烯制备 了复合电极,并将复合的过程与石墨烯的转移过程 结合,简化了实验过程,提高了制备效率,减少了 石墨烯转移引起的电学性能缺陷。通过对实验结果 的分析,可得出以下结论:

 相同碳源总量下,与稳定的磁源流量或先大 后小的碳源流量相比,先小后大的碳源流量对减少 石墨烯的缺陷有一定的作用,能够提高石墨烯的质 量和电学性能。

2)引入的导电聚合物可作为复合层,也可作为 石墨烯转移的中间基底。这种做法免除了基底的去 除过程,得到的电极表面粗糙度较小,且没有明显 的杂质引入。

3)导电聚合物水溶液中加入10 mmol/L表面活性 剂,对憎水的石墨烯表面具有较好的润湿性,可使 聚合物在其表面完整成膜,得到均一的复合电极。

4) 导电聚合物的引入,降低了石墨烯的表面电 阻,改善了石墨烯的表面性能和电学性能。当旋涂 转速为 500 r/min 时,电极的表面电阻得到了较大的 改善,其方阻为 274.8 Ω/sq。

5) 导电聚合物的引入降低了电极的透过率,在 旋涂转速大于1500 r/min下得到的复合电极,其透射 率大于90%。

参考文献:

- GUNHO J, MINHYEOK C, SANGCHUL L, et al. The Application of Graphene as Electrodes in Electrical and Optical Devices[J]. Nanotechnology, 2012, 23(11): 112001–112019.
- [2] GEORGE J, MENON C S. Electrical and Optical Properties

of Electron Beam Evaporated ITO Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 132(1): 45–48.

- [3] JUNG S, LIM K, KANG J W, et al. Electromechanical Properties of Indium Tin Oxide/Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrenesulfonate) Hybrid Electrodes for Flexible Transparent Electrodes[J]. Thin Solid Films, 2013, 550(1): 435–443.
- [4] 任文才,高力波,马来鹏,等.石墨烯的化学气相沉积 法制备[J].新型炭材料,2011,26(1):71-80.
 REN Wencai, GAO Libo, MA Laipeng, et al. Preparation of Graphene Chemical Vapor Deposition[J]. New Carbon Materials, 2011, 26(1):71-80.
- [5] 喻佳丽,辛斌杰.铜基底化学气相沉积石墨烯的研究现 状与展望[J].材料导报,2015,29(1):66-71. YU Jiali, XIN Binjie. Research Status and Prospect of Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene on Copper Substrate[J]. Materials Review, 2015, 29(1):66-71.
- [6] PANG S, HERNANDEZ Y, FENG X, et al. Graphene as Transparent Electrode Material for Organic Electronics
 [J]. Advanced Materials, 2011, 23(25): 2779–2795.
- [7] 王 露.改进Hummers法制备氧化石墨烯及其表征[J].包 装学报, 2015, 7(2): 28-31.
 WANG Lu. Synthesis and Characterization of Graphene Oxide with Improved Hummers Method[J]. Packaging Journal, 2015, 7(2): 28-31.
- [8] 董丽婷,马桃林,罗桥.石墨烯/氧化石墨烯-聚乳酸的制备与表征[J].包装学报,2015,7(1):23-29.
 DONG Liting, MA Taolin, LUO Qiao. Preparation and Characterization of Graphene/PLA and Graphene Oxide/PLA[J]. Packaging Journal, 2015,7(1):23-29.
- [9] LIANG X, SPERLING B A, CALIZO I, et al. Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene[J]. ACS Nano, 2011, 5(11): 9144–9153.
- [10] 曾小鹏,袁文霞.PSS含量对石墨烯/PEDOT:PSS复合物 导电性的影响[J]. 中国科技信息, 2014(2): 37-41.
 ZENG Xiaopeng, YUAN Wenxia. Effectiveness of Content of Poly(Styrenesulfonate) on the Conductivity of Graphene/ Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrenesulfonate) Composite[J]. China Science and Technology Information, 2014 (2): 37-41.
- [11] LEE J B, RANA K, SEO B H, et al. Influence of Nonionic Surfactant-Modified PEDOT:PSS on Graphene[J]. Carbon, 2015, 85: 261–268.

(责任编辑:廖友媛)