

石墨烯/氧化锡复合透明导电薄膜的制备及性能

孙 涛, 张 颜, 郭 建, 王 迪, 郑 威

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要:以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和氧化石墨烯为原料, 采用溶胶水热法制备了石墨烯、氧化锡复合物, 并在石英玻璃上制备出了 SnO_2 掺杂石墨烯的薄膜。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 对薄膜的结构、形貌进行了研究, XRD 测试结果表明本实验通过 Hummers 法成功制备出了氧化石墨烯, 通过扫描电镜图片可清晰的观测到石墨烯的层状结构和颗粒状的 SnO_2 。采用紫外可见分光光度计、霍尔效应测试仪测试薄膜的透光性和导电性。结果表明, 在可见光区薄膜的透光性大于 90%, 表面方阻为 $41 \Omega/\square$, 透光导电性能优于商用的 FTO 玻璃。

关键词:氧化石墨烯; 氧化锡; 透光导电薄膜

DOI: 10.15938/j.jhust.2017.01.020

中图分类号: TQ129 文献标志码: A 文章编号: 1007-2683(2017)01-0114-04

The Preparation and Property of Graphene /Tin Oxide Transparent Conductive Film

SUN Tao, ZHANG Yan, GUO Jian, WANG Di, ZHENG Wei*

(School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: Graphene doped tin oxide composites were prepared with $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and graphene oxide as raw materials with sol-gel method and then spincoated on the quartz glass to manufacture a new transparent conductive film. The composite film was characterized with X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. XRD results show that the graphene oxide was successfully prepared with Hummers method. The graphene layers and particulate SnO_2 can be clearly observed in SEM photos. The transmittance and conductivity of the thin films were tested with ultraviolet visible spectrophotometer and Hall effect measurement. The results show that the transmittivity of composite film in visible region is more than 90% and surface square resistance is $41 \Omega/\square$. The graphene/ SnO_2 film exhibits a higher performance in transparence and conductivity than commercial FTO glass.

Keywords: Graphene oxide; tin oxide; transparent conductive film

收稿日期: 2015-12-18

基金项目: 哈尔滨市学科带头人项目(2013RFXXJ004); 2015 年哈尔滨理工大学生创新训练项目.

作者简介: 孙 涛(1995—), 男, 本科生;

张 颜(1995—), 女, 本科生.

通信作者: 郑 威(1972—), 女, 博士, 教授, E-mail: zhengwei1972@sina.com.

0 引言

透明导电氧化物(Transparent Conductive Oxide, 简称 TCO) 集透明性与导电性于一身, 在光电产业中应用前景十分广阔^[1]。SnO₂ 作为一种宽禁带(约 3.9 eV) 的半导体材料, 由于其化学稳定性好, SnO₂ 薄膜是较早投入商业使用的优良透明导电材料, 如铟掺杂的二氧化锡(ITO) 和氟掺杂的二氧化锡(FTO), 两者各有优缺点, 前者的可见光区透射率在 80% ~ 90% 之间, 表面方阻在 20 ~ 30 Ω/□ 之间, 后者的透光率约为 90%, 表面方阻约为 30 Ω/□ 左右^[2]。在本文中, 我们掺杂石墨烯, 在提高基体的导电性的同时, 不降低薄膜的可见光区的透光性。石墨烯作为单层的石墨分子, 具有大的比表面积和体积比, 其载流子迁移率也较高^[3], 如果在 SnO₂ 薄膜中掺杂石墨烯, 将会获得更高的载流子浓度^[4]。本实验以氯化亚锡和氧化石墨烯为前驱体, 以甲醇作为溶剂, 采用溶胶水热法通过两者间的氧化还原反应制备出纳米级的异质结凝胶, 然后将其旋涂在石英玻璃衬底上制备出石墨烯掺杂的 SnO₂ 薄膜导电玻璃, 并测试其各项性能。

1 实验部分

1.1 氧化石墨烯的制备

本实验以石墨为原料采用 Hummers 法制备氧化石墨烯^[5], 其具体步骤如下: 称取 1 g 硝酸钠, 2 g 石墨, 46 mL 浓硫酸, 将硝酸钠和石墨加入到浓硫酸中, 在冰水浴的条件下搅拌。加入 6 g 高锰酸钾, 在低于 20℃ 的条件下搅拌 90 min。在 35℃ 的条件下搅拌 30 min。加入 92 mL 去离子水, 在 98℃ 的条件下保持 15 min。加入 280 mL 温水, 10 mL 的双氧水(3%)。离心, 干燥, 备用。

1.2 SnO₂/石墨烯复合薄膜的制备

在 SnO₂/石墨烯复合薄膜的制备过程中, 我们以 SnCl₂ 来作为氧化石墨烯的还原剂, 在还原氧化石墨烯的同时, 二价的 Sn 离子也被氧化为四价。具体的实验步骤如下: 取 0.02 g 氧化石墨烯溶于 20 mL 去离子水中, 超声震荡 30 min。同时取 0.01 mol 的 SnCl₂·2H₂O 溶于 50 mL 甲醇中, 超声震荡 30 min。将氧化石墨烯溶液加入到 SnCl₂ 溶液中(其中氧化石墨烯与 SnO₂ 的摩尔比约为 1:10), 并加入少量的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 加氨水调节溶液

的 pH 为 9 左右^[6], 强力搅拌 2 h。将上述溶液放入反应釜中, 在 180℃ 下反应 12 h 之后, 取出复合物, 将其离心, 干燥, 然后备用。将制得的复合粉体配制成溶胶, 用匀胶机在石英玻璃上涂膜^[7]。

1.3 测试方法

本实验采用日本岛津公司生产的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪, 铜靶; SEM 采用菲利普公司生产的 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FE-SEM) 对二氧化锡石墨烯复合薄膜进行分析。紫外可见光光谱采用 722N 型紫外可见分光光度计测试, 测试波长范围为 320 cm⁻¹ ~ 1 000 cm⁻¹, 测试分度为 20 cm⁻¹。采用 Hall8800 霍尔测试仪对导电薄膜进行测试, 工作电压为 220 V, 样品尺寸: 10 mm × 10 mm, 测试温度: 300 K, 场强为 5 300 N/C。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

将制得的氧化石墨烯充分研磨之后, 进行了该粉末的 XRD 测试, 如图 1 所示。由图可知, 在 2θ = 12.3° 处有一个较强的衍射峰, 该峰为氧化石墨的特征峰。根据布拉格方程计算可得氧化石墨的层间距为 0.72 nm, 与普通的石墨相比, 其层间距明显增大, 其原因在于强氧化剂的加入, 使氧化石墨的周围产生了大量的含氧官能团, 如羟基、羧基等^[8]。这些含氧官能团将石墨的层间距撑大。使得氧化石墨与普通石墨相比具有更大的比表面积。该测试结果表明本实验通过 Hummers 法成功制得了氧化石墨烯。

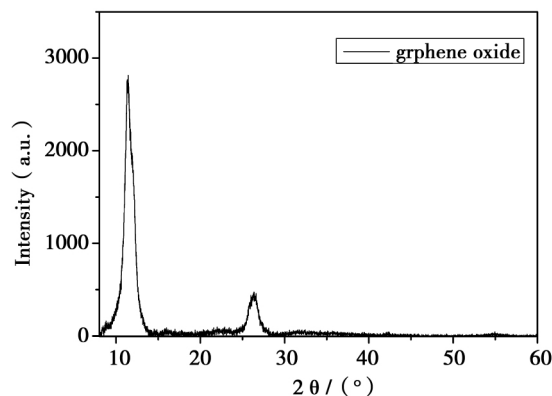


图1 氧化石墨烯的 XRD 图

图 2 是 SnO₂/石墨烯复合粉体的 XRD 图。由图 2 可知, 在 2θ 为 26.5°、33.9°、51.7° 三处均有较

强的衍射峰,在 SnO_2 的标准 XRD 图中,特征峰分别为 26.6° 、 33.8° 、 51.8° [9]。通过比较可知,衍射峰出现了轻微的偏移,说明在掺杂石墨烯之后, SnO_2 的晶格结构发生了改变,同时也说明了,石墨烯的掺入使 SnO_2 的晶面间距发生了改变,晶粒尺寸增大。还原之后的石墨烯的标准衍射峰为 $2\theta = 25^\circ$ [10],在图中并未观测到该衍射峰,可能是被 26.5° 处较强的衍射峰所遮盖。

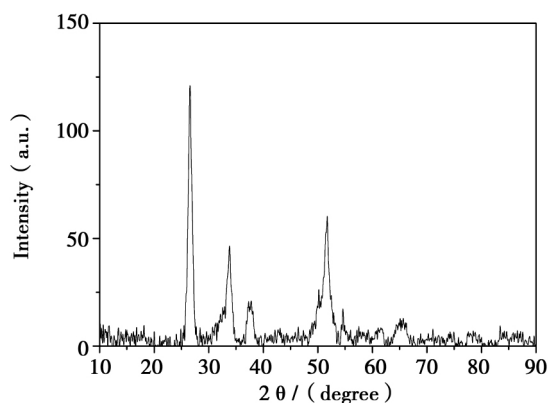


图2 复合粉体的 XRD 图

2.2 SEM 分析

图3所示是将制得的氧化石墨烯配制成溶胶,在石英玻璃片上涂膜,用扫描电镜观测该薄膜的形貌,在20 000倍的放大倍数下,可观测到氧化石墨烯的层状结构,由于氧化石墨烯的表面积较大,且厚度较小,因此当沉积在玻璃片上时会形成明显的褶皱。通过氧化石墨烯边缘的翘起也可得知氧化石墨

烯的厚度较小。

将制得的 SnO_2 /石墨烯复合粉体配制成溶胶,在石英玻璃片上涂膜,用扫描电镜观测其表面形貌,如图4a所示,图中的层状结构即为还原后的石墨烯,与氧化石墨烯相比,褶皱明显减少,且存在层叠的现象,在石墨烯的表面层上分布着团聚程度不均一的 SnO_2 分子,在试样周边有薄膜脱落现象,这是由于薄膜与基体玻璃附着性较差造成的,在SEM测试制样过程中,边缘脱落了。从图4b中可以看出, SnO_2 分子分散在石墨烯的片层上。特别在石墨烯片层的边缘,可以看到,每层石墨烯片层上都有石墨烯的附载,说明 SnO_2 分子也存在于石墨烯的层间。在图4b中还可以看出,石墨烯片层不是连续的大块,而是分成了大小不等的微片,说明了石墨烯段发生了断裂。正是由于 SnO_2 分子的存在,以及石墨烯层间范德华力的作用 [11],使得石墨烯层出现了不同程度的断裂。但是这种断裂并不影响石墨烯和 SnO_2 的复合效果。

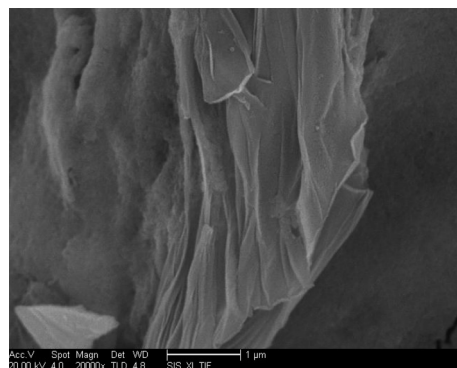


图3 氧化石墨烯薄膜的扫描电镜图

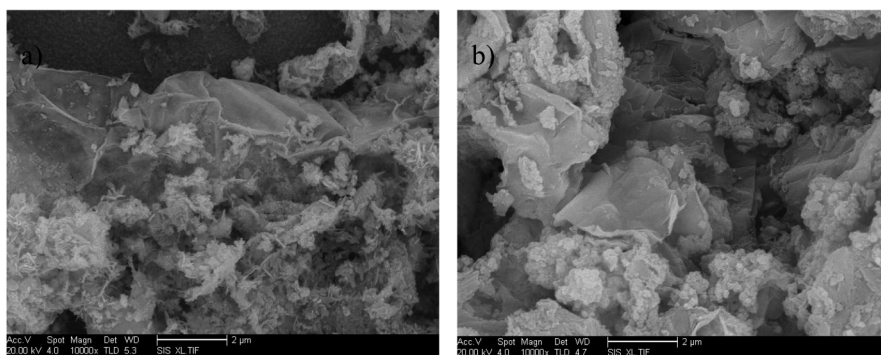


图4 二氧化锡石墨烯复合薄膜的扫描电镜图

2.3 复合薄膜的透光导电性能

图5是二氧化锡石墨烯复合薄膜在紫外可见光区的吸收光谱,如图所示,在300~1 000 nm范围内薄膜的透光性能很好,几乎都在90%以上,在近紫外光区有小而漫散的吸收带,其形成原因是二氧化锡基体内存在的缺陷导致的,它处于导带下浅能级

位置。从图4中可以看出二氧化锡颗粒有一定的团聚现象,颗粒尺寸的改变显著地影响了纳米晶的能带结构,因此制备透明导电薄膜时,二氧化锡的制备工艺尤为重要。表1是根据霍尔效应测试计算的复合薄膜的表面方阻 [12]。五次测试是采用相同的制备条件下的平行试样,其薄膜表面方阻值具有一定

的波动性,结合图 4 的 SEM 测定结果分析原因,我们认为是薄膜成分与微观结构的不均匀性造成的,并且在霍尔效应测试时取点具有随机性,致使每个平行试样的表面方阻值不同,五次测定的平均值为 $41 \Omega/\square$ 。

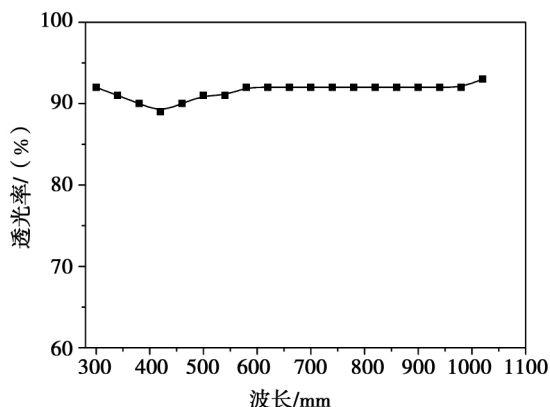


图 5 石墨烯二氧化锡复合薄膜紫外可见透射光谱

表 1 石墨烯二氧化锡复合薄膜的表面方阻

试样标号	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	平均值
表面方阻($\Omega/\square$)	35	46	30	53	42	41

3 结 论

以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和氧化石墨烯为原料,采用溶胶水热法原位反应制备了石墨烯与氧化锡复合物,并在石英玻璃上制备出了 SnO_2 掺杂石墨烯的薄膜。石墨烯呈良好的片层结构,与略有团聚的颗粒状的 SnO_2 成功的复合在一起,原位反应掺杂使得两者之间渗合性较好,有效的抑制了二氧化锡颗粒的团聚。结果表明,在可见光区薄膜的透光性大于 90%,表

面方阻为 $41 \Omega/\square$,透光导电性能优于商用的 FTO 玻璃。但是复合薄膜与基体玻璃结合性较差,并且呈现出均匀性,在今后的工作中需要进一步优化涂膜工艺和寻求更好的方法。

参 考 文 献:

- [1] KIM K H, LEE S W. Effect of Antimony Addition on Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Film [J]. Journal of American Ceramic Society, 1994, 77(4): 915-921.
- [2] 满丽莹, 齐恩磊, 徐红燕. 二氧化锡纳米粉体的制备及表征 [J]. 山东陶瓷, 2011, 34(3): 18-22.
- [3] 李群, 张霞, 李庆林. 纳米材料的制备与应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 121-128.
- [4] 王迪, 田均庆, 张书涛等. 溶胶凝胶法制备二氧化锡纳米晶体 [J]. 哈尔滨商业大学学报, 2014, 30(2): 224-228.
- [5] 石海英, 田均庆, 郑威. 溶胶水热法制备 FTO 纳米晶体薄膜与其电学性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2014(10): 2677-2681.
- [6] 张旭, 大面积石墨烯及其透明导电膜的制备与性能研究 [J].
- [7] 朱辰杰, 洪瑞金, 温和瑞. 石墨烯掺杂氧化锡薄膜的结构与光学性能的研究 [J]. 有色金属科学与工程, 2012(3): 14-15.
- [8] 任文才, 高立波, 马来鹏, 等. 石墨烯的化学沉积法制备 [J]. 新型碳材料, 2011(2): 75-78.
- [9] 王春晓, 任鹏刚, 刘蓬, 等. 聚吡咯/石墨烯对电极的制备与性能表征 [J]. 功能材料, 2012(16): 2050-2054.
- [10] GONDAL M A, DRMOSH Q A, SALEH T A. Preparation and Characterization of SnO_2 Nanoparticles Using High Power Pulsed Laser [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(3): 7067-7070.
- [11] RICHARD P F. There's Plenty of Room at the Bottom: An invitation to Enter a New Field of Physics [J]. Engineering & Science, 2008, 67(3): 22-36.
- [12] 田均庆. 氟掺杂氧化锡薄膜的制备及电学性能的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2014: 18-20.

(编辑: 王 萍)