

石墨烯/银复合薄膜的制备及表征

周亚洲 杨 娟* 孙 磊 赵 南 程晓农

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要: 采用静电自组装技术, 通过交替沉积聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(PDDA)(或硝酸银)和氧化石墨烯, 制备氧化石墨烯/PDDA 薄膜和氧化石墨烯/硝酸银复合薄膜。然后在 600 °C 下通入氩气和氢气进行气氛还原得到石墨烯薄膜和石墨烯/银复合薄膜。采用 AFM、SEM、XPS、UV-Vis 以及四探针电阻仪等对薄膜结构及性质进行表征。结果表明, 通过静电自组合法可以获得生长均匀的薄膜。对比于相同自组装次数的石墨烯薄膜, 石墨烯/银复合薄膜具有更好的透光性和更低的薄膜方块电阻。在 $\lambda=500\text{ nm}$ 时, 四层石墨烯/银复合薄膜的透过率为 85% 左右, 而石墨烯薄膜的透过率为 72% 左右; 石墨烯薄膜的方阻为 $161.39\text{ k}\Omega\cdot\Box^{-1}$, 而石墨烯/银复合薄膜的方阻为 $99.11\text{ k}\Omega\cdot\Box^{-1}$ 。

关键词: 石墨烯薄膜; 石墨烯/银复合薄膜; 静电自组装; 气氛还原

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0137-06

Synthesis and Characterization of Graphene/Ag Composite Films

ZHOU Ya-Zhou YANG Juan* SUN Lei ZHAO Nan CHENG Xiao-Nong

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: By alternating deposition of poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) or silver nitrate, and graphene oxide (GO) sheets via electrostatic self-assembly process, two self-assembled multiplayer films (GO/PDDA film and GO/AgNO₃ composite film) are successfully prepared. In order to make the films electrically active, a reduction treatment involving the thermal annealing in Ar/H₂ atmosphere at 600 °C are conducted. The films are studied by means of AFM, SEM, XPS, UV-Vis and four-probe resistance measurement instrument. The results show that these two kinds of films are surface uniform. And the graphene/Ag film has better optical properties and electrical properties. The transmittance of four layers graphene/Ag film is 85%, better than that of graphene film (72%); the sheet resistance of graphene/Ag film is $99.11\text{ k}\Omega\cdot\Box^{-1}$, which is lower than that of graphene film ($161.39\text{ k}\Omega\cdot\Box^{-1}$).

Key words: graphene film; graphene/Ag film; electrostatic self-assembly; thermal reduction

石墨烯(Graphene)是单原子厚度的二维碳原子晶体,被认为是富勒烯、碳纳米管(CNT)和石墨的基本结构单元^[1]。2004 年,Geim 等^[2-4]用胶带黏贴法从高结晶石墨上剥离少量单层石墨烯,并对其电学性质进行研究,发现其具有特殊的电学特性,如量子霍尔效应,在高电场诱导下仍能保持载流子的高迁移率,在开发新型电子器件方面有很大的潜力^[1]。

NTEL 和 IBM 等公司也已开始投资石墨烯基电子技术的应用研究,并已研制出世界上最小的晶体管^[5]。2007 年,美国西北大学 Ruoff 等^[6]通过超声剥离氧化石墨制备了氧化石墨烯胶状悬浮液,并对该悬浮液进行微滤操作,随着水分子透过,氧化石墨烯逐步沉积,并在水流作用下实现有序的瓦片式堆叠,即定向流动组装,得到了高强度的韧性氧化石

收稿日期:2011-06-03。收修改稿日期:2011-07-08。

国家自然科学基金(No.50902061)和江苏省六大人才高峰项目(D 类)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yangjuan6347@ujs.edu.cn

石墨烯薄膜。这种纳米有序结构薄膜材料可用于可控透气性膜、电容器、分子探测及微电子等诸多领域。但是大面积单层石墨烯薄膜制备很困难,而多层的石墨烯薄膜的光学及电学性能又受到很多因素的影响,因此限制了石墨烯薄膜的应用。如何获得厚度及性能可控的石墨烯薄膜一直是石墨烯领域的研究热点。

文献^[7]报道,利用氧化石墨烯及石墨烯片层带负电荷的特点,采用静电自组装技术,可以将其与聚合物阳离子交替沉积制备石墨烯薄膜,但无法同时提高薄膜的导电性和透光性。这是因为虽然单层石墨烯具有优异的电学性质,但是对于多层的石墨烯薄膜来说,导电性能越好的石墨烯薄膜其厚度越大(即含碳量越高),但是透过率会降低。银纳米粒子因具有很高的表面能和化学活性而显示出独特的热、电、光、声、磁、力学性能和催化性能,具有广阔应用前景^[8]。国内对纳米银也作了深入的研究,制备出多种纳米银复合材料:用银掺杂氧化锌制备的薄膜具有良好的导电性能和光学性质^[9];碳纳米管/银复合材料具有高强、高韧、导电、导热性好、耐磨等特性^[10]。据最新文献^[11-12]报道,以氧化石墨烯为基板可以制备出纳米银/氧化石墨复合薄膜,该薄膜具有高的光反射率。因此我们设想,通过制备石墨烯/银复合薄膜也可以提高其透光、导电特性。

本实验利用静电自组装技术能精确控制膜厚且工艺简单的特点^[13],通过交替沉积聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(PDDA)(或硝酸银)和氧化石墨烯,制备氧化石墨烯/PDDA 薄膜和氧化石墨烯/硝酸银薄膜,并在 Ar/H₂ 气氛下还原得到导电薄膜,同时考察了该导电薄膜的组成、形貌及光学、电学性质。

1 实验部分

1.1 氧化石墨溶液制备

采用改进的 Hummers 法制备 GO,方法见文献^[14]。将真空干燥得到的 GO 粉体研碎,配置浓度为 0.09 mg·mL⁻¹ 的 GO 悬浮液并超声振荡 12 h 后得到均质稳定的 GO 水溶液。

1.2 石英基片预处理及表面硅烷化和氨基质子化

用洗洁精清洗石英基片后再用含有乙醇的碱溶液浸泡 24 h,然后在体积比为 3:1 的 H₂SO₄/H₂O₂ (30%) 的洗液中浸泡 40 min 后浸入体积比为 1:1:5 的 NH₃·H₂O(25%)/H₂O₂(30%)/H₂O 的混合溶液中,60 ℃水浴加热 20 min,最后用大量二次蒸馏水超声清

洗,空气吹干,待用。

配制体积浓度为 2% 的 KH-550 硅烷的乙醇溶液。溶液混匀后,放入预处理的基片浸泡 2.5 h。取出基片,无水乙醇冲洗干净,用吸耳球吹干后,放入 pH=3 的盐酸溶液中浸泡 10 min,即获得由于氨基质子化而表面带有正电荷的石英基片。

1.3 自组装多层膜的制备

1.3.1 氧化石墨烯复合膜制备

将表面硅烷化和氨基质子化后的石英基片依次分别浸入 GO 水溶液 20 min 和 4%(质量分数) PDDA 20 min,每次取出后用电阻率大约为 18 MΩ 的去离子水清洗基片,氮气吹干,重复操作即可获得多层石墨烯复合薄膜。

1.3.2 氧化石墨烯/硝酸银复合薄膜制备

首先将表面硅烷化和氨基质子化后的石英基片依次分别浸入 GO 水溶液 20 min 和 4%(质量分数) PDDA 20 min,每次取出后用去离子水清洗基片,氮气吹干,之后用 pH=3 的 0.01 mol·L⁻¹ 的硝酸银溶液取代 PDDA 溶液重复上述过程,以 pH=3 的去离子水清洗外层为银离子的基片。重复多次,获得多层氧化石墨烯/硝酸银复合薄膜。

1.3.3 石墨烯薄膜和石墨烯/银复合薄膜的制备

用 Ar/H₂ 气氛处理两种薄膜。实验条件为:室温经 285 min 升到 600 ℃,保温 2 h 后自然冷却至室温;氢气与氩气的用量为 1.75 L·min⁻¹ 和 3 L·min⁻¹。即可得到石墨烯薄膜和石墨烯/银复合薄膜。

1.4 测试与表征

采用 XPS(Thermo ESCALAB 250,美国)单色 Al Kα(hν=1 486.6 eV)测试薄膜的表面成分;采用 MFP-3D 型号 AFM(轻敲模式,频率 0.803 Hz,美国)、XL-30ESEM 型扫描电子显微镜(电压为 20 kV)对获得的薄膜进行表面形貌表征。采用 OCA200H 高速视频接触角测量仪测试石墨烯薄膜和石墨烯/银复合薄膜的接触角。采用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)测试氧化石墨烯复合膜和氧化石墨烯/硝酸银复合薄膜的吸光度及其还原薄膜的透光率。采用四探针电阻测试仪(钨针间距 1 mm, SZT 2,广州四探针电子科技有限公司)测试薄膜的表面电阻。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱

实验中以紫外-可见分光光度计在线监测了薄膜生长过程,图 1 为不同层数的多层氧化石墨烯/

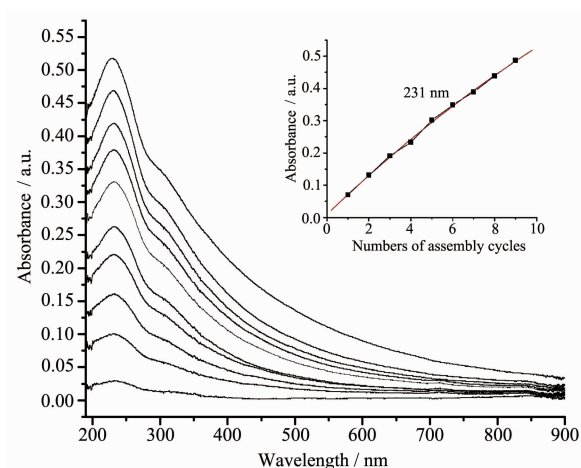


图 1 多层氧化石墨烯/PDDA 薄膜的紫外可见光谱
Fig.1 Absorption spectra of multi-layered GO/PDDA films

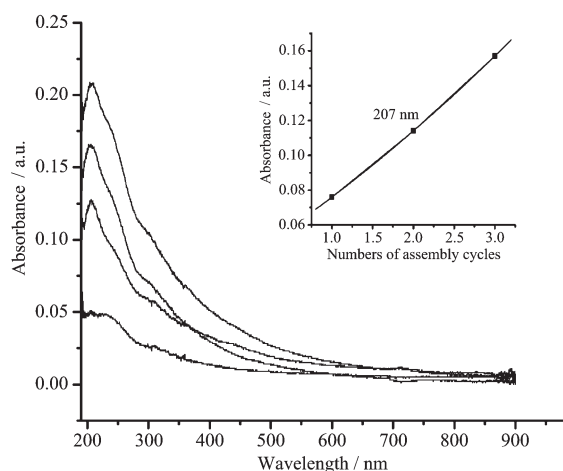


图 2 多层氧化石墨烯/硝酸银复合薄膜的紫外可见光谱
Fig.2 Absorption spectra of multi-layered GO/AgNO₃ composite films

PDDA 复合膜的 UV-Vis 光谱。由图可见,不同层数薄膜的吸收峰位置基本保持不变,表明层间分子的相互作用不随膜层数的增加而变化;而在 231 nm 处的吸光度 A 值随膜层数的增加而线性增加(见图 1 内插图)。这表明(GO/PDDA) _{n} 多层膜已被成功组装,且膜的沉积是均匀可重复的。

图 2 为不同层数的 (GO/AgNO₃) _{n} 多层膜的 UV-Vis 光谱。与图 1 多层膜一样,膜的沉积也是均匀的可重复的。

2.2 气氛还原前后的氧化石墨烯/硝酸银薄膜的 XPS 表面分析

图 3 是气氛还原前后的氧化石墨烯/硝酸银薄膜的 XPS 谱。其中(a)图为氧化石墨烯/硝酸银薄膜 C1s 谱;(b) 图为还原后的氧化石墨烯/硝酸银薄膜 C1s 谱。通常来说:C-C 键的结合能峰位在 284.5~285 eV 之间,C-O 键(C-OH 和 C-O-C)和 C(O)OH 键的结合能峰位分别出现在+1.3~1.7,+2.5~3.0 和 +4.0~4.5^[15-16]。从(a)图可直观的看出碳的含氧功能团占据很大的比例,其碳和氧两种元素原子比为 1.78,这说明石墨烯的氧化程度比较高。而经过气氛还原后的薄膜(b 图)的含氧功能团明显减少,而 sp^2 的 C-C 共轭结构得到恢复^[17-18],且占据主导地位,说明在此还原过程中,大部分的含氧功能团已脱除。但从 XPS 总谱即(c)图中可以发现,还原以后依旧存在氧,且碳和氧两种元素原子比为 3.54,可知薄膜还原程度并不是很高。文献^[19]报道,要使氧的含量低于 10%需要在氩气保护下,1 100 °C 高温气氛还原。在后续实验中,可以通过还原工艺的改进降低含氧量。同时可以发现,在 XPS 谱中显示出 Ag 元素的存

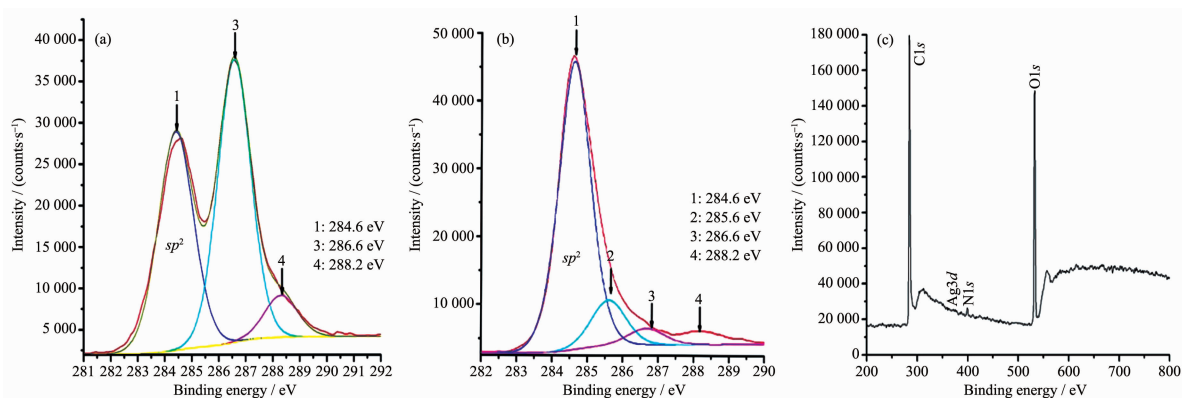


图 3 (a) 氧化石墨烯/硝酸银薄膜的 C1s 的 XPS 谱;(b) 还原后的氧化石墨烯/硝酸银的 C1s 的 XPS 谱;
(c) 还原后的氧化石墨烯/硝酸银的 XPS 总谱

Fig.3 (a) C1s XPS spectrum of GO/AgNO₃ film; (b) C1s XPS spectrum of reduced GO/AgNO₃ film; and
(c) XPS spectrum of reduced GO/AgNO₃ film

在,但是含量较低(0.02at%)。其原因可能有:其一,组装成膜的硝酸银溶液浓度很低($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);其二:XPS 是测试薄膜的表面,取样深度为 10 nm。

2.3 薄膜的表面形貌表征

2.3.1 接触角测试与分析

如图所示,3 种薄膜的接触角分别为 16.9° , 80.8° 和 97.5° 。因此我们可以得出氧化石墨烯薄膜

是亲水的。其原因是氧化石墨烯薄膜表面存在如羟基、羧基等亲水性官能团。而石墨烯薄膜的接触角远远大于氧化石墨烯薄膜的接触角。这是由于气氛还原时脱去了氧化石墨烯的亲水性官能团。而对比图(b)和(c)发现:石墨烯/银复合薄膜的接触角更大,达到 97.5° 。其原因可能是由于最外层存在银粒子。

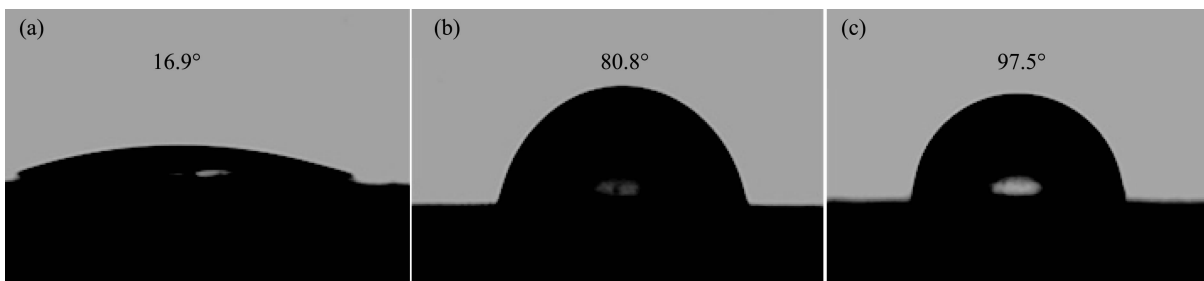


图 4 薄膜(a)氧化石墨烯薄膜;(b)石墨烯薄膜;(c)石墨烯/银复合薄膜(最外层是银)的接触角

Fig.4 Contact angle photos of (a) GO film; (b) graphene film and (c) graphene/Ag film (Ag is on the outermost of the film)

2.3.2 AFM 的测试与分析

如图 5(a)所示:氧化石墨烯/PDDA 薄膜的表面有褶皱,起伏也比较大。这是因为氧化石墨烯存在着如羟基、羧基等极性基团,正是由于这些极性基团的存在,使得薄膜褶皱,卷曲。图 5(b)是经过气氛还原后的石墨烯薄膜的 AFM 图片,按理论分析,氧

化石墨烯/PDDA 复合薄膜经气氛还原后这些极性基团被脱除,薄膜也应该变得较平整。但是从图中发现薄膜的平整性没有得到改善。其粗糙度为 4.179 nm ,而还原前(a 图)为 3.08 nm 。我们分析认为在高温下 Ar/H_2 还原过程中 PDDA 也同样发生碳化反应,产生的气体透过薄膜释放,因此势必会破坏薄膜的平整性。另外在 600°C 高温热处理下的石墨烯薄膜自身也是卷曲不平的。观察图(c),在石墨烯/银复合薄膜的表面有很多分散的柱状突起,根据实验条件,结合 XPS 分析结果我们认为这些分散的柱状突起主要是银粒子造成的。薄膜的粗糙度为 2.86 nm ,反而比石墨烯薄膜的小。这是因为吸附的银离子被还原成银,没有气体的释放,对薄膜的平整性影响不大。因此采用静电自组装技术,以 Ag^+ 取代聚合物阳离子,可以制备出平整的石墨烯/银复合薄膜。

2.3.3 SEM 的测试与分析

图 6 为氧化石墨烯薄膜还原前后和石墨烯/银复合薄膜的 SEM 图片。(a)图所示的氧化石墨烯薄膜凹凸起伏不平,并有很大的褶皱,而经过气氛还原后的石墨烯薄膜(见 b 图)表面比较平整没有大的褶皱。(c)图为石墨烯/银复合薄膜的 SEM 图片。从图片中我们可以清晰的看到:石墨烯薄膜层较平整,没有大的褶皱。银颗粒分布在石墨烯薄膜上,并且有些银颗粒是夹在两层石墨烯薄膜之间,处于半裸露状态。这正是自组装工艺制备多层纳米级薄膜特点的体现。

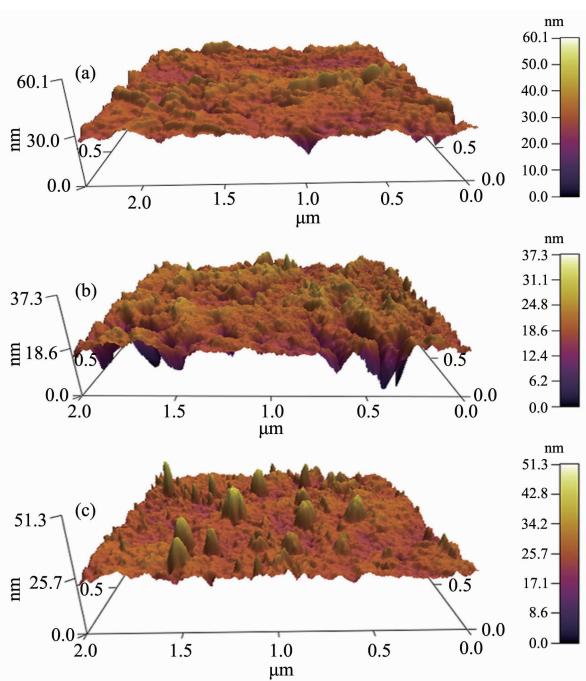


图 5 薄膜(a)氧化石墨烯/PDDA 薄膜;(b)石墨烯薄膜;(c)石墨烯/银复合薄膜(外层是银)的 AFM 图片

Fig.5 AFM images of (a) GO/PDDA film; (b) graphene film and (c) graphene/Ag film

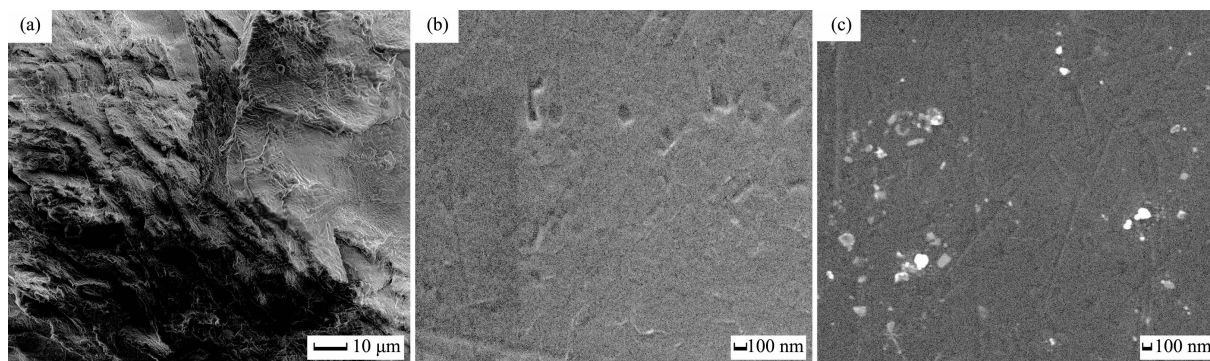


图 6 (a) 氧化石墨烯/PDDA 薄膜;(b) 石墨烯薄膜;(c) 石墨烯/银复合薄膜(外层是银)的 SEM 图片

Fig.6 SEM images of (a) GO/PDDA film; (b) graphene film and (c) graphene/Ag film

2.4 薄膜光、电学性能表征

2.4.1 石墨烯薄膜和石墨烯/银复合薄膜的透过率

氧化石墨烯薄膜与氧化石墨烯/硝酸银复合薄膜经过氢气气氛还原后,由原来的浅棕色转变为浅黑色。这是由于氧化石墨的极性基团在还原过程中发生脱去反应的缘故。对 4 层石墨烯薄膜和石墨烯/银复合薄膜进行了 UV-Vis 分析,所得的透过率结果如图 7 所示。

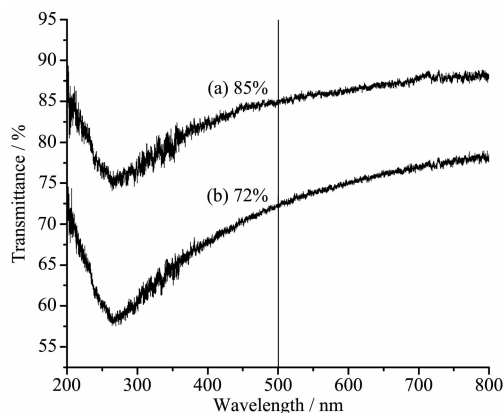


图 7 四层薄膜(a)石墨烯/银复合薄膜;(b) 石墨烯复合薄膜的透过率

Fig.7 Transmittance of four layers (a) graphene/Ag film and (b) graphene film

从图中可以明显的看出,石墨烯/银复合薄膜的透过率比石墨烯薄膜的高。在 $\lambda=500$ nm 时,石墨烯/银复合薄膜的透过率为 85% 左右,而石墨烯薄膜的透过率为 72% 左右。其主要原因是薄膜中存在的纳米银颗粒具有减反射特性^[20]。理论上:当被入射光照射时,纳米银核外电子云发生震荡,产生局域表面等离子激元,起到减反射的作用^[20-24]。因此制备的石墨烯/银薄膜的光透过率得到了很大的提高。

2.4.2 薄膜方块电阻测试与分析

据文献报道,石墨烯具有优异的电学性能。本

实验采用四探针测电阻仪测量 4 层石墨烯薄膜和 4 层石墨烯-银复合薄膜的方阻。测试结果如下表 1。

表 1 氢气处理前后两种薄膜(4 层)的方阻

Table 1 Sheet resistance of two kinds of films (four-layers) which were reduced by H_2

Sample	Before reduced by H_2	After reduced by H_2
GO/PDDA film	$>3 \text{ k}\Omega \cdot \square^{-1}$	$161.39 \text{ k}\Omega \cdot \square^{-1}$
GO/AgNO ₃ film	$>10 \text{ k}\Omega \cdot \square^{-1}$	$99.11 \text{ k}\Omega \cdot \square^{-1}$

由表 1 可很明显的看出:通过静电自组装法获得的氧化石墨烯薄膜与氧化石墨烯/银复合膜方块电阻较大,经氢气气氛热处理后方阻均有较大幅度的降低,这是因为氢气热处理使得薄膜中含氧基团被脱去和聚合物阳离子分解。并且石墨烯/银复合薄膜的方阻明显低于石墨烯薄膜的方阻。这是因为氧化石墨烯/银离子薄膜经过氢气还原后,不仅氧化石墨中导电性差的含氧基团被脱去,而且银离子也被还原成银单质,银是优良的导体,与石墨烯复合后可以提高石墨烯的导电性能。这个研究结果具有很大意义,进一步控制反应条件,如增大银的复合量,有望在不降低透光性的情况下进一步提高薄膜导电性。

3 结 论

采用静电自组装技术和 Ar/H_2 还原工艺,成功制备出生长均匀的石墨烯/银复合薄膜。XPS 检测证明了银粒子的存在。相比于石墨烯薄膜,石墨烯/银复合薄膜具有较优的光、电性能,其 500 nm 处透过率为 85%,而石墨烯薄膜仅为 72%;薄层方块电阻为 $99.11 \text{ k}\Omega \cdot \square^{-1}$,而石墨烯薄膜为 $161.39 \text{ k}\Omega \cdot \square^{-1}$ 。研究结果表明银的加入可以同时改善薄膜的透光性和导电性。由于银含量较少(0.02at%),因此在后续研究中将进一步考察银含量对薄膜性能的影响。

参考文献:

- [1] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, **2007**,**6**(3):183-191
- [2] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. *Nat.*, **2007**,**446** (7131):60-63
- [3] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2005**,**102**(30):10451-10453
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Sci.*, **2004**, **306**(5696):666-669
- [5] Kevin Bullis. <http://www.technologyreview.com/Nanotech/20119/page1/>
- [6] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. *Nat.*, **2007**,**448** (7152):457-460
- [7] Li D, Müller B M, Gilje S, et al. *Nat. Nanotech.*, **2007**,**451**: 101-105
- [8] ZHU Gui-Qin(朱桂琴), SHI Jian-Gong(史建公), WANG Wan-Lin(王万林). *Sci. Rev.(Kexue Daobao)*, **2010**,**28**(22): 112-117
- [9] DUAN Li(段理), YU Xiao-Chen(于晓晨), WANG Zhuo(王卓), et al. *Mater. Rev.(Cailiao Daobao)*, **2010**,**24**(10):132-142
- [10] FENG Yi(凤仪), YUAN Hai-Long(袁海龙), ZHANG Min(张敏). *Chin. J. Nonferr. Metal.(Zhongguo Youshejingshu Xuebao)*, **2004**,**14**(9):1451-1455
- [11] Xu C, Wang X. *Small*, **2009**,**5**(19):2212-2217
- [12] Pasricha R, Gupta S, Srivastava A K. *Small*, **2009**,**5** (20): 2253-2259
- [13] Onoda M, Chuma A, Nakayama H, et al. *J Phys D: Appl. Phys.*, **1997**,**30**:2364-2372
- [14] Hee K W, Filip P. *Wear*, **2005**,**259** (7/8/9/10/11/12):1088-1096
- [15] Yumitori S. *J. Mater. Sci.*, **2000**,**35**(1):139-146
- [16] Kozlowski C, Sherwood P M A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1984**,**80**:2099-2107
- [17] Shin H J, Kim K K, Benayad A, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**,**19**(12):1987-1992
- [18] Park S, Ruoff R S. *Nat. Nanotechnol.*, **2009**,**4**(4):217-224
- [19] Becerril H A, Mao J, Liu Z, et al. *ACS Nano.*, **2008**,**2**(3): 463-470
- [20] HAN Tao(韩涛), MENG Fan-Ying(孟凡英), ZHANG Song(张松), et al. *Acta Phys. Sin.(Wuli Xuebao)*, **2011**,**60**(2):1-5
- [21] HONG Xin(洪昕), DU Dan-Dan(杜丹丹), QIU Zu-Rong(裘祖荣), et al. *Acta Phys. Sin.(Wuli Xuebao)*, **2007**,**56** (12): 7219-7225
- [22] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. *Nat.*, **2003**,**424**(6950): 824-830
- [23] Zhang H X, Gu Y, Gong Q H. *Chin. Phys.*, **2008**,**17** (7): 2567-2573
- [24] HUANG Qian(黄茜), ZHANG Xiao-Dan(张晓丹), WANG Shuo(王烁), et al. *Acta Phys. Sin.(Wuli Xuebao)*, **2009**,**58** (4):2731-2737