



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 204496943 U

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201520154437. 0

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

(22) 申请日 2015. 03. 18

(73) 专利权人 西交利物浦大学

地址 215123 江苏省苏州市工业园区仁爱路  
111 号

(72) 发明人 吴京锦 赵策洲 赵胤超

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有  
限公司 32103

代理人 范晴

(51) Int. Cl.

H01B 1/04(2006. 01)

H01B 13/00(2006. 01)

H01L 31/0224(2006. 01)

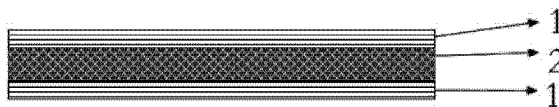
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 实用新型名称

基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜

(57) 摘要

本实用新型公开了一种基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜,其特征在在于,包括至少 2 层石墨烯薄膜层,以及间隔设于相邻石墨烯薄膜层之间的铜纳米线层,本实用新型的柔性透明导电薄膜不仅制备方法简单,而且以高透光率,高导电率,柔性的石墨烯/铜纳米线/石墨烯夹层结构代替传统的氧化铟锡透明电极,避免了传统材料高昂的制作成本和易脆的缺点,提高了基于其所制成的光电器件的效率和柔性度,同时降低了光电器件的生产成本,同时通过铜纳米线的应用,促进了电子在石墨烯晶粒之间的传输效率,相较于石墨烯薄膜,大大增加了透明导电薄膜的导电率,提高了基于其所制成的薄膜太阳能电池的光电转换效率。



1. 一种基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜,其特征在于,包括至少 2 层石墨烯薄膜层,以及间隔设于相邻所述石墨烯薄膜层之间的铜纳米线层。

2. 根据权利要求 1 所述的基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜,其特征在于,所述石墨烯薄膜层的厚度为 0.34 ~ 3.4nm。

3. 根据权利要求 1 所述的基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜,其特征在于,所述铜纳米线层中铜纳米线的直径为 10 ~ 100nm,长度为 1 ~ 10um,相邻铜纳米线的中心距为 5 ~ 1000nm。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜,其特征在于,所述铜纳米线层的光传输率大于 85%,薄层电阻  $< 10 \Omega / \text{sq}$ 。

## 基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜

### 技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种柔性透明导电薄膜,尤其是涉及一种基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜。

### 背景技术

[0002] 太阳能电池的透明电极,要求具有较高的光透射率和良好的传导电流的功能,传统的透明电极为氧化铟锡(ITO),和其他材料相比,ITO具有很高的光透射率,低方块电阻,符合了电极对高效传输光能和传导电流的要求。然而,传统的透明电极,为了减小方块电阻而提高薄膜厚度时,其光传输率会随着厚度的增加而降低。另外,传统的透明电极脆性易碎,利用其制造的光电器件易损坏。同时铟还是一种比较稀有的材料,导致了透明电极的制作成本比较高。

[0003] 石墨烯是一种二维结构的碳材料,具有高透光率为97%,突出的导热率为 $5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,高的电子迁移率为 $10000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 等优良性质,另外,其单层厚度仅有0.34nm,柔韧易弯曲。目前,制备石墨烯的方法包括机械剥离法,氧化还原法,化学气相沉积法等,可大批量生成,且成本较低。因此,石墨烯薄膜可作为最有潜力的替代传统透明电极的材料,可降低太阳能电池的生产成本,也可提高电池的柔韧性。

[0004] 相比于基于ITO的太阳能电池,基于CVD方法制备、转移得到的石墨烯薄膜的太阳能电池在光电转换效率方面并不占优势,其中一个原因是CVD方法制得的石墨烯薄膜晶粒比较小,由于晶界的作用,电子传输受到影响,电导率也大大降低。

### 发明内容

[0005] 本实用新型目的是:提供一种基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜及其制备方法,该柔性透明导电薄膜不仅制备方法简单,石墨烯薄膜和铜纳米线的应用在保证高透光率的同时,还大大提高了电导率,同时该柔性透明导电薄膜还具有良好的柔韧性和较低的生产成本。

[0006] 本实用新型的技术方案是:一种基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜,包括至少2层石墨烯薄膜层,以及间隔设于相邻所述石墨烯薄膜层之间的铜纳米线层。

[0007] 作为优选的技术方案,所述石墨烯薄膜层的厚度为0.34~3.4nm。

[0008] 作为优选的技术方案,所述铜纳米线层中铜纳米线的直径为10~100nm,长度为1~10 $\mu\text{m}$ ,相邻铜纳米线的中心距为5~1000nm。

[0009] 作为优选的技术方案,所述铜纳米线层的光传输率大于85%,薄层电阻 $<10\Omega/\text{sq}$ 。

[0010] 上述基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0011] (1) 采用常压化学气相沉积法制备带有铜箔衬底的石墨烯薄膜层,在所述石墨烯薄膜层上旋涂聚甲基丙烯酸甲酯和丙酮的混合溶液,干燥后放入三氯化铁溶液中刻蚀铜箔衬底,然后用丙酮去除转移介质,再将石墨烯薄膜层转移到 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 片或玻璃片上;

[0012] (2)将氢氧化钠溶液、硝酸铜溶液、乙二胺、水合肼按 20: 1: 0.05~0.2: 0.05~0.1 的体积比配好并倒入烧瓶中,震荡摇匀,其中硝酸铜溶液的浓度为 1~15mol/L,氢氧化钠溶液的浓度为 20~300mol/L,把烧瓶在 40~80℃ 温度下水浴加热,同时进行磁力搅拌持续 0.5~2h,直至底部溶液颜色为无色澄清,继续磁力搅拌 1~10mins,生长铜纳米线并漂浮在溶液表面,直到底部溶液呈红色,倒入离心管中,并注入聚乙烯吡咯烷酮,离心使得铜纳米线和聚乙烯吡咯烷酮分层,将离心管冰浴静置,最后将铜纳米线取出,并反复用无水乙醇和去离子水超声清洗,将烘干后的铜纳米线溶于 PEDOT:PSS 水溶液中,均匀混合后旋涂在步骤(1)所得到的石墨烯薄膜上,然后在 120℃ 环境下,进行 10~40mins 烘干,得到覆于石墨烯薄膜层上的铜纳米线层;

[0013] (3)采用步骤(1)的方法制备石墨烯薄膜层,然后将石墨烯薄膜层转移到步骤(2)所得到的铜纳米线层上,之后放入管式炉中,在氩气氛围下,150~300℃ 退火 30mins,得到基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜,本方法可根据需要继续重复步骤(2)和步骤(3)的方法制备第 N-1 层铜纳米线层和第 N 层石墨烯薄膜层,其中 N 大于 2。

[0014] 作为优选的技术方案,步骤(1)中所述常压化学气相沉积法制备带有铜箔衬底的石墨烯薄膜层的具体步骤为:将铜箔超声波清洗 3~20mins 后放于石英片上并一起置于管式炉中央,在氩气和氢气保护下,升温至 950~1030℃ 后退火处理 30~60mins,然后通入碳源,在金属催化下,碳原子在铜箔上沉积,反应 20~40mins 后快速降温,得到生长在铜箔上的石墨烯薄膜层。

[0015] 作为优选的技术方案,步骤(1)中所述铜箔依次采用异丙醇、丙酮、三氯化铁、去离子水溶液进行超声波清洗。

[0016] 作为优选的技术方案,步骤(2)中的旋涂转速为 2500~3500rpm,旋涂时间为 30~1200s。

[0017] 作为优选的技术方案,步骤(2)中将超声波清洗过后的铜纳米线在氮气和氢气保护下进行退火处理,退火温度为 200℃,时间为 20~40mins。

[0018] 本实用新型的优点是:

[0019] 1. 本实用新型基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜,以高透光率,高导电率,柔性的石墨烯/铜纳米线/石墨烯夹层结构代替传统的氧化铟锡透明电极,避免了传统材料高昂的制作成本和易脆的缺点,提高了基于其所制成的光电器件的效率和柔性度,同时降低了光电器件的生产成本;

[0020] 2. 本实用新型基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜,通过铜纳米线的应用,促进了电子在石墨烯晶粒之间的传输效率,同时相较于石墨烯薄膜,大大增加了透明导电薄膜的导电率,提高了基于其所制成的薄膜太阳能电池的光电转换效率;

[0021] 3. 本实用新型基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜,通过石墨烯和铜纳米线的复合应用,在满足电导率的前提下,提高了透光率,从而提高了太阳电池的外量子效应和光电转化能力;

[0022] 4. 本实用新型基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜,通过石墨烯和铜纳米线的复合应用,提高了导电薄膜的柔性,使得弯折度从  $<60^\circ$  增大到  $<138^\circ$ 。

附图说明

- [0023] 下面结合附图及实施例对本实用新型作进一步描述：
- [0024] 图 1 为本实用新型的覆有铜箔衬底和转移介质的石墨烯薄膜层的示意图；
- [0025] 图 2 为本实用新型的覆有铜纳米线层的石墨烯薄膜层的示意图；
- [0026] 图 3 为本实用新型基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜的示意图。
- [0027] 其中：1 石墨烯薄膜层，2 铜纳米线层，3 铜箔，4 转移介质层。

### 具体实施方式

[0028] 以下结合具体实施例和附图对上述方案做进一步详细说明。

#### [0029] 实施例 1

[0030] (1) 首先将铜箔分别经过异丙醇、丙酮、三氯化铁、去离子水溶液超声波清洗 10mins 后放于石英片上并一起置于管式炉中央，在氩气 (500sccm) 和氢气 (100sccm) 混合气氛的保护下，升温至 1000℃，然后进行 60mins 的退火处理，之后保持温度不变，向反应室通入甲烷 (30sccm)，利用金属催化甲烷，使得碳原子在铜箔上沉积，反应时间为 30mins，然后快速降温，得到生长在铜箔上的石墨烯薄膜层，接着将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和丙酮的混合溶液旋涂在石墨烯薄膜层的一个侧面上，干燥后，放入三氯化铁溶液中刻蚀铜箔衬底，最后得到带有转移介质的石墨烯薄膜层，然后用丙酮去除转移介质，再将石墨烯薄膜层转移到 SiO<sub>2</sub>/Si 片或玻璃片上。

[0031] (2) 将 20mL 氢氧化钠 (20mol/L)、1mL 硝酸铜 (1mol/L)、150μL 乙二胺 (EDA) 和 75μL 水合肼依次倒入烧瓶中，震荡摇匀，把烧瓶在 60℃ 温度下水浴加热，同时进行磁力搅拌持续 0.5h，直至底部溶液颜色为无色澄清，然后，继续温和磁力搅拌 6mins，开始生长铜纳米线漂浮在溶液表面，直到底部溶液呈红色，反应结束，之后将溶液倒入离心管中，并注入聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)，离心使得纳米线和聚乙烯吡咯烷酮分层，将离心管冰浴静置，最后将铜纳米线取出，并反复用无水乙醇和去离子水超声清洗，为得到表面平滑的铜纳米线，将清洗过后的铜纳米线在氮气和氢气混合气氛的保护下进行退火处理，反应温度为 200℃，时间为 30mins，将烘干后的铜纳米线 (1mg) 溶于 1mL 高分子聚合物 (PEDOT:PSS) 水溶液中，将均匀混合后的溶液旋涂在步骤 1) 所得到的石墨烯薄膜层上 (旋涂速度 3000rpm，旋涂时间 40s)，然后在 120℃ 环境下，进行 20mins 烘干，得到覆于石墨烯薄膜层上的铜纳米线层。

[0032] (3) 采用步骤 (1) 的方法制备石墨烯薄膜层，然后将石墨烯薄膜层转移到步骤 2) 所得到的铜纳米线层上，之后放入管式炉中，在氩气氛围下，150~300℃ 退火 30mins，得到基于石墨烯夹层结构的柔性透明导电薄膜。

[0033] 该薄膜的透光率 >85%，方块电阻 30 Ω/sq，弯折度 >70°。

#### [0034] 实施例 2

[0035] 本实施例 2 除了以下步骤 (2) 外，其他步骤 (1)、步骤 (3) 都与实施例 1 相同，其步骤 (2) 具体方法如下：

[0036] (2) 将 20mL 氢氧化钠 (300mol/L)、1mL 硝酸铜 (10mol/L)、100μL 乙二胺 (EDA) 和 70μL 水合肼依次倒入烧瓶中，震荡摇匀，然后，把烧瓶在 80℃ 温度下水浴加热，同时进行磁力搅拌持续 0.5h，直至底部溶液颜色为无色澄清，然后，继续温和磁力搅拌 6mins，开始生长铜纳米线漂浮在溶液表面，直到底部溶液呈红色，反应结束，之后将溶液倒入离心管中，并注入聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)，离心使得纳米线和聚乙烯吡咯烷酮分层，将离心管冰浴静

置,最后将铜纳米线取出,并反复用无水乙醇和去离子水超声清洗,为得到表面平滑的铜纳米线,将清洗过后的铜纳米线在氮气和氢气混合气氛的保护下进行退火处理,反应温度为 $200^{\circ}\text{C}$ ,时间为30mins,将烘干后的铜纳米线(2mg)溶于1mL高分子聚合物(PEDOT:PSS)水溶液中,将均匀混合后的溶液旋涂在步骤1)所得到的带有转移介质的石墨烯薄膜层上(旋涂速度3000rpm,旋涂时间40s),然后,在 $120^{\circ}\text{C}$ 环境下,进行30mins烘干,得到覆于石墨烯薄膜层上的铜纳米线层。

[0037] 该薄膜的透光率 $>85\%$ ,方块电阻 $30\ \Omega/\text{sq}$ ,弯折度 $>90^{\circ}$ 。

[0038] 上述实施例仅例示性说明本实用新型的原理及其功效,而非用于限制本实用新型。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本实用新型的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本实用新型所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本实用新型的权利要求所涵盖。

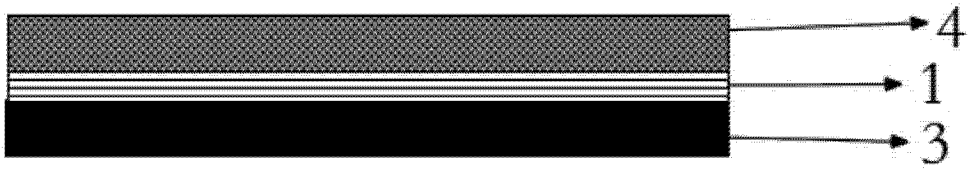


图 1

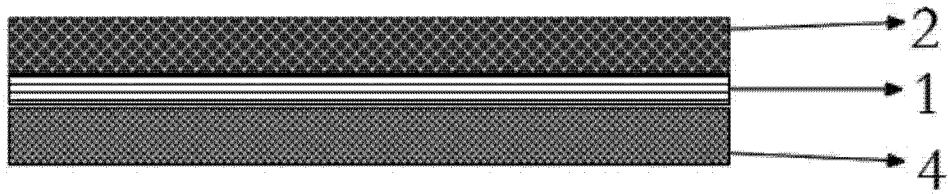


图 2

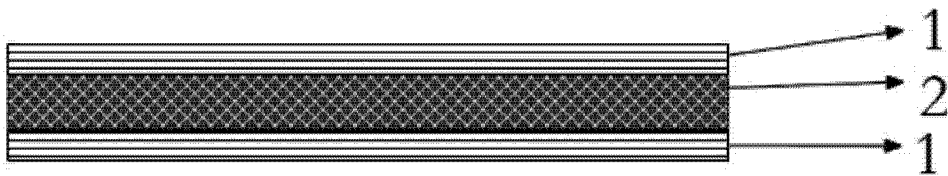


图 3