

## 利用石墨烯/奈米碳管於透明電極中有效調控其功函數

黃任賢 黃瑞雄 李秋萍

台灣中油綠能科技研究所

高雄市楠梓區左楠路二號

### 摘要

本研究利用化學法開發出一種可以大量生產、快速而簡單的方法合成石墨烯/奈米碳管複合材料。同時此方法可以自由調變石墨烯/奈米碳管複合材料之功函數。研究結果顯示利用鹼金屬碳酸鹽類摻雜於石墨烯/奈米碳管複合材料當中，可以有效地調節石墨烯/奈米碳管複合材料之功函數。依據不同的鹼金屬碳酸鹽類的摻雜，我們發現石墨烯/奈米碳管複合材料之功函數可以從5.1降低至3.4 eV。我們利用較低功函數之石墨烯複合材料(3.4 eV)製作透明電極應用於倒置結構之有機太陽能電池，發現較低功函數之石墨烯/奈米碳管複合薄膜可以有效地傳導電子，因此可獲得較高之光電轉換效率(1.27%)。石墨烯系統透明電極所擁有之調節功函數的能力，將可幫助未來於可撓曲式透明電極之應用。

**關鍵詞：**石墨烯，透明電極，太陽能電池，界面活性劑，功函數，陰極

## Synthesis of Carbon Nanotubes over Sol-Gel Deposited Substrates from Acetylene by Thermal Chemical Vapor Deposition

JEN-HSIEN HUANG, JUI-HSIUNG HUANG, AND CHIU-PING LI

*Green Technology Research Institute, CPC Corporation,*

*No. 2, Zuonan Rd., Nanzi Dist., Kaohsiung City 81126, Taiwan*

### ABSTRACT

In this study, we have developed a high-throughput, facile strategy for tuning the value of  $\Phi_w$  of solution-processed rGO-SWCNT films through systematic doping with alkali carbonates, potentially opening up a new route toward  $\Phi_w$ -tunable graphitic materials. We found that the work functions ( $\Phi_w$ ) of solution-processable, functional graphene/carbon nanotube-based transparent conductors were readily manipulated, varying between 5.1 and 3.4 eV, depending on the nature of the doping alkali carbonate salt. We used the graphene-based electrodes possessing lower values of  $\Phi_w$  as cathodes in inverted-architecture polymer photovoltaic devices to effectively collect electrons, giving rise to an optimal power conversion efficiency of 1.27%. The ability to tailor the electrical properties of graphene-based transparent electrodes should boost the development of flexible and ITO-free optoelectronics.

**Key Words:** Graphene, Transparent electrode, Solar cells, Surfactant, Work function, Cathode

## 一、前言

由於在顯示器、太陽能電池、感測器、及手持式通訊系統的廣泛應用，可撓性光電元件的開發成爲了近年科技研發的矚目重點，高傳導性的銦錫氧化物(ITO)是光電元件透明電極的一般常用材料，然而銦錫材料的短缺、複雜的製備過程及較差的機械撓曲能力，皆限制了氧化銦錫在可撓性系統中的使用，而無法達到廣泛的運用[1-4]。相較之下，石墨烯分子則是由單層碳原子所組成，於2004年Novoselo教授以實驗的方式純化出來[3]，Novoselo教授也因此獲得2010年諾貝爾物理學獎；又因石墨烯分子具有絕佳的光學及電性表現，因此石墨烯已被廣泛的應用於透明電極的研究工作中。目前大面積之石墨烯薄膜可經由化學氣相沉積法(CVD)來製備，接著再利用轉印的技術將石墨烯從金屬基板上轉移至其他基板。然而此一製程所需之溫度過高，同時轉印的過程繁複容易使得石墨烯遭受污染以及破壞，因此限制了此方法的量產應用[5-9]。而另一常見的石墨烯製作方法爲化學剝離法，此方法是利用強酸與氧化劑將石墨氧化爲氧化石墨烯，使其分散至水溶液中。由於在水溶液中可以高度分散的緣故，因此方法不僅可以大量生產同時也可大面積製作石墨烯薄膜。此氧化石墨烯由於在強酸與強氧化劑的作用之下，因此喪失了原本的高導電性，但是在經過適當的還原劑或高溫處理仍然可以將其共軛的結構修復，並使其恢復爲導體的狀態。然而，雖然經過適當之處理可以將其化學結構修復，但是仍然有許多結構缺陷無法移除，因此利用化學剝離法所得之石墨烯薄膜其導電性遠不及利用化學氣相沉積法所得到的石墨烯薄膜[10-13]。

另一方面在光電元件透明電極的應用當中，除了要求高的導電度之外和主動層之間有效的電荷注入或移出也是非常重要的。一般來說，石墨烯的功函數大約介在5.0~5.2 eV之間[14-19]。然而如此高的功函數在有機光電元件當中，只能應用於幫助電洞注入的陽極。因此在本研究當中，爲了改善化學剝離法低導電度的問題，我們將奈米碳管分散於氧化石墨烯當中，將奈米碳管當作是一導電之架橋串連其他孤立之石墨烯，藉此降低整體之偏電阻。同時我們利用鹼金屬碳酸鹽類之摻雜，在經過適當溫度的處理以後，鹼金屬碳酸鹽類將會分解成爲鹼金屬氧化物覆蓋於石墨烯/奈米碳管複合膜之上。由於鹼金屬氧化物一般擁有較低之功函數，因此我

們可利用此方法來調整石墨烯薄膜之功函數，使其不僅可適用於電動之注入同時也可幫助電子之傳導。本研究中我們使用了X射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectrometry, XPS)量測功函數與摻雜鹼金屬碳酸鹽之間的相關性，最後我們製作倒置有機太陽能電池來證正可調式功函數之石墨烯電極的使用潛力。

## 二、實驗方法

本研究利用Hummer方法將石墨在強氧化劑的環境之下反應成氧化石墨烯。首先將石墨(1g)、 $\text{NaNO}_3$ (1g)和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (46ml)在冰浴的情況下攪拌均勻，之後緩緩加入 $\text{KMnO}_4$ (6g)並且在室溫底下攪拌一小時。之後再加入80ml的水並且將反應物之溫度提高至90 °C持溫一小時。將反應物加入30%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ (6ml)。最後將沉澱物過濾得到之固體在經過反覆地清洗，最後得到氧化石墨烯產物。太陽能電池元件的部分，首先將透明導電玻璃利用蝕刻之方法圖樣畫並經過適當之清洗，之後將PEDOT:PSS旋塗於電極之上，同時經過150 °C之溫度烘烤一小時，之後將主動層旋塗於經PEDOT:PSS修飾之透明電極之上，最後將鈣和鋁以熱蒸鍍之方法鍍於主動層之上面。薄膜之穿透度利用紫外-可見光吸收光譜量測，表面形貌的部分則利用原子力顯微鏡(Atomic force microscopy, AFM)、掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)以及穿透式電子顯微鏡觀察(Transmission electron microscopy, TEM)。化學組成以及分布則利用X-射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)以及能量分析(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)分析。

## 三、結果與討論

穿透式電子顯微鏡影像顯示，氧化石墨烯爲單原子層之分布(圖1a)，而奈米碳管在電子顯微鏡的觀察之下，發現其具有嚴重的聚集現象(圖1b)。由於氧化石墨烯(GO)的化學結構同時具備親水性與親油性之官能基，因此再添加奈米碳管時，氧化石墨烯可具有類似界面活性劑之功能來分散奈米碳管。同時由於奈米碳管與石墨烯的表面可藉由 $\pi$ - $\pi$ 鍵之作用，使得奈米碳管與石墨烯的表面緊密地結合(圖1c-d)。如此可以使奈米碳管均勻地分散於石墨烯當中，同時可幫助整

體複合膜之導電性。

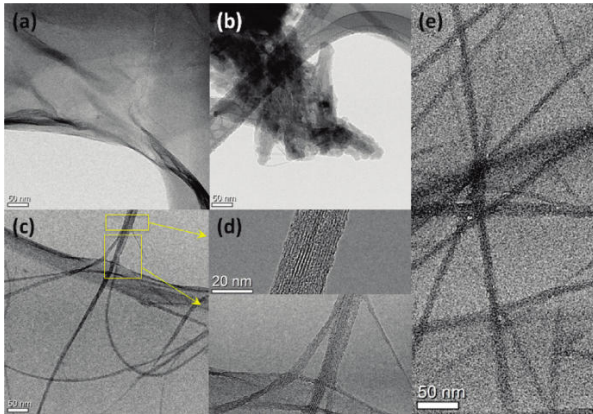


圖1. 氧化石墨烯、奈米碳管、氧化石墨烯/奈米碳管複合材料之電子顯微鏡影像。

原子力顯微鏡影像顯示，氧化石墨烯薄膜之厚度與寬度分別約為1-3 nm以及1-7  $\mu\text{m}$ ，推測約為1-3層的石墨烯堆疊所造成；而奈米碳管由於自身聚集之現象使得表面平均粗糙度高達35 nm。然而，當利用石墨烯來分散奈米碳管之後，其平均粗糙度可降低至5 nm。此結果顯示石墨烯的確可以扮演一介面活性劑之角色用以分散奈米碳管。同時由於奈米碳管可以將孤立之氧化石墨烯串聯起來，因此其功用如同導電架橋一般可以降低整體材料之偏電阻，提升其透明電極之應用性。

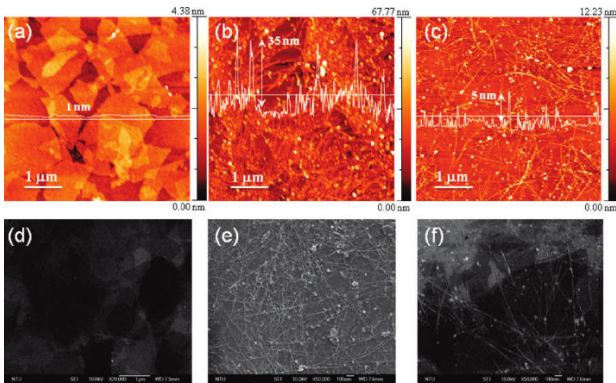


圖2. 氧化石墨烯、奈米碳管、氧化石墨烯/奈米碳管複合之原子力顯微鏡之影像

為了探討此材料於透明電極之應用性，我們量測了此材料之穿透度以及偏電阻與層數之間的關係。在波長550 nm之光源量測下，基板穿透度隨材料度膜層數增加而減少，層數1-5層時，穿透強度自88.8%下降至58.7%；而在電阻特性表現上，奈米碳管(SWCNTs)可有效降低石墨烯材料之電阻(電阻特性由四點探針量測)。實驗結果顯示，當複合膜之層數為五層時其片電阻可由954(一層)降至254  $\Omega/\text{sq}$ 。

為了改變石墨烯/奈米碳管複合材料之功函數，於本研

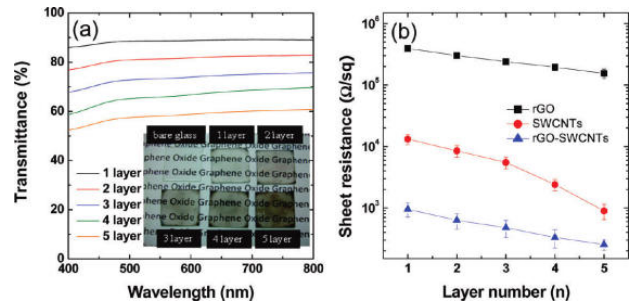


圖3. 氧化石墨烯、奈米碳管、氧化石墨烯/奈米碳管複之穿透度圖譜與膜後和片電阻之關係

究中我們嘗試利用碳酸鹽類的摻雜，試圖調整材料之功函數。圖4為經由不同碳酸鹽類之摻雜後，石墨烯/奈米碳管複合材料之功函數變化情形，發現當經過碳酸銣之摻雜以後此複合材料之功函數可以由原本的5.2 eV下降至3.4 eV。此結果顯示，我們將可利用此方法調整石墨烯導電薄膜之功函數，未來不僅可將石墨烯應用於電洞之傳導層，同時也可將其應用於電子注入層。

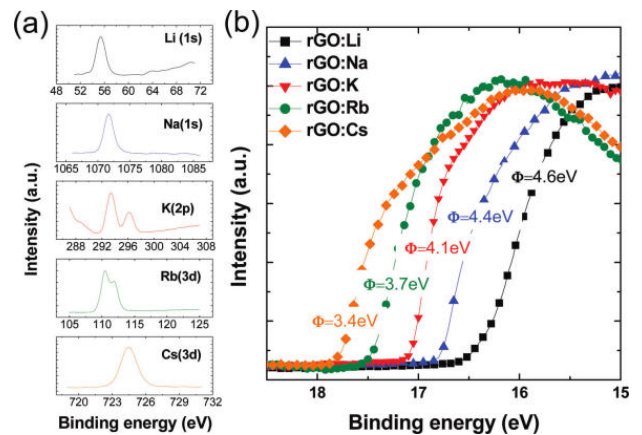


圖4. 石墨烯/奈米碳管於不同碳酸鹽類摻雜之下，其功函數之變化情形

為了研究經過碳酸銣( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) 摻雜之石墨烯/奈米碳管之表現形貌與元素分佈與表面型態。我們使用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)與能量分析(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)影像比較顯示，銣原子均勻分佈於還原石墨烯(rGO)材料基底層與奈米碳管(SWCNTs)周圍；原子力顯微鏡(AFM)影像顯示奈米碳管在摻雜碳酸銣後，其厚度增加且石墨烯薄膜表面覆蓋了一層碳酸銣薄膜。

為了驗證經過摻雜之後的石墨烯薄膜是否可以應用於電子注入層，我們將此摻雜過之石墨烯作為陰極透明電極製作倒置結構之有機太陽能電池。實驗結果顯示，當石墨烯經過碳酸銣之摻雜以後所製作之倒置太陽能電池可獲得最

高之光電流與電壓，此結果代表經過鹼金屬碳酸鹽類之摻雜以後，因為功函數下降之關係使得電子更容易傳導。

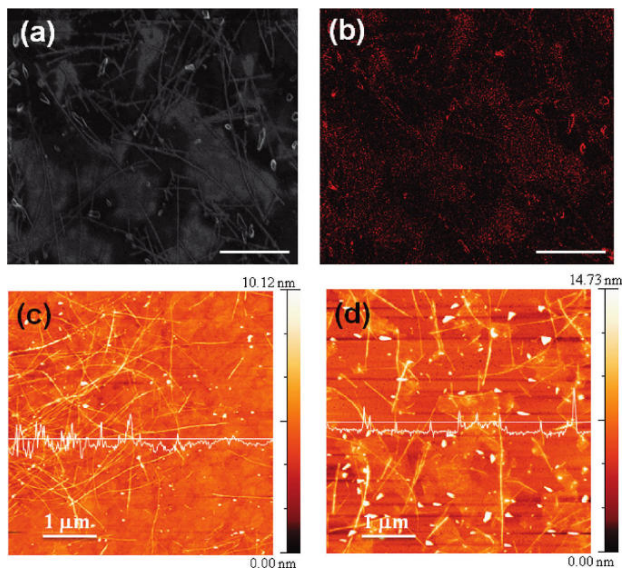


圖5. 石墨烯/奈米碳管於碳酸銫之摻雜前後，其表面形貌與元素分布之比較

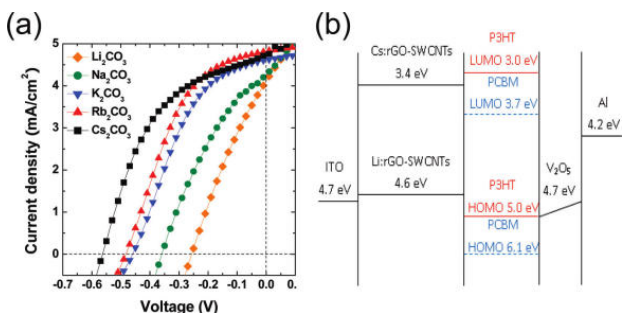


圖6. 石墨烯/奈米碳管於不同碳酸鹽類摻雜之後，應用於倒置結構有機太陽能電池之元件效率

為了進一步探討石墨烯/奈米碳管複合膜之功函數變化機制，我們分析了經過碳酸鉀摻雜之石墨烯於不同退火溫度下之XPS以及UPS圖譜。發現經過摻雜之石墨烯薄膜必須要在200 °C以上退火時，其功函數才可以由4.9降低至3.4 eV。此結果表示經過高溫退火之後，所摻雜之碳酸鉀可能發生某種化學反應導致功函數之下降。因此我們也針對不同退火溫度之下觀察其XPS 之結果，發現當退火溫度逐漸升高至250 °C時，碳酸鉀被高溫分解為各種價態之氧化鉀 (Cs<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、CsO<sub>2</sub>)。然而目前已有許多文獻指出氧化鉀為一具有幫助電子注入特性之材料，且已常用於有機太陽能電池以及發光二極體當中。

為了測試透明電極之可撓性分別對於氧化銻錫(ITO)與混合石墨烯/奈米碳管(rGO-SWCNTs)於聚對苯二甲酸乙

二酯(Polyethylene terephthalate, PET)基板上，比較其彎折角度相對應之基板電阻值，結果顯示石墨烯/奈米碳管相較於氧化銻錫具有較佳的可撓性，其基板電阻值隨著彎折角度(0-60°)並無顯著變化(維持在約300 Ω/sq)，反之氧化銻錫基板電阻值隨著彎折角度而增加。

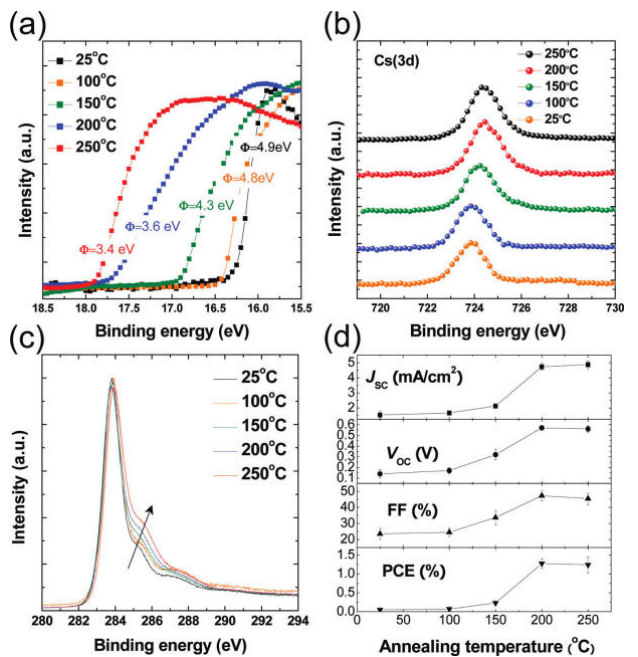


圖7. 石墨烯/奈米碳管於碳酸鉀摻雜之下，經由不同退火溫度之處理，其功函數之變化與太陽能電池元件之表現

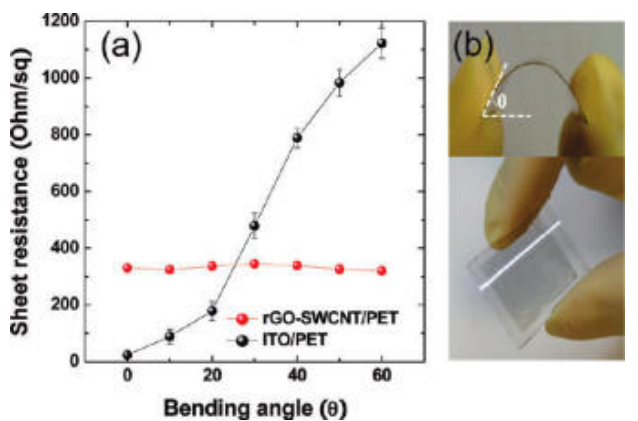


圖8. 石墨烯/奈米碳管透明電極於不同之彎曲角度之下之偏電阻數值

#### 四、結論

本研究以化學還原石墨烯與單層奈米碳管製備出高導性透明電極，為了使石墨烯和單層奈米碳管充分混合，我們將其粉末直接溶於無水聯胺(anhydrous hydrazine)液體

中，而其混合石墨烯/碳管薄膜之功函數可藉由碳酸鹽類之摻雜進行調控。此方法不僅簡單、快速，同時又可大量生產，所得到之產物也可使用於溶液製成，因此非常適合整合於光電元件上之應用。由於功函數可以自由調控的緣故，未來在石墨烯之應用上，除了可以將其應用於電洞之傳導外，同時也可以使用在電子傳輸之緩衝層上。

### 參考文獻

- Lian, K., R. Li, H. Wang, Z. Lu, and J. Zhang (2010) AC Analyses of a Printed Flexible Memory Device. *Organic Electronics*, 11, 1141-1144.
- Zhang, F., M. Funahashi, N. Tamaoki, (2010) Flexible Field-Effect Transistors from a Liquid Crystalline Semiconductor by Solution Processes. *Organic Electronics*, 11, 363-368.
- Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 666-669.
- De Arco, L. G., Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, C. Zhou (2010) Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. *ACS Nano*, 4, 2865-2873.
- Choe, M., B. H. Lee, G. Jo, J. Park, W. Park, S. Lee, W. K. Hong, M. J. Seong, Y. H. Kahng, K. Lee (2010) Efficient Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells with Transparent Multi Layer Graphene Electrodes. *Organic Electronics*, 11, 1864-1869.
- Geng, J., L. Liu, S. B. Yang, S. C. Youn, D. W. Kim, J. S. Lee, J. K. Choi, H. T. Jung (2010) A Simple Approach for Preparing Transparent Conductive Graphene Films Using the Controlled Chemical Reduction of Exfoliated Graphene Oxide in an Aqueous Suspension. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 14433-14440.
- Kalita, G., M. Matsushima, H. Uchida, K. Wakita, M. Umeno (2010) Graphene Constructed Carbon Thin Films as Transparent Electrodes for Solar Cell Applications. *Journal of Material Chemistry*, 20, 9713-9717.
- Hong, T. K., D. W. Lee, H. J. Choi, H. S. Shin, B. S. Kim (2010) Transparent, Flexible Conducting Hybrid Multilayer Thin Films of Multiwalled Carbon Nanotubes with Graphene Nanosheets. *ACS Nano*, 4, 3861-3868.
- Chang, H., G. Wang, A. Yang, X. Tao, X. Liu (2010) A Transparent, Flexible, Low-Temperature, and Solution Processable Graphene Composite Electrode. *Advanced Functional Materials*, 20, 2893-2902.
- Park, H., J. A. Rowehl, K. KangKim, V. Bulovic, J. Kong (2010) Doped Graphene Electrodes for Organic Solar Cells. *Nanotechnology*, 21, 505204-505210.
- Li, X., Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, R. S. Ruoff (2009) Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters*, 9, 4359-4363.
- Kim, K. S., Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong (2009) Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. *Nature*, 457, 706-710.
- Li, X., W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc (2009) Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324, 1312-1314.
- Su, C. Y., A. Y. Lu, Y. Xu, F. R. Chen, A. N. Khlobystov, L. -J. Li (2011) High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. *ACS Nano*, 5, 2332-2341.
- Wu, J., M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans (2010) Organic Light-Emitting Diodes on Solution- Processed Graphene Transparent Electrodes. *ACS Nano*, 4, 43-48.
- Tung, V. C., L. M. Chen, M. J. Allen, J. K. Wassei, K. Nelson, R. B. Kaner, Y. Yang (2009) Low-Temperature Solution Processing of Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Materials for High-Performance Transparent Conductors. *Nano Letters*, 9, 1949-1955.
- Jung, J. W., J. U. Lee, W. H. Jo (2010) High-Efficiency Polymer Solar Cells with Water-Soluble and Self-Doped Conducting Polyaniline Graft Copolymer as Hole Transport Layer. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 633-637.
- Schedin, F., A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov (2007) Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. *Nature Materials*, 6, 652-655.
- Dong, X. C., D. L. Fu, W. J. Fang, Y. M. Shi, P. Chen, L. J. Li (2009) Doping Single-Layer Graphene with Aromatic Molecules. *Small*, 5, 1422-1426.