



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

水相浮力輔助法製備石墨烯可撓式透明導電極與液晶

元件應用

Fabrication of graphene-based flexible transparent conductive
film by floating-assisted method and its liquid crystal device
application

研究生：張元碩

Yuan-Shuo Chang

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 107 年 7 月

July 2018



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

水相浮力輔助法製備石墨烯可撓式透明導電極與液晶

元件應用

Fabrication of graphene-based flexible transparent conductive
film by floating-assisted method and its liquid crystal device
application

研究生：張元碩

Yuan-Shuo Chang

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 107 年 7 月

July 2018

致謝

時間過得真快，兩年研究所生涯就要告一段落了，剛踏進中山大學時才發現跟我的母校完全不一樣啊，有山有海有猴子，真是漂亮的校園。加上大學四年，我在高雄求學的這六年，感謝有表姐的照顧，讓我有個棲身之地，可以來高雄市區這裡吃喝玩樂。也感謝我的父母讓我無後顧之憂可以安心地在高雄讀書，以及感謝陳軍互老師這兩年來的辛勤指導，讓我獲益良多，還有口試委員吉凱明教授和蔣昭明教授給予我論文的建議與指教，才能順利完成這本論文。

一開始剛進實驗室，感謝有田力文學長的帶領，教我製作 CVD 石墨烯、透明導電薄膜，沒有您打下的基礎就沒有我今天的這本論文。在實驗室這兩年也認識許多朋友，也和從小認識的德輔繼續當同學，還有柏鈞、旻娟、仁懷、銘奇、立婷、小馬、亞庭、Joey，大家一起在實驗室聊天聊地吵吵鬧鬧，讓我的碩士生涯充滿歡樂。還有感謝學姐曉潔，給了我許多有關 CVD 石墨烯的知識，您永遠是我們敬愛的柱姐。

也感謝這兩年曾經幫助過我的人，光電系洪勇智老師在每次開會給予的建議以及洪老師實驗室的黃家偉學長和林家金同學、光電系陳俐吟老師實驗室的林承歡同學、光電系張美潑老師實驗室的高劼同學及徐國育同學、光電系林宗賢老師實驗室的陳科璋同學，感謝你們在製作 OLED 以及液晶元件上給我的幫助。

最後，在中山的這兩年，有大家的陪伴讓我過得很充實、很快樂，我會好好珍惜這份得來不易的友誼，謝謝你們。

元碩 張

2018 年 7 月 於中山大學 化學系

摘要

可撓式透明導電薄膜目前正快速發展且廣泛應用於穿戴裝置上。由於市面上最常應用的透明導電電極材料為氧化銦錫材料(ITO)，因其脆性大及環境穩定性差等問題而不易做成可撓式導電薄膜。因此，在本研究中我們成功合成大尺寸的氧化石墨烯(Graphene oxide)水溶液，再利用化學方法進行官能基化。官能基化後的氧化石墨烯水溶液再藉由旋轉塗佈法在 6 吋矽晶片上形成均勻的薄膜，接著又旋轉塗佈上一層 PMMA (poly(methyl methacrylate))，再利用新開發的水相浮力輔助法使薄膜浸泡於去離子水中時會自動剝離矽晶片而漂浮在水面上，因而得到較薄、均勻對比佳且高透光的官能基化氧化石墨烯薄膜。接著透過 400°C 及氫氣的環境下將官能基化氧化石墨烯薄膜進行還原，再將其轉移至導電高分子 PEDOT 膜上，藉此結合形成高透光度(93.57%)、導電性佳($371.06 \pm 48.64 \Omega/\text{sq}$)、高穩定性且耐 10000 次彎折的可撓式透明導電薄膜。最後，我們也成功應用此複合薄膜結合高分子分散液晶(PDLC)製成可撓式智慧薄膜，其在交流電 110 V 的驅動下具有 64% 穿透度及上升時間為 1.244 毫秒與下降時間為 183.429 毫秒之反應時間。

關鍵字:可撓式透明導電薄膜、還原官能基化氧化石墨烯、旋轉塗佈法、水相浮力輔助法、智慧薄膜。

Abstract

Flexible transparent conductive films are rapidly developed and widely used in wearable devices. However, the most commonly used transparent conductive electrode material is indium tin oxide (ITO), which remains several problems of brittleness and poor environmental stability, making it difficult to be used as flexible transparent conductive films. Therefore, in this study, we succeeded in synthesizing large-sized graphene oxide aqueous solution with chemical functionalization of bulky and alkyl groups. These functionalized graphene oxides (FGO) were spin-coated on a 6-inch SiO₂ wafer. A layer of PMMA (poly(methyl methacrylate)) was also spin-coated on top of the functionalized graphene oxide film to enable floating-assisted method to peel off a highly transparent FGO film on the water surface. We reduced the functionalized graphene oxide film on the support of copper foil under argon environment at 400°C, and then transferred it onto the conductive polymer PEDOT film to yield PEDOT/rFGO films. These films exhibit high transmittance (93.57%), good conductivity ($371.06 \pm 48.64 \text{ } \Omega/\text{sq}$), high stability, and excellent mechanical strength against over 10000 times of bending. This composite thin film was successfully combined with polymer dispersed liquid crystal (PDLC) for fabrication of flexible smart films, which exhibit 64% transmittance with rise time of 1.244 ms and fall time of 183.429 ms under the applied voltage of 110 V AC.

Keywords: Flexible transparent conductive film, Reduce functionalized graphene oxide,

Spin-coating, Floating-assisted method, Smart film.

目錄

致謝	i
摘要	ii
Abstract.....	iii
目錄	1
圖目錄	4
表目錄	7
第一章、緒論	8
1.1 研究動機	9
1.2 研究背景	10
1.2.1 氧化銻錫電極之性質	10
1.2.2 石墨烯之性質	11
1.2.3 石墨烯之製備方法	12
1.2.3.1 機械剝離法	12
1.2.3.2 碳化矽裂解法	12
1.2.3.3 化學氣相沉積法	13
1.2.3.4 化學剝離法	15
1.2.4 氧化石墨烯薄膜製程	16
1.2.4.1 電泳沉積法	16
1.2.4.2 旋轉或噴灑塗佈法	16
1.2.4.3 浸塗法	17
1.2.4.4 轉印法	17
1.2.4.5 Langmuir–Blodgett 法	17
1.2.5 還原氧化石墨烯之方法	19

1.2.5.1	光還原反應	19
1.2.5.2	光催化反應	19
1.2.5.3	水熱法	19
1.2.5.4	化學還原法	20
1.2.5.5	高溫鍛燒法	21
1.2.6	導電高分子 PEDOT:PSS 之介紹	22
1.2.7	智慧薄膜之介紹	23
1.3	文獻回顧	25
第二章、實驗樣品合成及鑑定方法		30
2.1	實驗藥品	30
2.2	實驗鑑定方法	31
2.3	透明導電薄膜製作	32
2.3.1	以 PAOM 法製備高氧化程度之氧化石墨烯	32
2.3.2	以哈默法製備氧化石墨烯	32
2.3.3	製備官能基化氧化石墨烯	33
2.3.3.1	利用水相浮力輔助法製備官能基化氧化石墨烯薄膜	33
2.3.3.2	官能基化氧化石墨烯的還原	33
2.3.4	以化學氣相沉積法製備單層石墨烯	34
2.3.5	PEDOT:PSS 薄膜之製備	35
2.3.6	複合薄膜之製備	35
2.3.7	可撓式智慧薄膜之製備	36
第三章、研究結果		37
3.1	合成之氧化石墨烯鑑定	37
3.2	合成之官能基化氧化石墨烯鑑定	37
3.3	官能基化氧化石墨烯薄膜	46

3.3.1	以旋轉塗佈法製備不同濃度之薄膜	46
3.3.2	以水相浮力輔助法製備不同濃度之薄膜	48
3.4	還原官能基化氧化石墨烯薄膜	56
3.4.1	化學還原法-氫碘酸	56
3.4.2	化學還原法-硼氫化鈉	56
3.4.3	高溫鍛燒還原法	56
3.5	PEDOT:PSS 薄膜	59
3.5.1	PEDOT 與化學氣相沉積法製備單層石墨烯之複合薄膜	59
3.5.2	PEDOT 與還原官能基化氧化石墨烯之複合薄膜	60
3.5.3	複合薄膜性質探討	60
3.6	可撓式智慧薄膜	65
第四章、研究結果討論		67
4.1	官能基化與水相浮力輔助法之探討	67
第五章、結論		69
參考文獻		70
附錄		78

圖目錄

圖 1-1 由二維的單層石墨烯結構所組成的各種維度材料，零維為富勒烯、一維為奈米碳管以及三維的石墨。	11
圖 1-2 利用(a)機械剝離法所製之石墨烯顯微鏡圖及(b)碳化矽裂解法製備之石墨烯 STM 圖。	12
圖 1-3 利用化學氣相沉積法製備石墨烯之過程。	14
圖 1-4 利用不同金屬催化劑如(a)金屬鎳及(b)金屬銅製備石墨烯之生長機制圖。	14
圖 1-5 利用 PAOM 及哈默法製備氧化石墨烯之合成途徑。	16
圖 1-6 (a)電泳沉積法、(b)旋轉塗佈法、(c)噴灑塗佈法及(d)浸塗法之示意圖。 ..	17
圖 1-7 (a)轉印法及(b)Langmuir-Blodgett 法之示意圖。	18
圖 1-8 (a)光催化還原過程反應式及(b)TiO ₂ 、TiO ₂ -GO 及 TiO ₂ -GR 之照片圖。 ...	19
圖 1-9 利用氫碘酸還原氧化石墨烯之反應機制。	20
圖 1-10 高溫鍛燒還原氧化石墨烯之反應機制。	21
圖 1-11 PEDOT:PSS 之結構式。	22
圖 1-12 利用不同濃度甲酸處理 PEDOT 薄膜之(a)導電度及(b)穩定度。	23
圖 1-13 (a-b)電致變色、(c)高分子分散液晶及(d)懸浮粒子元件之示意圖。	24
圖 1-14 光線通過不同寬度的銀奈米導線的成像示意圖。	26
圖 1-15 製備金屬奈米導線與還原氧化石墨烯導電薄膜示意圖。	26
圖 1-16 利用液-汽交界面使複合材料自組裝成薄膜之示意圖。	27
圖 1-17 (a)銅奈米導線薄膜及(b)塗佈導電高分子在銅奈米導線薄膜上之 SEM 圖。	28
圖 1-18 製備石墨烯/銀奈米導線/高分子複合薄膜之流程圖。	28
圖 2-1 製備還原官能基化氧化石墨烯與 PEDOT 複合薄膜流程圖。	36
圖 2-2 可撓式智慧薄膜結構圖。	36

圖 3-1 合成之三種(a)氧化石墨烯及(b)官能基化氧化石墨烯之 XRD 圖。	40
圖 3-2 合成之三種(a)氧化石墨烯及(b)官能基化氧化石墨烯之拉曼光譜圖。	40
圖 3-3 (a) LGO、(b) SGO 及(c) HGO 之 C 1s XPS 光譜圖。	41
圖 3-4 (a) FLGO、(b) FSGO 及(c) FHGO 之 C 1s XPS 光譜圖。	42
圖 3-5 (a) FLGO、(b)FSGO 及(c) FHGO 之 N 1s XPS 光譜圖。	43
圖 3-6 (a,b) LGO 之 SEM 圖。	44
圖 3-7 tert-Butylamine、LGO 及 FLGO 之 IR 光譜圖。	44
圖 3-8 (a-c)將不同濃度之 FLGO 溶液旋轉塗佈在 SiO ₂ /Si 上及(d-f)利用水相浮力輔助法成膜後再轉移至 SiO ₂ /Si 上之 FLGO 薄膜 SEM 圖。	50
圖 3-9 (a-c)將不同濃度之 FSGO 溶液旋轉塗佈在 SiO ₂ /Si 上及(d-f)利用水相浮力輔助法成膜後再轉移至 SiO ₂ /Si 上之 FSGO 薄膜 SEM 圖。	51
圖 3-10 (a-c)將不同濃度之 FHGO 溶液旋轉塗佈在 SiO ₂ /Si 上及(d-f)利用水相浮力輔助法成膜後再轉移至 SiO ₂ /Si 上之 FHGO 薄膜 SEM 圖。	52
圖 3-11 不同濃度之 FLGO 薄膜以拉曼 mapping 之結果。	53
圖 3-12 不同濃度之 FSGO 薄膜以拉曼 mapping 之結果。	54
圖 3-13 不同濃度之 FHGO 薄膜以拉曼 mapping 之結果。	55
圖 3-14 (a)以 57%氫碘酸還原一面及(b)還原兩面造成破碎的照片 (c)利用 0.01 M 硼氫化鈉還原後的照片 (d)圖 a 及 c 之薄膜透光度圖。	58
圖 3-15 CVD 石墨烯、rFLGO 及 rFHGO 之透光度圖。	58
圖 3-16 PEDOT 薄膜透光度圖。	62
圖 3-17 (a)改變轉速下及(b)改變濃度下所製備之 PEDOT 薄膜透光度及導電度圖。	63
圖 3-18 (a) PEDOT/CVD-graphene 與 PEDOT/rFLGO 之複合薄膜透光度圖、(b)導電薄膜穩定度測試圖、(c) PEDOT/rFLGO 薄膜彎曲 10000 次片電阻值變化圖及(d)薄膜霧度測量圖。	64

圖 3-19 (a) PET(i)、CVD-石墨烯(ii)、rFLGO(1.5 mg/mL) (iii)及 PEDOT/rFLGO (1.5 mg/mL) (iv)之照片 (b)10×10 cm ² 大小之 PEDOT/rFLGO (1.5 mg/mL)導電薄膜照片。	64
圖 3-20 (a)以 PEDOT 及 PEDOT/rFLGO 導電膜所製之 PDLC 元件之 V-T 圖、(b-c)PEDOT 元件及(d-e)PEDOT/FLGO 元件在不同驅動電壓下之反應時間圖。	66
圖 3-21 智慧薄膜(a)通電前與(b)通電後之照片。	66
圖 4-1 利用 tert-Butylamine 合成 FLGO 反應示意圖。	68

表目錄

表 1-1 文獻報導之複合薄膜透光度及片電阻值數據表。	29
表 3-1 各種氧化石墨烯與官能基化氧化石墨烯之 XPS 分析組成表。	45
表 3-2 由 XPS 及元素分析儀分析各氧化石墨烯及官能基化氧化石墨烯之元素比 例表。	45
表 3-3 以不同還原方法還原官能基化氧化石墨烯薄膜之透光度及片電阻值。 ...	57
表 3-4 薄膜在不同電流下所測得之片電阻值。	62
表 3-5 (左)改變轉速下及(右)改變濃度下所製備之 PEDOT 薄膜透光度及導電度數 據表。	63

第一章、緒論

自從 2010 年諾貝爾物理獎頒給了 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 在石墨烯(Graphene)的研究，打破了大家認定二維碳結構無法穩定存在的想法，而石墨烯是目前最薄而且最堅硬的材料，其具有高電子遷移率($10000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$)¹、高機械強度²、高導熱性(5150 W/mK)³、高透光度(97%)且導電度高的特性，以上這些特性讓石墨烯成為近幾年熱門的研究對象，並且廣泛應用於太陽能、顯示器面板以及可撓式導電電極上，對人類的生活帶來許多改變。

化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)是目前可以製備出高品質且單層的石墨烯，但受限於製程所使用的爐管大小以及高成本的製程，無法製備出大面積的單層石墨烯。因此，利用還原液相下合成的氧化石墨烯是一個可以大量製備且成本較低的方法。而目前製備氧化石墨烯最廣為人知的方法是由 Hummers 於 1958 年所提出⁴，還原氧化石墨烯的方法則有許多種，如：水熱法⁵、照光還原法⁶⁻⁷、化學還原法⁸⁻¹⁰及高溫鍛燒法¹¹等方法，可以依據合成上的需求選擇適合的還原方法。

因此在本研究中，我們利用本實驗室新提出的前置酸環境氧化製程方法¹²來合成大尺寸的氧化石墨烯，利用其尺寸大的特性，搭配新開發之水相浮力輔助法成膜，以期製備出與化學氣相沉積法所製之石墨烯有相似的透光度及導電度。加上因氧化石墨烯可以大量製造且其為溶液的狀態，可以利用旋轉塗佈法¹³、噴灑塗佈法¹⁴或是浸塗法¹⁵等在夠大的基板上塗佈上氧化石墨烯，以致使用該方法所製備之石墨烯薄膜較不受製程裝置的限制。由於氧化石墨烯是經由強氧化劑剝離石墨而得，因此其每片剝離後的氧化石墨烯經由高溫鍛燒還原仍會殘留些許含氧官能基，而導致還原後的薄膜導電度不高，於是我們希望藉由與導電高分子 PEDOT:PSS 薄膜形成複合薄膜來增加導電度同時不造成太多透光度的流失，並且也成功將該複合薄膜與高分子分散液晶結合形成可撓式通電會變色的智慧薄膜。

1.1 研究動機

由於透明導電薄膜是光電顯示器、觸控面板或智慧薄膜的重要電極材料，為了改善目前常用的氧化銦錫電極無法彎曲、脆性大的缺點，因此亟需研發可撓式的透明導電薄膜來解決，並可應用於穿戴裝置上。有鑑於石墨烯的發現，其具有高透光、輕薄且導電等特性，非常適合用來製作可撓式透明導電薄膜，此外也有研究是以奈米金屬粒子、奈米金屬導線或導電高分子來製作透明導電薄膜。因此我們希望可以藉由製備氧化石墨烯溶液，並調控最適濃度再利用水相浮力輔助法成膜，將薄膜經過還原處理使其具導電性且擁有高透光度。最後將還原後的氧化石墨烯薄膜與導電高分子薄膜做成複合薄膜，希望可以藉此提升還原氧化石墨烯的導電度，並且將此複合薄膜應用在智慧薄膜元件上。

1.2 研究背景

1.2.1 氧化銦錫電極之性質

目前市面上光電面板、觸控螢幕或顯示器最常用的導電電極仍為氧化銦錫電極，氧化銦錫(Indium tin oxide, ITO)電極是由 90%的氧化銦(In_2O_3)及 10%的氧化錫(SnO_2)所組成，而氧化銦具有高透光度及氧化錫具有高導電度的特性，因此，ITO 是一種具有高透光度的導電電極¹⁶。而 ITO 薄膜主要是以凝膠法(Sol-gel)及磁控濺射法(Magnetron sputtering)來製備，凝膠法是先將 ITO 成分的粉末利用液態的分散劑將其均勻懸浮在溶液中，再以旋轉塗佈法(Spin-coating)或浸塗法(Dip-coating)在欲鍍物的表面形成薄膜，再以高溫蒸去水分並將 ITO 燒結成緻密薄膜；磁控濺射法是利用 ITO 靶板材料自身的電場與磁場的相互電磁交互作用，將其濺鍍在玻璃上而形成薄膜。而目前的光電產業主要仍以磁控濺射法來製備 ITO 薄膜，而此薄膜的透光度約在 90%，片電阻值為 $10\ \Omega/\text{sq}$ 。但因該薄膜為金屬氧化物透明導電薄膜，本身的脆性就很高，因此很難與軟性基板做結合，一旦受到彎折，ITO 薄膜就會碎裂，使得其導電度下降，也因此需要開發其他可撓式的材料來取代 ITO 才能應用在更多可撓式元件上。

1.2.2 石墨烯之性質

石墨烯 (Graphene) 是一種由碳原子以 sp^2 混成軌域組成六角型蜂巢狀的平面結構，也是只有一個碳原子厚的二維材料。起初石墨烯被認為是一個假設性的結構，無法單獨穩定存在，直到 2004 年，英國曼徹斯特大學物理學家 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov，成功地利用撕膠帶的方式從石墨中反覆撕黏而分離出單層石墨烯¹⁷，且證實它可以穩定存在，兩人也因此共同獲得 2010 年諾貝爾物理學獎，這個二維結構的發現，引起了廣大的注意。由這僅僅一個碳原子厚的薄膜卻有著高電子遷移率($10000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$)¹、高機械強度²、高導熱性(5150 W/mK)³、高透光度(97%)且導電度高的特性，非常適合用來製造透明導電薄膜。且由石墨烯可以組成各種維度下的材料，如零維度為富勒烯(Fullerene)、一維度為奈米碳管(Carbon nanotube)、二維度即為石墨烯以及三維度的石墨，其各結構如圖 1-1 所示。因此則有許多研究都利用石墨烯來做為材料，如超級電容(Supercapacitors)¹⁸、奈米發電器(Nanogenerators)¹⁹、有機光伏打電池(Organic photovoltaics)²⁰、電池(Batteries)²¹ 及高分子分散液晶膜(Polymer-dispersed liquid crystal films)²² 上。

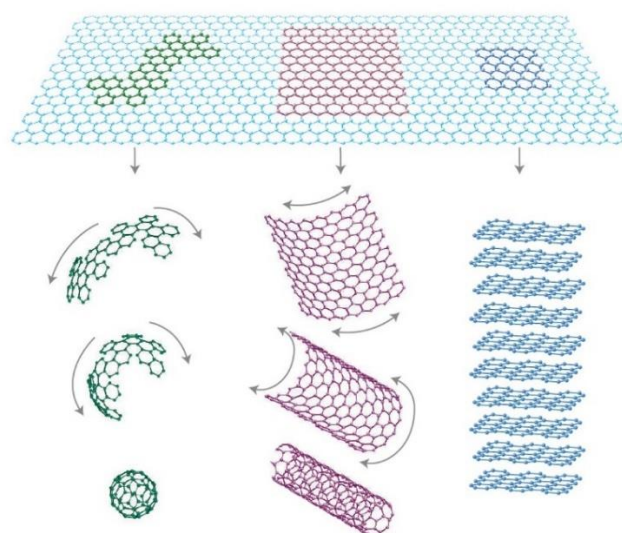


圖 1-1 由二維的單層石墨烯結構所組成的各種維度材料，零維為富勒烯、一維為奈米碳管以及三維的石墨²³。

1.2.3 石墨烯之製備方法

1.2.3.1 機械剝離法

此方法由英國曼徹斯特大學物理學家 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 在 2004 年於 Science 期刊所提出，他們利用膠帶的高黏著性來重複撕黏石墨塊，可以得到層數較少或是單層的石墨烯，如圖 1-2(a)所示，但由於此方法所得到的石墨烯面積很小，且得到單層石墨烯的產率很低，以致不利於大量生產¹⁷。

1.2.3.2 碳化矽裂解法

此方法是先將碳化矽在超高真空下利用電子轟擊加熱，來除去表面的氧化物。將樣品加熱升溫至 1300°C，即可因為在高溫下會使得碳原子與矽原子之間的鍵結斷裂，造成矽原子蒸發，讓碳原子在表面形成石墨烯薄膜，如圖 1-2(b)所示。利用此方法所製之石墨烯層數為 5-100 層，且較不均勻，因此難以製備高品質的石墨烯²⁴。

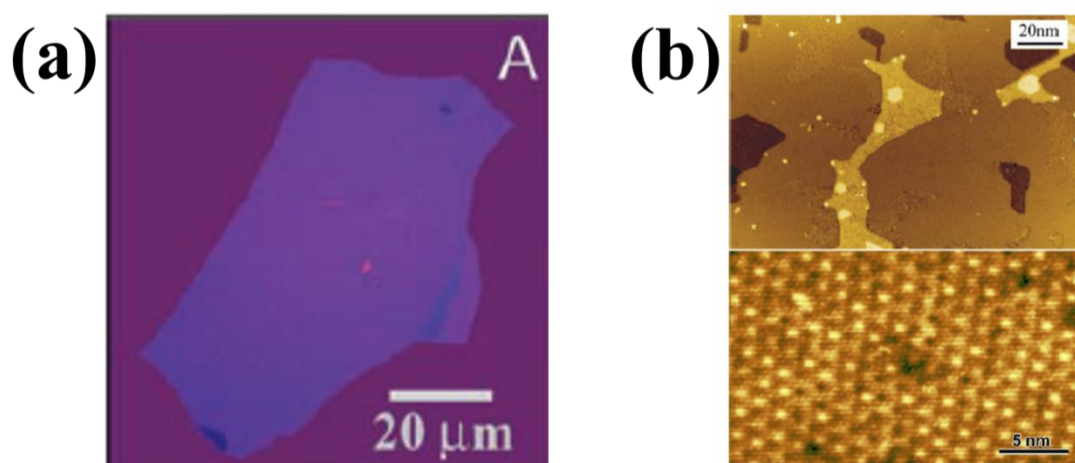


圖 1-2 利用(a)機械剝離法所製之石墨烯顯微鏡圖¹⁷及(b)碳化矽裂解法製備之石墨烯 STM 圖²⁴。

1.2.3.3 化學氣相沉積法

化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)是目前能做出高品質且單層石墨烯的方法，大多都是使用銅箔或是鎳金屬做為催化劑，再通入碳氫化合物作為碳的來源，在高溫 1000°C 且低壓的環境下，碳氫化合物會裂解成碳原子而沉積在金屬表面形成石墨烯。László P Biró 和 Philippe Lambin 教授提出了 CVD 製程的反應步驟包含：(1) 甲烷擴散進邊界層到達催化劑表面、(2) 甲烷開始吸附在催化劑表面上、(3) 裂解成具活性的碳物質、(4) 具活性的碳物質擴散至催化劑表面或進入接近表面的催化劑中而形成石墨烯晶格、(5) 惰性物質(如：氫)開始從催化劑表面脫附而形成氫氣、(6) 氫氣擴散出邊界層離開催化劑表面而被大量氣體帶走，其步驟如圖 1-3 所示²⁵。而 Ruoff 教授的研究團隊也提出利用同位素標定法來解析在不同催化劑(銅或鎳)中石墨烯的生成機制，而如圖 1-4(a)所示為使用金屬鎳作為催化劑時的生長機制，依序通入 ^{13}C 跟 ^{12}C 的來源時，會發現經由表面分離及沉積的步驟後所形成的石墨烯是沒有依照通入氣體的順序來排列，是屬於碳原子先溶在催化劑中再沉積出表面；如圖 1-4(b)所示為使用金屬銅做為催化劑時的生長機制，依序通入 ^{13}C 跟 ^{12}C 的來源時，會依照氣體通入順序在表面依序沉積出石墨烯結構，是屬於一種表面吸附的過程²⁶。利用化學氣相沉積法所製出的石墨烯具有高透光度且片電阻低的特性，因此非常適合用來製作透明導電薄膜。

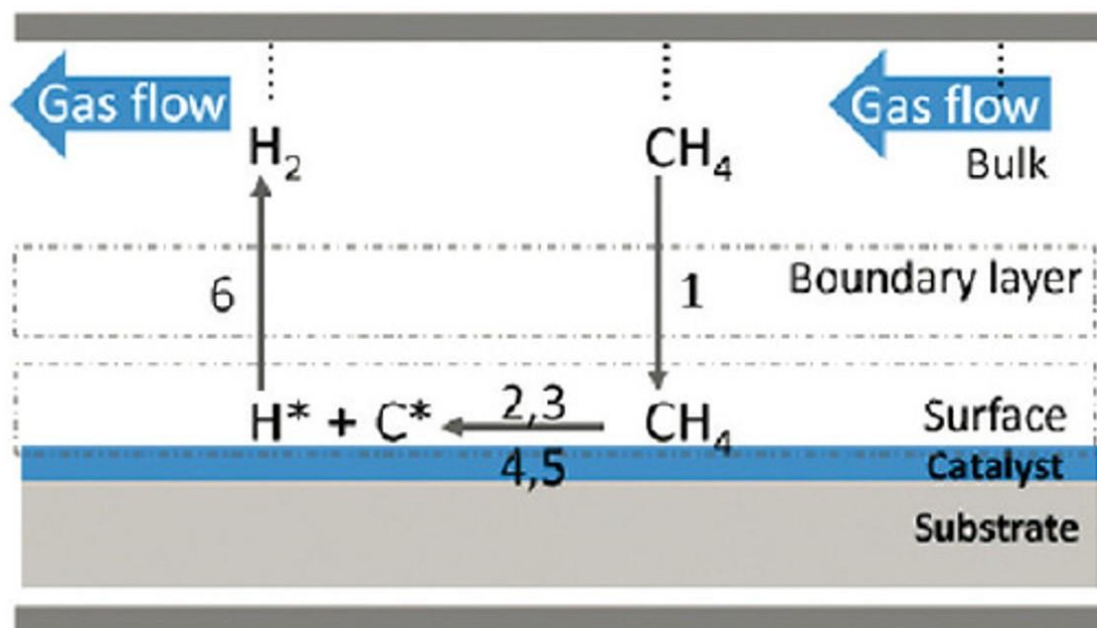


圖 1-3 利用化學氣相沉積法製備石墨烯之過程²⁵。

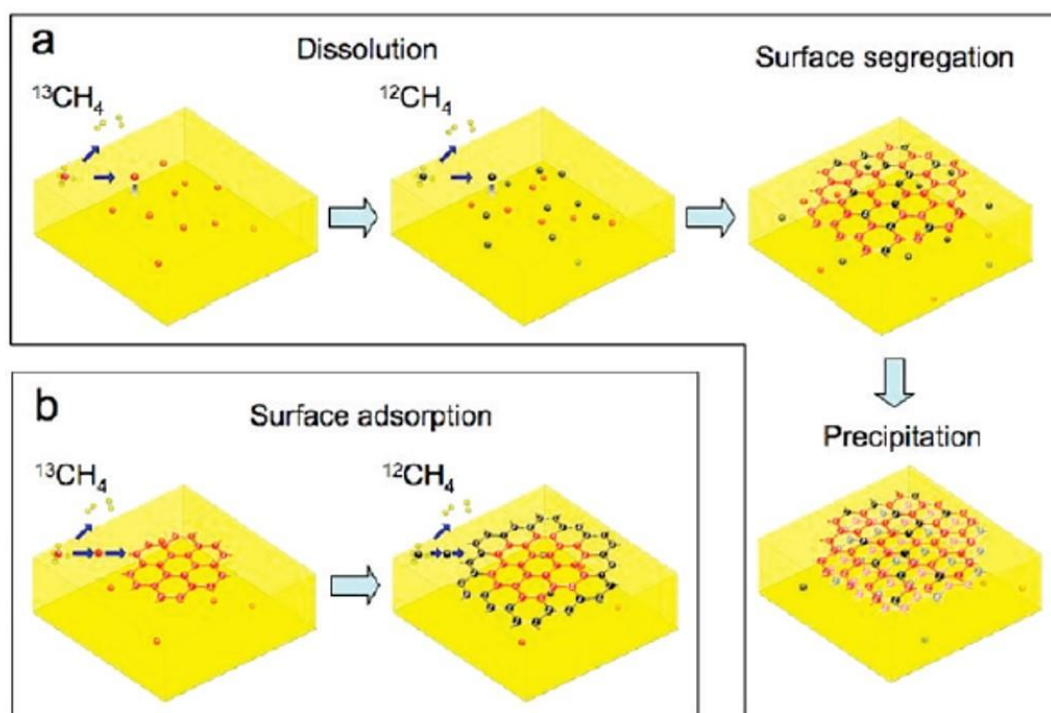


圖 1-4 利用不同金屬催化劑如(a)金屬鎳及(b)金屬銅製備石墨烯之生長機制圖²⁶。

1.2.3.4 化學剝離法

化學剝離法是利用強氧化劑將石墨表面產生許多含氧官能基，而這些含氧的官能基能撐開石墨層與層之間的距離，進而剝離形成氧化石墨烯，接著再將其還原，即可得還原氧化石墨烯(Reduced graphene oxide)。而目前最廣為人知的製備氧化石墨烯的方法為哈默法(Hummers' method)是由 Hummers 於 1958 年所提出⁴，另外本實驗室於 2017 年所提出前置酸環境氧化製程(Preformed acidic oxidizing medium approach, PAOM)搭配哈默法可以進而快速且有效地合成氧化石墨烯¹²，本篇研究將利用此兩方法來合成氧化石墨烯。

(1) 哈默法

此方法是利用硫酸與硝酸鈉先與石墨反應，接著加入過錳酸鉀來氧化石墨生成氧化石墨烯，其反應機制為硫酸分子與硫酸氫根離子會先插入石墨層中的空隙，然後硫酸分子再與過錳酸鉀形成 $\text{Mn}_2\text{O}_7^{2+}$ 的強氧化劑使石墨氧化²⁷，接著讓溶液維持在 35°C，此步驟會影響氧化石墨烯的氧化程度，溫度過低會使得氧化程度較差。而在冰浴環境下加入去離子水的步驟是為了避免水與硫酸反應會放出大量的熱，破壞層與層間的共價硫酸分子，而影響到最後的產率²⁸，接著在高溫下反應的步驟，可以使得原本由共價硫酸分子所連結的石墨層被剝離開來，形成氧化石墨烯²⁷。最後經由酸洗掉金屬離子並透析到中性即完成氧化石墨烯的製備。

(2) 前置酸環境氧化製程

此方法是先混合濃硫酸、五氧化二磷與過錳酸鉀的溶液，再加入石墨，將石墨置於前置酸環境氧化製程中，可以增加氧化劑進入石墨內層間的擴散速率，並搭配傳統哈默法可以在短時間內得到高氧化程度的氧化石墨烯，而利用此方法合成的氧化石墨烯因為失去了電子共軛的結構，所以其顏色為亮黃色，顯示前置酸環境氧化製程所製得氧化石墨烯具有高的氧化程度，其與哈默法之合成途徑比較如圖 1-5 所示。

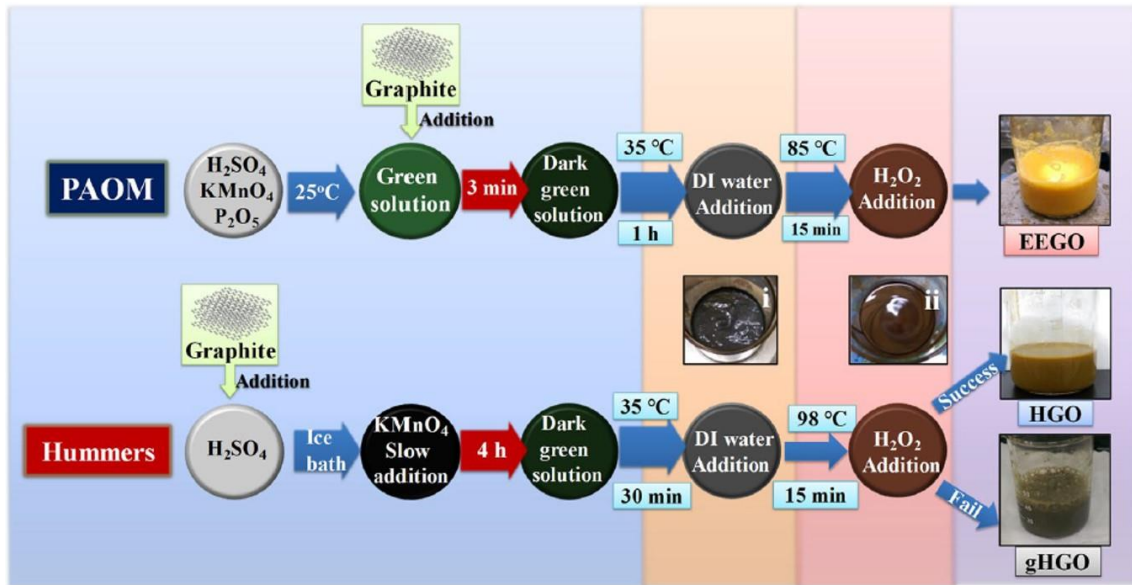


圖 1-5 利用 PAOM 及哈默法製備氧化石墨烯之合成途徑¹²。

1.2.4 氧化石墨烯薄膜製程

1.2.4.1 電泳沉積法

電泳沉積法(Electrophoretic deposition)是利用懸浮在液體介質中的膠體顆粒在電場的影響下遷移沉積在電極上，而 Ruoff 教授團隊將此項技術利用於製備石墨烯上，在氧化石墨烯溶液中通入電壓，溶液中的石墨烯碎片就會往正極移動，如圖 1-6(a)所示，因此可以利用氧化石墨烯溶液的濃度、通入的電壓或沉積的時間來控制氧化石墨烯薄膜的厚度²⁹。

1.2.4.2 旋轉或噴灑塗佈法

旋轉塗佈法(Spin coating)是一種易於製作薄膜的製程，首先將欲塗佈的基板放入旋轉塗佈機中，利用幫浦吸住基板，接著在基板上滴滿氧化石墨烯溶液，利用高速轉動使溶液均勻分布在基板表面，如圖 1-6(b)所示，可以藉由調整轉速以及時間來調控薄膜的厚度，其優點為操作簡單且成膜均勻性高。噴灑塗佈法(Spray coating)是類似於旋轉塗佈法的技術，將氧化石墨烯溶液以高速噴灑於基板上，使其形成薄膜¹⁴，如圖 1-6(c)所示，但薄膜的均勻度就比旋轉塗佈法差，且較難控制厚度。

1.2.4.3 浸塗法

浸塗法(Dip coating)是一種簡易製膜方式，首先將基板浸於氧化石墨烯溶液中，接著將基板拿起，最後再把水分烘乾，即可在基板上形成一層氧化石墨烯薄膜，如圖 1-6(d)所示。

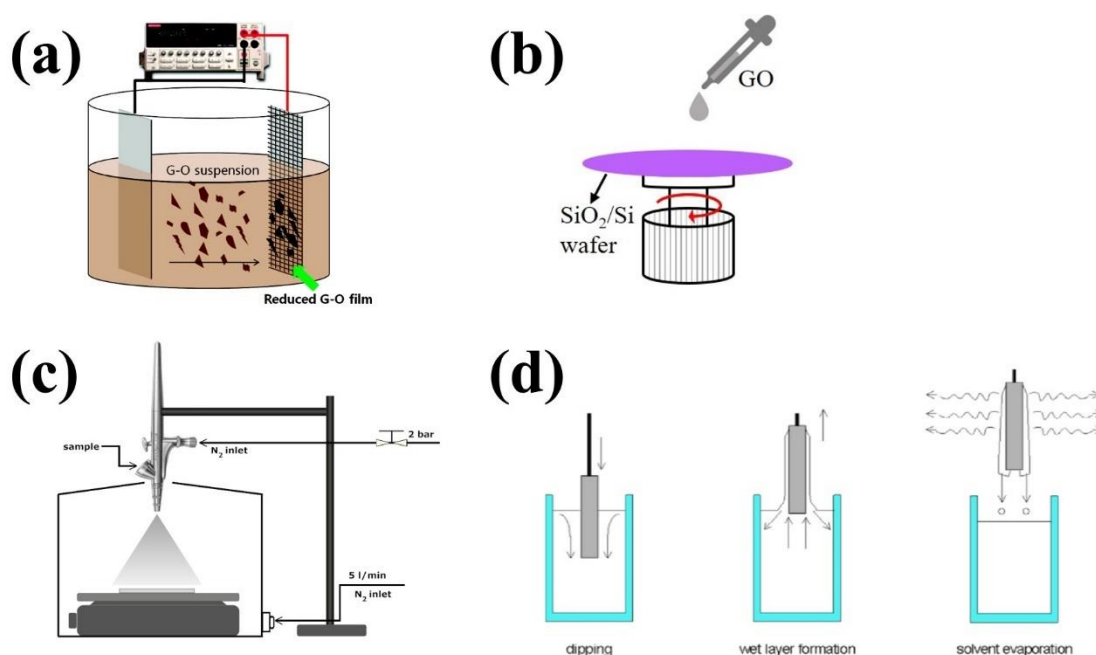


圖 1-6 (a)電泳沉積法²⁹、(b)旋轉塗佈法、(c)噴灑塗佈法¹⁴及(d)浸塗法³⁰之示意圖。

1.2.4.4 轉印法

轉印法(Transfer printing)是一種將薄膜轉印至其他基板上的技術，如圖 1-7(a)所示，利用兩種基板與氧化石墨烯的附著力不同，先在其中一個已圖案化的基板上先轉印上氧化石墨烯，再將其轉印至想要的基板上，以達到在基板上圖案化氧化石墨烯薄膜³¹。

1.2.4.5 Langmuir–Blodgett 法

此方法是由 Langmuir 與他的學生 Blodgett 共同發明的製膜技術，是一種用來製作單分子膜的技術，利用與液相不相容的物質在液相表面形成單分子層，透過增加壓力，使分子緊密排列，形成類似固體的單分子層。這時，將適當的固體基板浸

入或移出液相時，可把單分子層從液相轉移到固體表面，形成 Langmuir-Blodgett 膜，簡稱為 LB 膜，如圖 1-7(b)所示。因此將氧化石墨烯漂浮在液面上時，從兩邊進行壓縮，在壓縮的同時，水面的表面張力也會上升，將基板緩緩拉起時即可得到氧化石墨烯薄膜。

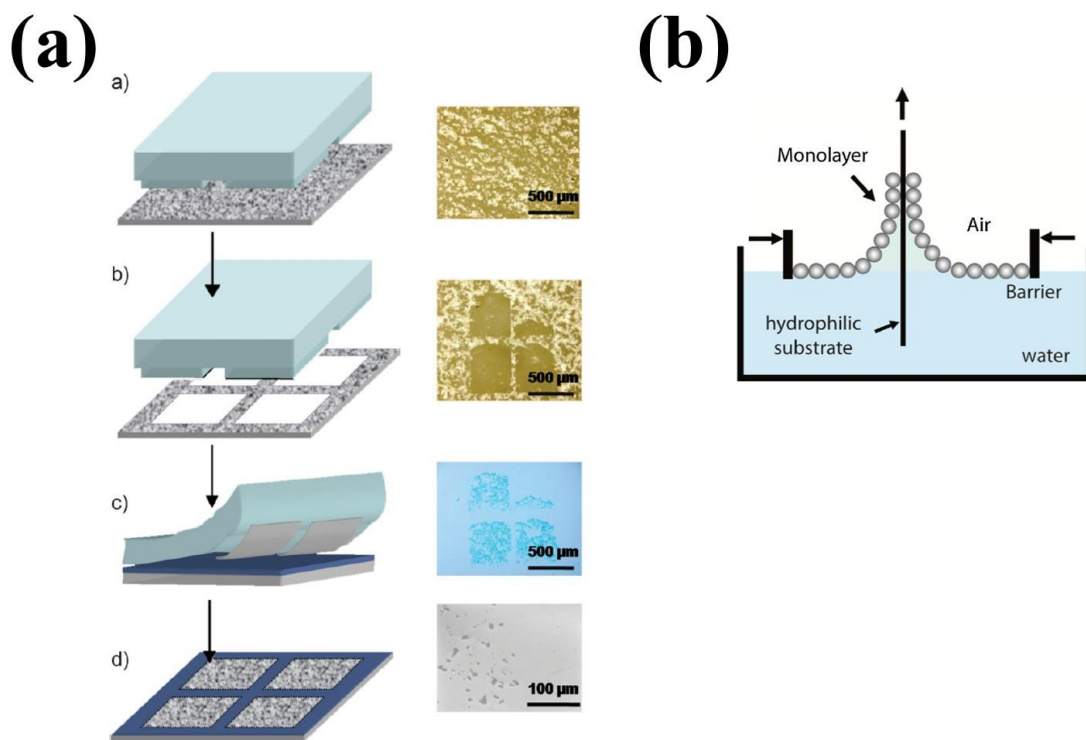


圖 1-7 (a)轉印法³¹及(b)Langmuir-Blodgett 法³²之示意圖。

1.2.5 還原氧化石墨烯之方法

1.2.5.1 光還原反應

氧化石墨烯可以在氫氣或氮氣以及常溫的環境下，不使用任何催化劑或還原劑，照紫外光進行還原反應，將氧化石墨烯上的含氧官能基轉變成二氧化碳、水及氧氣而離去，且該方法可以製作出圖案化的氧化石墨烯薄膜⁶。

1.2.5.2 光催化反應

利用二氧化鈦照紫外光會給電子的特性，將氧化石墨烯與其在酒精溶液中混合後，氧化石墨烯會得到從因二氧化鈦照光後產生的電子電洞對上的電子，而電洞則是把酒精氧化，氧化石墨烯因而還原，從原本棕色變成黑色的水溶液⁷，如圖 1-8 所示。

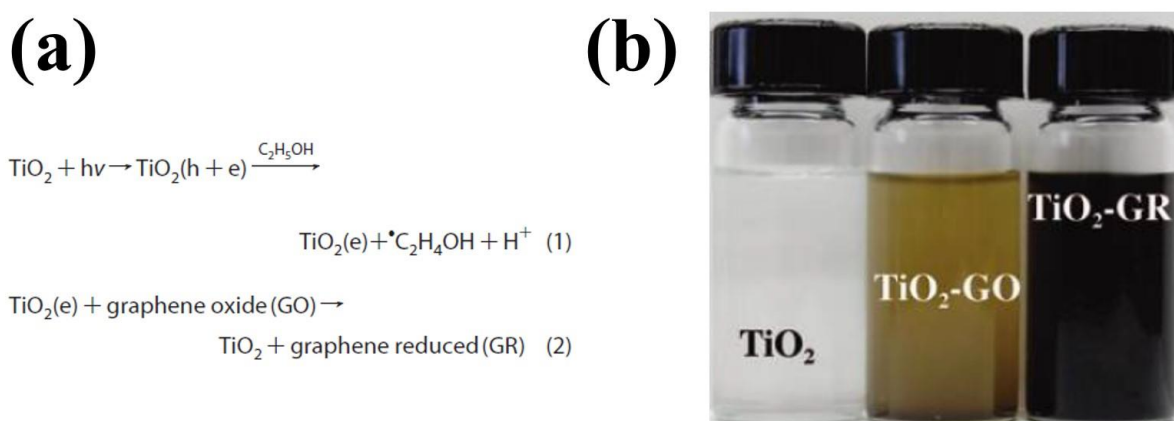


圖 1-8 (a)光催化還原過程反應式及(b)TiO₂、TiO₂-GO 及 TiO₂-GR 之照片圖⁷。

1.2.5.3 水熱法

水熱法是一種常用來合成無機材料的方法，也可以用來將氧化石墨烯進行還原。其方法為將氧化石墨烯與溶劑放進鐵氟龍杯中在以鐵杯密封，利用高溫高壓的環境下作用進行還原反應，常見的溶劑有水⁵或二甲基甲醯胺³³。

1.2.5.4 化學還原法

化學還原法是利用在氧化石墨烯溶液中添加入還原劑，使氧化石墨烯還原，常見的還原劑有聯氨、硼氫化鈉或氫碘酸等。Ruoff 教授於 2007 年發表了利用聯氨還原氧化石墨烯的方法，此方法可以簡單大量製備，還原後的石墨烯也有高的比表面積適合用來氫氣儲能裝置以及製作導電材料⁹。Lee 教授於 2009 年提出了利用硼氫化鈉還原氧化石墨烯的方法，發現利用硼氫化鈉還原後的石墨烯比起利用聯氨還要來的導電，比起利用聯氨，硼氫化鈉較無毒性，且還原程度也較聯氨好¹⁰。雖然以上兩者都有好的還原效果，但其在反應過程中都會產生氣體，當用在還原氧化石墨烯薄膜時，容易破壞薄膜或是吸附在薄膜底層造成還原不均勻，使得薄膜還原後的片電阻值仍很高。Cheng 教授於 2010 年提出了利用氫碘酸還原氧化石墨烯的方法，而此方法還原後的氧化石墨烯的 C/O 比例明顯高於其他化學還原法，導電度也較高，而且還原過程不會產生氣體破壞薄膜⁸，其反應機制如圖 1-9 所示，氫碘酸會讓氧化石墨烯上的環氧基開環變成羥基，而碘離子再來取代羥基，最後碘離子離去完成還原氧化石墨烯。雖然氫碘酸是個還原力最好的還原劑，一旦用於還原氧化石墨烯薄膜上，會因為還原力過強，使薄膜還原越好而提升了導電度，但相對的薄膜透光度會因此下降。

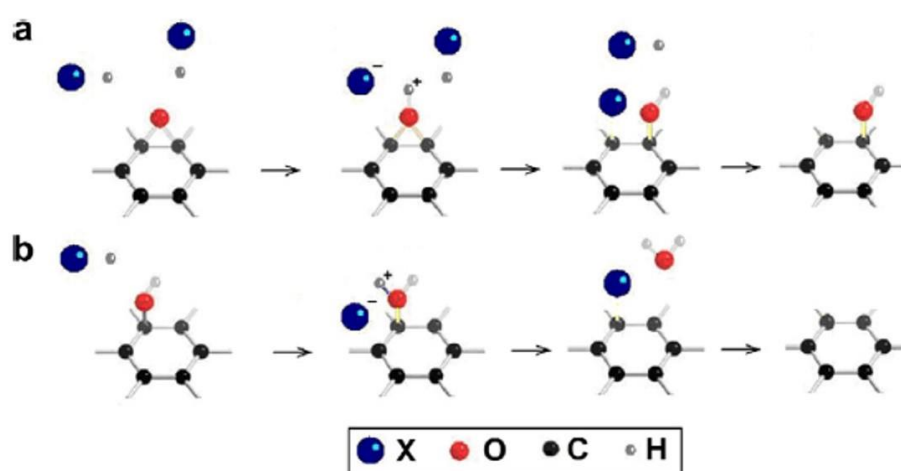


圖 1-9 利用氫碘酸還原氧化石墨烯之反應機制⁸。

1.2.5.5 高溫鍛燒法

氧化石墨烯在無氧環境中經過高溫鍛燒的過程，會使得氧化石墨烯上的含氧官能基離去，而留下來的石墨烯即有好的 sp^2 結構，Choudhury 教授則針對高溫鍛燒的過程提出一個反應機制³⁴，如圖 1-10 所示，圖中的 Route 4 代表羥基會變成一氧化碳而離去，最後留下一個空缺及一個五元環的結構；Route 5 則是羥基直接離去，產生了石墨烯自由基；而 Route 6 及 Route 7 則分別是去羰基及去羧基的過程，經過這些步驟後，即留下較少含氧官能基的石墨烯，且會因為還原時所使用的溫度而影響還原程度，還原後的石墨烯 C/O 比例越高，導電度也就會越好。

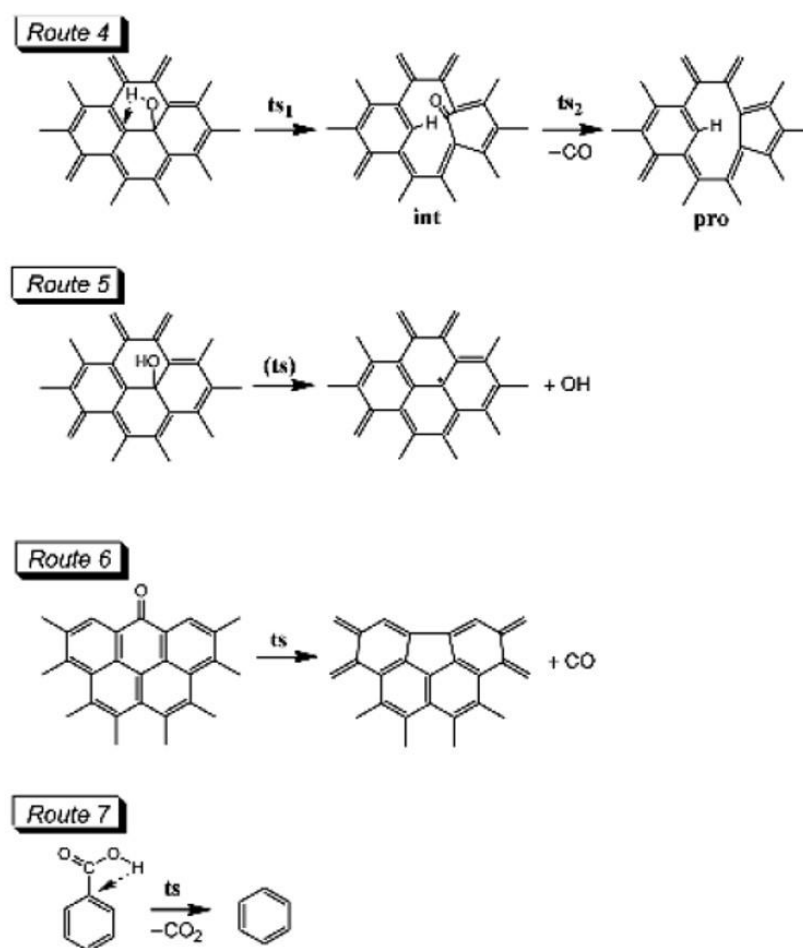


圖 1-10 高溫鍛燒還原氧化石墨烯之反應機制³⁴。

1.2.6 導電高分子 PEDOT:PSS 之介紹

PEDOT:PSS 是由 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)與 polystyrene sulfonate 兩種高分子混合而成，其結構式如圖 1-11 所示，PEDOT 分子本身是一種有機共軛高分子材料，具有高導電度及高透光度的特性，但其難溶於水，因此添加了 PSS 來解決 PEDOT 溶解度的問題³⁵。PEDOT:PSS 也因還具有良好的成膜性，因此廣泛應用於薄膜製程上，其也是目前應用最廣泛的高分子導電材料。Ouyang 教授在 2004 年則提出 PEDOT:PSS 經過有機溶劑處理過後，可以提升導電度³⁶；Chu 教授也在 2004 年提出利用甲酸可以提升 PEDOT:PSS 的導電度，當甲酸接觸到 PEDOT:PSS 的時候，甲酸上的質子會轉移到帶負電的 PSS⁻上，而使 PSS⁻形成中性的 PSSH，由於 PSSH 親水因此可以藉由潤洗的方式將之帶離 PEDOT，因此提升了 PEDOT 的導電度，如圖 1-12 所示，經由甲酸處理後的 PEDOT 薄膜擁有好的導電度以及穩定性³⁷，但經過長時間後有酸處理過的 PEDOT 薄膜導電度仍會因為與空氣中的氧氣作用使得共軛結構被破壞失去導電性而降至原本的七成左右。而 Ouyang 教授在 2013 年也提出了利用不同的酸也會對 PEDOT 薄膜導電度有所影響，當所選用的酸沸點越高，其導電度會越好³⁸。

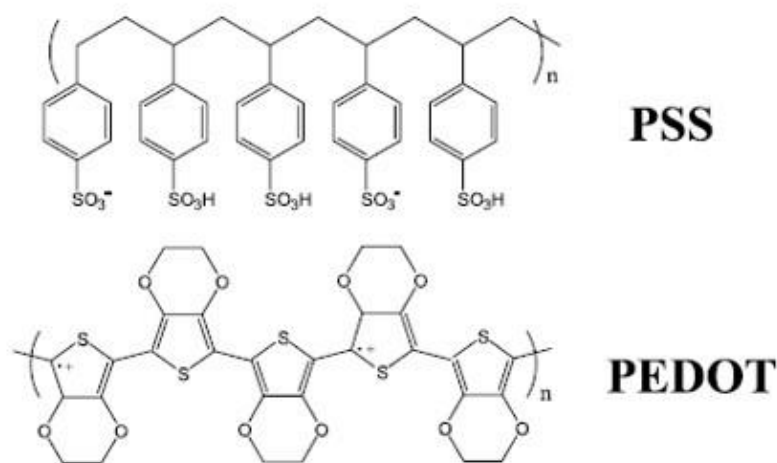


圖 1-11 PEDOT:PSS 之結構式³⁶。

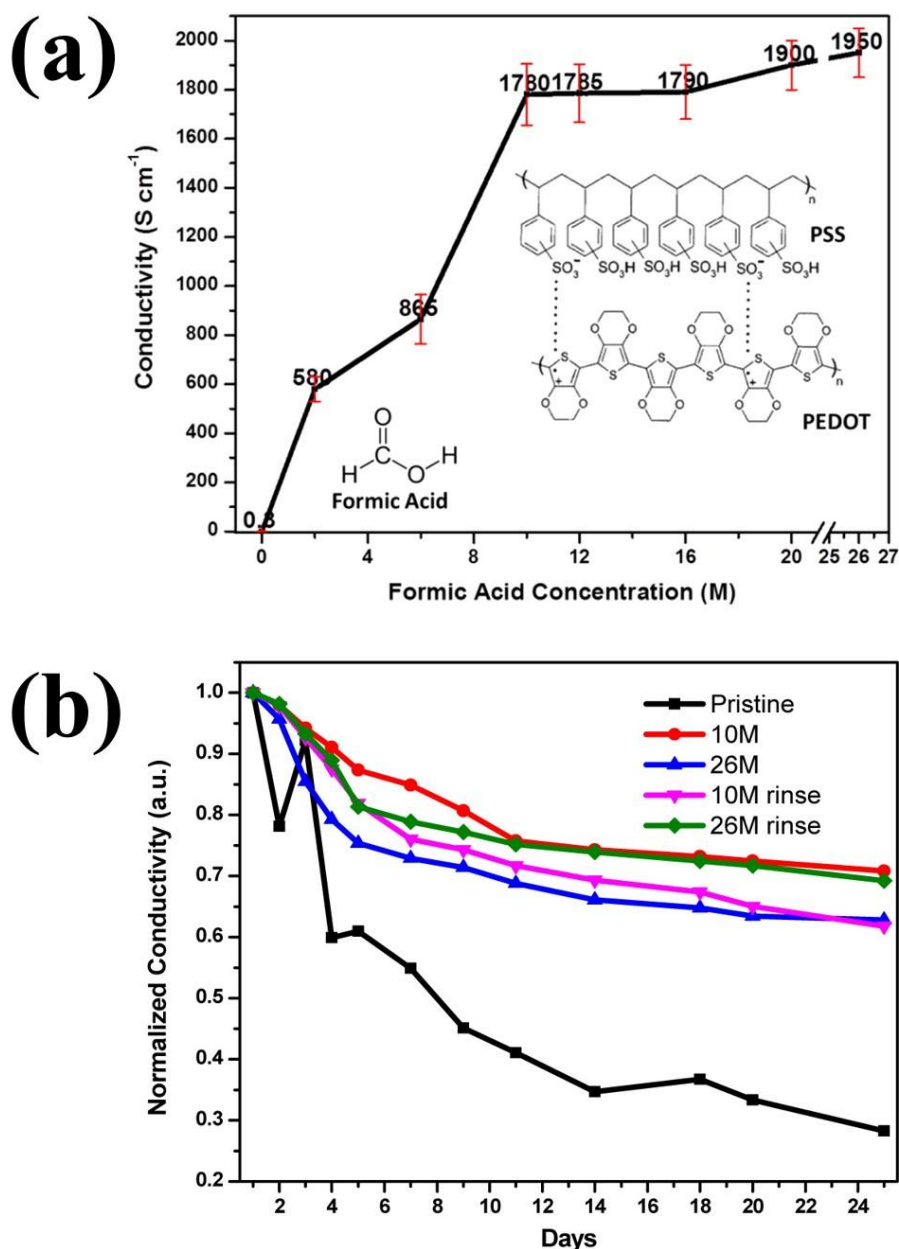


圖 1-12 利用不同濃度甲酸處理 PEDOT 薄膜之(a)導電度及(b)穩定度³⁷。

1.2.7 智慧薄膜之介紹

目前市面上通電會變色的材料有電致變色(Electrochromic)、高分子分散液晶(Polymer Dispersed Liquid Crystal)及懸浮粒子元件(Suspended Particle Device)；被動式變色包含光致變色與熱致變色。電致變色材料變色的原理主要是因為無機材料能量軌域剛好落在可見光區的能量範圍內，所以當金屬氧化物的價數改變時，剛好

可以遮蔽可見光區，反射出我們肉眼所見的顏色³⁹⁻⁴⁰。高分子分散液晶裝置為填充液晶於高分子間，而液晶本身具有特殊的光電特性且可以流動，其分子結構多為扁平狀或細長狀的有機化合物並呈混濁色的液體，其容易因電場或是溫度的改變，使分子產生不同的排列方式，如高分子分散液晶裝置即藉由外加電壓來調控液晶排列方式，在未通電時液晶分子呈現不規則排列不易使光穿透造成薄膜呈現霧狀；當通電時液晶受電場影響會排列整齊使光穿透造成薄膜呈現透明狀²²，利用此方式以達到薄膜顯示的功能，常利用於建築物遮蔽太陽、房屋室內隔間或作為投影布幕之應用。懸浮粒子元件與高分子分散液晶裝置類似，其作用原理為將奈米級顆粒懸浮在液體中並放置在兩片導電基板之間。在未通入電壓時，懸浮顆粒是隨機分布的，因此可以阻擋光線。當通入電壓時，懸浮顆粒會整齊排列且讓光通過。藉由改變膜的電壓會改變懸浮粒子的排列，從而調節該元件的色調和透光量⁴¹。

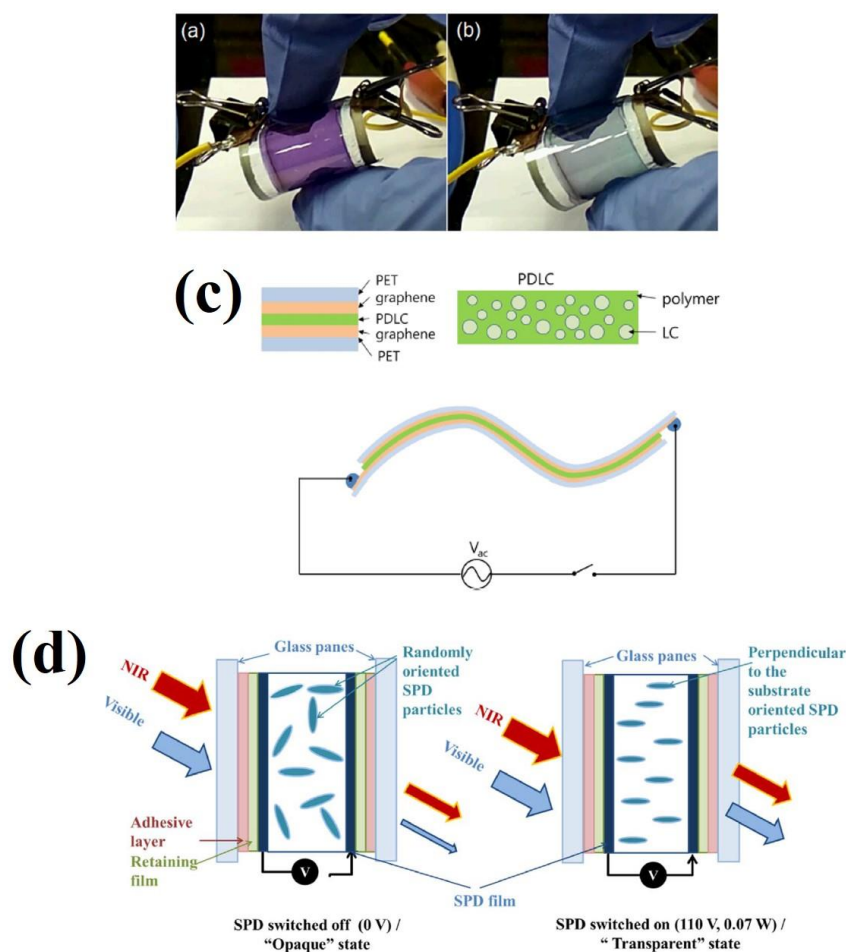


圖 1-13 (a-b)電致變色⁴⁰、(c)高分子分散液晶²²及(d)懸浮粒子元件⁴¹之示意圖。

1.3 文獻回顧

由於 ITO 存在著無法與軟性基板相容的問題，因此在石墨烯的發現後，就成了取代 ITO 材料的候選人之一，但要製作高品質的單層石墨烯需耗費許多成本及時間，所以利用較低成本的氧化石墨烯來製作導電薄膜即是許多研究的目標。然而這類薄膜的碳材料常以還原氧化石墨烯作為主要來源，而製備此薄膜時需先將氧化石墨烯塗佈於所要的基板上，但為了使薄膜均勻就得塗佈於平坦的硬性基板上^{13,42}，因此較難以製作成可撓式導電薄膜，且利用高溫還原時會受限於爐管的大小而無法製作出大面積的薄膜。也有研究是將氧化石墨烯溶液塗佈在金屬片上進行成膜，但此方法不適合用來製作透明導電薄膜，因為需要將薄膜做厚才能從金屬片上輕易撕下，故此類型的薄膜透光度都很低⁴³。更有些研究是利用加熱氧化石墨烯水溶液，使其產生液-汽介面，讓氧化石墨烯碎片在此介面自組裝成薄膜，但此方法不易控制厚度，因此難以製作高透光的導電薄膜^{11,44}，而利用傳統的浸塗法也是直接讓氧化石墨烯在溶液中沉積在基板上的方法，但此方法容易有不均勻的問題也較難控制膜厚⁴⁵。因此要製作出高透光且均勻的氧化石墨烯薄膜並非容易的事，故本研究才會利用改質氧化石墨烯來解決氧化石墨烯薄膜均勻度的問題以及開發新穎的水相浮力輔助法使薄膜在水中浮起並轉移至銅箔上進行還原，克服了先前只能在小面積的硬性基板上成膜進行還原的問題，只要基板夠大都能輕易地以此方法成膜，薄膜最後製作出大面積且高透光度的導電薄膜。

由於還原氧化石墨烯的導電度不如利用 CVD 作出的單層石墨烯來得好，因此許多研究會利用添加金屬奈米導線、金屬奈米粒子、導電高分子來與還原氧化石墨烯作結合，而且石墨烯本身具有阻水阻氣的特性，因此適合用來作為保護金屬不被氧化的特性。

首先就有研究利用金屬奈米導線與還原氧化石墨烯所製作的薄膜，其金屬導線材質常為銀或銅，但因為導線具有厚度且合成出來的長度不一致，容易使其散射光線，造成影像模糊的問題⁴⁶，如圖 1-14 所示，而薄膜造成光線散射的程度稱為

霧度值(Haze value)，霧度值越低越好，代表影像最清晰。當金屬奈米導線厚度不均或是氧化石墨烯水溶液濃度太濃時，容易使其成膜時的表面太過粗糙或造成石墨烯堆積產生色塊，而無法形成均勻的薄膜，一旦將其做成光電元件(如:有機發光二極體)，容易造成漏電的情形⁴⁷。因此製備金屬奈米導線需要把導線做得又細又長，如此才能減低光線散射的問題，又因為金屬導線容易與空氣中的氧氣反應，一旦氧化後導線即失去導電的效果，因此才需與碳材料結合，利用石墨烯包覆在金屬導線外形成保護層，示意圖如圖 1-15 所示⁴⁸。而此製備還原氧化石墨烯的方法包含：(1)先利用噴灑塗佈法將金屬奈米導線塗佈在基板上，再將還原氧化石墨烯溶液在噴灑塗佈在金屬導線薄膜上，但此方法容易造成石墨烯分布不均勻⁴⁸⁻⁴⁹、(2)將金屬導線溶液與氧化石墨烯溶液混合後再加入還原劑將氧化石墨烯還原，或是先將氧化石墨烯溶液以還原劑還原後再與金屬導線溶液混合，接著再利用真空過濾法使混合溶液形成薄膜⁵⁰⁻⁵²，且使用此方法時石墨烯能直接包覆在金屬奈米導線上，達到保護的效果較佳。利用此結合方式製成的導電薄膜相關數據列於表 1-1 中。

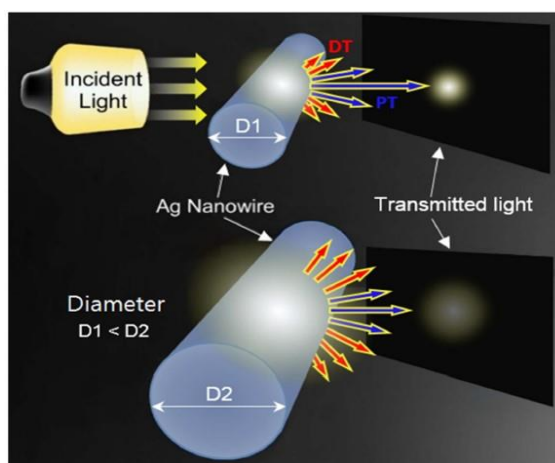


圖 1-14 光線通過不同寬度的銀奈米導線的成像示意圖⁴⁶。

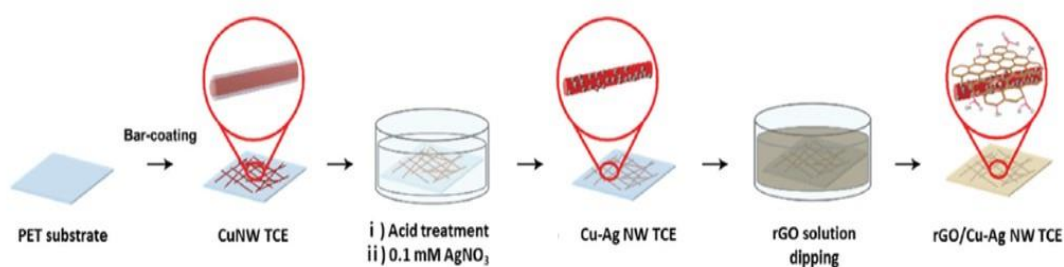


圖 1-15 製備金屬奈米導線與還原氧化石墨烯導電薄膜示意圖⁴⁸。

也有其他研究是利用奈米金屬粒子與還原氧化石墨烯的複合薄膜，而金屬奈米粒子與金屬奈米導線都有相同的問題，就是其體積會影響光的散射，因此需要製備小顆的奈米粒子來減少此問題，加上容易氧化，因此也需要有碳材料的保護才能提供一個具穩定性的導電薄膜，而奈米粒子也可以作為連結每片石墨烯間的橋樑，形成一條可以導電通路。而此製備還原氧化石墨烯的方法與金屬奈米導線複合材料的方法類似，先將金屬奈米粒子溶液與氧化石墨烯溶液混合，再利用真空過濾法使溶液形成薄膜後再以還原劑還原氧化石墨烯⁵³，也有利用加熱金屬奈米粒子與氧化石墨烯的混合溶液，使溶劑逐漸揮發，讓複合材料在液-汽交界處生成薄膜，再利用基板將薄膜轉移上去，接著以還原劑還原氧化石墨烯以達到導電的效果⁵⁴⁻⁵⁵，其作用機制如圖 1-16 所示。利用此結合方式製成的導電薄膜相關數據列於表 1-1 中。

但金屬奈米導線在形成薄膜時會因為導線與導線間的交互堆疊，而造成薄膜表面具有高低落差，提高了薄膜的粗糙度，會影響其薄膜的性能與耐久性⁴⁹。因此 Zhu 教授提出在金屬奈米導線薄膜上塗佈一層導電高分子(PEDOT:PSS)，藉此用來撫平薄膜表面減少粗糙度問題，並且可以增加導電度⁴⁹，如圖 1-17 所示。而 Wu 教授是在銀奈米導線與利用 CVD 法合成之石墨烯的複合薄膜上利用聚碳酸酯(Polycarbonate)來填滿銀奈米導線與石墨烯之間的空隙，如此一來可以使薄膜的粗糙度下降，並且可以得到一個可撓式的透明導電薄膜，其相關製程如圖 1-18 所示⁵⁶。利用此結合方式製成的導電薄膜相關數據列於表 1-1 中。

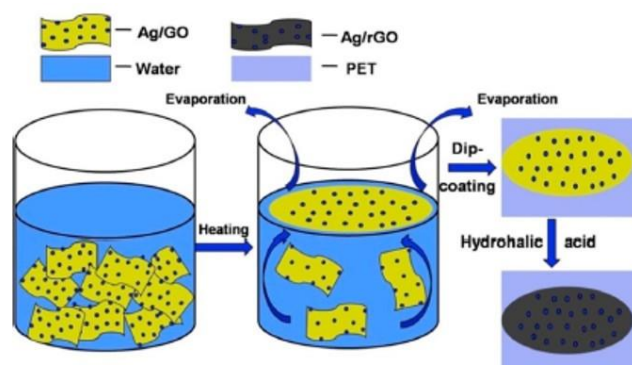


圖 1-16 利用液-汽交界面使複合材料自組裝成薄膜之示意圖⁵⁵。

雖然利用金屬奈米導線或金屬奈米粒子的片電阻值都非常低，但並非每個材料製作出的薄膜透光度都非常高，又加上這類材料具有體積會導致霧度以及金屬材料在空氣中容易氧化的問題，因此本研究才著重於利用非金屬的導電高分子與還原氧化石墨烯作結合，不僅可以避免金屬導線體積造成的嚴重霧度問題，加上利用線型的導電高分子來搭配平面狀的還原氧化石墨烯薄膜，並輔助還原氧化石墨烯導電度不佳的問題，而還原氧化石墨烯也可以做為導電高分子的保護層，利用我們新開發的水相浮力輔助法更可以達到透光度高的還原氧化石墨烯薄膜，與導電高分子結合後仍可以維持高透光及高導電的特性且穩定性極佳的可撓式透明導電薄膜。

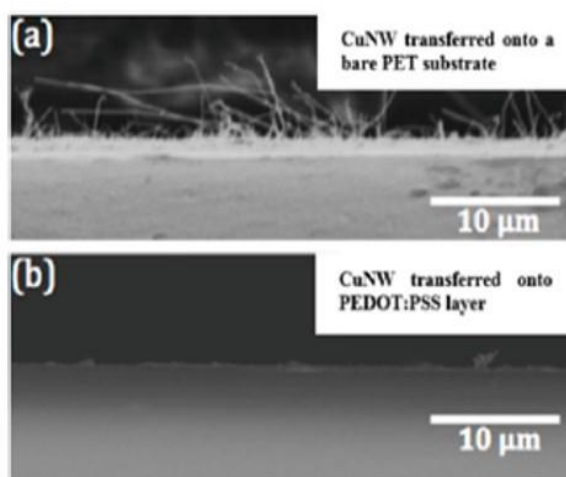


圖 1-17 (a)銅奈米導線薄膜及(b)塗佈導電高分子在銅奈米導線薄膜上之 SEM 圖⁴⁹。

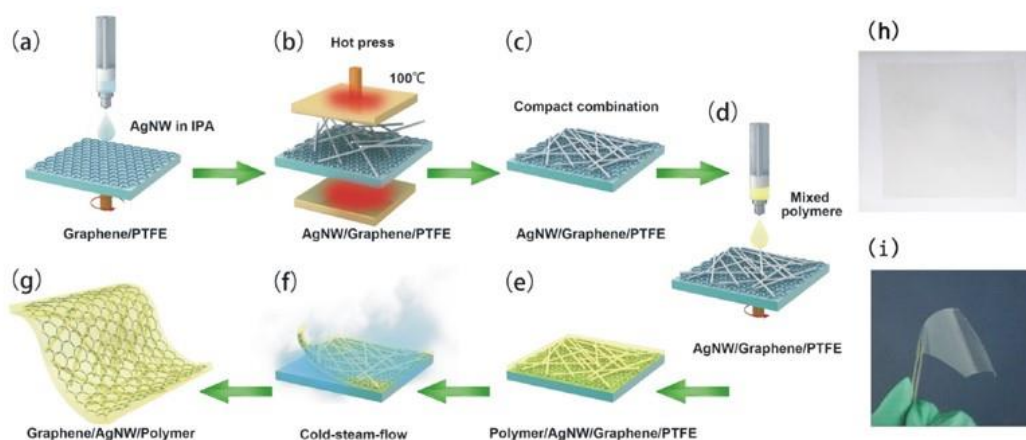


圖 1-18 製備石墨烯/銀奈米導線/高分子複合薄膜之流程圖⁵⁶。

表 1-1 文獻報導之複合薄膜透光度及片電阻值數據表。

Ref.	Materials	Transmittance at 550 nm (%)	Sheet resistance (Ω/sq)
48	Cu-AgNW/rGO	77.6	10
49	CuNW/rGO	84	21.7
50	AgNW/rGO	80.1	15.33
51	CuNW/rGO	82	50
52	CuNW/rGO	90	28
53	AgNP/rGO	80	56
55	AgNP/rGO	91	1.12k
49	PEDOT:PSS/CuNW	84.2	25
56	Graphene/AgNW/polymer	88.3	8.06

第二章、實驗樣品合成及鑑定方法

2.1 實驗藥品

- (1) Graphite powder (100 & 325 mesh), 石墨粉, Alfa Aesar
- (2) Sodium nitrate, NaNO_3 , 硝酸鈉, Acros
- (3) Potassium permanganate, KMnO_4 , 過錳酸鉀, J.T.Baker
- (4) Sulfuric acid, H_2SO_4 , 硫酸, Aencore
- (5) Phosphorus pentoxide, P_2O_5 , 五氧化二磷, J.T.Baker
- (6) Hydrogen peroxide, H_2O_2 , 過氧化氫, Showa
- (7) Hydrochloric acid, HCl , 氫氯酸, J.T.Baker
- (8) Copper foil, Cu , 銅箔, Alfa Aesar
- (9) Acetone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 丙酮, Duksan Pure Chemicals
- (10) Isopropyl alcohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 異丙醇, Echo
- (11) Poly(methyl methacrylate), $(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8)_n$, 聚甲基丙烯酸甲酯, Sigma-Aldrich
- (12) Chlorobenzene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 氯苯, Alfa Aesar
- (13) Ammonium persulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 過硫酸銨, Fisher Chemical
- (14) Toluene, C_7H_8 , 甲苯, Fisher Chemical
- (15) tert-Butylamine, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, 三級丁胺, Alfa Aesar
- (16) Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS (PH1000), Heraeus
- (17) Formic acid, HCOOH , 甲酸, Acros
- (18) Sodium borohydride, NaBH_4 , 硼氫化鈉, Alfa Aesar
- (19) Hydroiodic acid, HI , 氫碘酸, Acros

2.2 實驗鑑定方法

(1) X 光粉末繞射儀

XRD 儀器購自 Bruker，型號為 D2 Phaser，利用 Cu 靶產生 $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ 的單色 X 射線。將粉末樣品置於樣品載台上，從蒐集 $2\theta = 5-60$ 度之訊號，最後再利用布拉格公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ ，即可求出層間距 d 。

(2) 拉曼光譜儀

拉曼光譜儀購自 WITec，型號為 Alpha300R，石墨烯材料訊號以 532 nm 之雷射光，雷射光光柵為 600 lines/mm，20 倍鏡頭，5 秒積分一次光譜，共蒐集 10 次光譜訊號。

(3) X 光光電子能譜儀

XPS 數據由 PHI 5000 VersaProbe 於國立成功大學及 Kratos Axis Ultra DLD 於國立中正大學所測得。

(4) 元素分析儀

元素分析數據由型號為 Vario EL III 於國立中興大學所測得。

(5) 紅外線光譜儀

紅外線光譜圖是利用 Spectrum Two FT-IR/Sp10 S/W 儀器所測得。

(6) 掃描式電子顯微鏡

SEM 儀器型號為 FEI Inspect F50，加速電壓為 5 kV，放大倍率為 43-10000 倍，工作距離為 10 mm。

(7) 原子力顯微鏡

AFM 儀器型號為 Bruker Dimension Edge，掃描模式為接觸式。

(8) 紫外-可見光光譜儀

紫外-可見光光譜儀型號為 Jasco V-600，利用乾淨的 PET 塑膠片作為校正基準，量測待測薄膜之透光度，量測波長範圍為 400-750 nm。

(9) 四點探針

四點探針儀器型號為 Quatek 5601Y，藉此量測薄膜的片電阻值，於國立中山大學奈米核心設施實驗室。

2.3 透明導電薄膜製作

2.3.1 以 PAOM 法製備高氧化程度之氧化石墨烯

首先於 250 毫升燒杯中裝入 23 毫升濃硫酸，並加入約 1 克的五氧化二磷(P_2O_5)，且在冰浴下攪散。然後緩慢加入 9 克的過錳酸鉀($KMnO_4$)於濃硫酸溶液中，待其攪散後加入 1 克石墨粉(100 mesh 或 325 mesh)及 0.5 克硝酸鈉($NaNO_3$)。在冰浴下攪拌 30 分鐘後，放入 35°C 油浴鍋中反應 12 小時，反應完後放入冰浴中緩慢加入 50 毫升去離子水，再移至 85°C 油浴鍋中反應 15 分鐘。待溶液降回室溫時，置於冰浴下緩慢加入 10 毫升雙氧水，再以 $HCl:H_2O = 1:10$ 之體積比混合溶液 500 毫升，利用抽氣過濾方式持續以酸清洗產物。酸洗完後將產物溶於 300 毫升的鹽酸溶液中，接著倒入透析膜中透析十天使其變中性。再將透析完的產物以 6000 rpm 離心 5 分鐘，以去除未剝離完全的氧化石墨烯¹²。

以 100 mesh 石墨粉製備之氧化石墨烯其代號為 LGO；以 325 mesh 石墨粉製備之氧化石墨烯其代號為 SGO。

2.3.2 以哈默法製備氧化石墨烯

首先於 250 毫升燒杯中裝入 23 毫升濃硫酸，並加入 1 克石墨粉(325 mesh)及 0.5 克硝酸鈉，且在冰浴下攪散。然後緩慢加入 3 克的過錳酸鉀於溶液中，待其攪散後約一小時後，放入 35°C 油浴鍋中攪拌 12 小時，再移至 98°C 油浴鍋中反應 15 分鐘，反應完後放入冰浴中緩慢加入 46 毫升去離子水。待溶液降回室溫時，置於冰浴下緩慢加入 10 毫升雙氧水，再以 $HCl:H_2O = 1:10$ 之體積比混合溶液，抽氣過濾並酸洗產物三次。酸洗完後將產物置於透析膜中使其透析至中性。再將透析完的產物以超聲波震盪 30 分鐘，接著以 2000 rpm 離心 5 分鐘，以去除未剝離完全的

氧化石墨烯⁴。

以哈默法製備之氧化石墨烯其代號為 HGO。

2.3.3 製備官能基化氧化石墨烯

以每 100 毫克氧化石墨烯加入 1 毫升 tert-Butylamine 的比例混合均勻，在 60°C 下反應 12 小時，即完成了官能基氧化石墨烯(FGO)之製備。

以 LGO、SGO 及 HGO 所合成之官能基化氧化石墨烯之代號分別為 FLGO、FSGO 及 FHGO。

2.3.3.1 利用水相浮力輔助法製備官能基化氧化石墨烯薄膜

將 FGO 溶液均勻塗佈在洗淨的 SiO₂ 矽晶片上，以 3000 rpm 的轉速轉 30 秒進行旋轉塗佈，FGO 會在矽晶片上形成一層薄膜。放置一小時後，再於 FGO 膜上旋轉塗佈 PMMA (poly(methyl methacrylate)) (分子量：99600，46 mg/ml，氯化苯為溶劑)溶液，一樣是以 3000 rpm 的轉速轉 30 秒進行旋轉塗佈，完成後置於室溫下約 1 小時。再來將矽晶片放入去離子水中，水量約蓋過矽晶片，PMMA 薄膜會帶著 FGO 薄膜離開矽晶片表面，然後以鑷子將其薄膜完全帶至水面上，即完成 FGO 薄膜的製備。

2.3.3.2 官能基化氧化石墨烯的還原

(1) 化學還原法

(1-1) 氫碘酸 (HI)

將 PMMA/FGO 薄膜轉移至 57%氫碘酸溶液上，先還原其中一面，還原一分鐘後撈起轉移至水中清洗殘餘的氫碘酸，再以欲轉移至的基板撈起薄膜後放乾，接以甲苯與丙酮洗去 PMMA。再將整個基板泡入氫碘酸中使原本與 PMMA 接觸的面進行還原。

(1-2) 硼氫化鈉 (NaBH₄)

將 PMMA/FGO 薄膜轉移至 0.01 M 硼氫化鈉溶液上，先還原其中一面，還原

一小時後撈起轉移至水中清洗殘餘的硼氫化鈉溶液，再以欲轉移至的基板撈起薄膜後放乾，接以甲苯與丙酮洗去 PMMA。再將整個基板泡入硼氫化鈉溶液中使原本與 PMMA 接觸的面進行還原。

(2) 高溫鍛燒法

以銅片撈起 PMMA/FGO 薄膜，將薄膜置於室溫下待其水分蒸乾，用剪刀將薄膜修剪成要的形狀後，然後浸泡甲苯 30 分鐘，再浸泡丙酮約 1-2 小時，清除薄膜上所塗佈的 PMMA。將薄膜清洗吹乾後，將其置於管狀高溫爐中，在氫氣的環境下，以 400°C 反應一小時，使其變為還原氧化石墨烯(Reduced graphene oxide, rGO) 薄膜。接著用旋轉塗佈機將 PMMA 旋轉塗佈於 rGO 銅箔正面，轉速為 3000 rpm 轉 30 秒。旋轉塗佈完後，在室溫下放置 1-2 小時，等 PMMA 乾。接著配置過硫酸銨水溶液 (Ammonium persulfate, 分子量 228.18, 1 克/100 毫升水)，以 PMMA 那面朝上將銅箔放置於過硫酸銨水溶液上，待銅片完全被蝕刻後，可以得到透明 PMMA 與 rGO 之薄膜。將 PMMA/rGO 薄膜轉移至去離子水溶液中，清除殘留的過硫酸銨水溶液，即可將 PMMA/rGO 薄膜轉移到其他基板上。

利用此方法還原後的 FLGO、FSGO 及 FHGO 的代號為 rFLGO、rFSGO 及 rFHGO。

2.3.4 以化學氣相沉積法製備單層石墨烯

剪適當大小的銅箔，以丙酮及異丙醇清洗，並進行電解拋光將銅片表面處理乾淨。接著將銅片放入三吋的石英管中，抽真空至真空計顯示 10^{-3} torr，再通入氫氣每分鐘流速 35 cm^3 (35 sccm) 和甲烷每分鐘流速 10 cm^3 (10 sccm) 之混和氣體 10 分鐘。然後關閉甲烷，只通氫氣流量維持 35 sccm，在 40 分鐘內加熱至 1000°C。達到 1000°C 後，維持相同狀態下 20 分鐘，20 分鐘後開啟甲烷，流量為 10 sccm，反應 30 分鐘後自然降回室溫。

接著將長完石墨烯的銅片剪成所需大小進行石墨烯的轉移，將 PMMA 溶液旋轉塗佈於石墨烯銅箔正面，轉速為 3000 rpm 轉 30 秒。旋轉塗佈完後，在室溫下放

置 1-2 小時，使 PMMA 乾燥。再進行氧氣電漿處理，將銅箔背面未含有 PMMA 之石墨烯銅箔朝上放入電漿機，氧氣壓力為 2×10^{-1} torr，電漿功率為 25 W，施行氧氣電漿 10 秒鐘清除背面的石墨烯。接著配置過硫酸銨水溶液，以 PMMA 那面朝上將銅箔放置於過硫酸銨水溶液上，待銅片完全被蝕刻後，可以得到透明 PMMA 與石墨烯之薄膜。將 PMMA/石墨烯薄膜轉移至去離子水溶液中，清除殘留的過硫酸銨水溶液，即可將 PMMA/石墨烯薄膜轉移到其他基板上。

2.3.5 PEDOT:PSS 薄膜之製備

裁剪好一片適當大小之 PET 塑膠膜，以丙酮及去離子水洗淨表面後吹乾，放入氧氣電漿機中以功率 25 W，時間 2 分鐘，使 PET 表面變得親水性。接著將 PEDOT:PSS (PH1000) 均勻滴在 PET 膜上，以轉速 3000 rpm 轉 60 秒進行旋轉塗佈，然後將膜置於加熱板上以 130°C 熱烤 20 分鐘。烤完後，將膜浸入 26 M 濃甲酸中 5 分鐘進行酸處理使 PEDOT 與 PSS 產生相分離而得到更多相互連結的 PEDOT，接著以去離子水潤洗去除 PSS 並以氮氣槍吹乾³⁷。

2.3.6 複合薄膜之製備

將 PMMA/rFLGO 及 PMMA/石墨烯薄膜轉移至 PEDOT:PSS 膜上，在室溫下放至水份完全蒸乾，置入鍛燒爐中以 140°C 高溫處理 30 分鐘，取出後待其冷卻。最後將複合薄膜浸泡在甲苯與丙酮溶液中各 30 分鐘，將 PMMA 完全溶解，取出後用丙酮與去離子水清洗，並用氮氣槍吹乾，見圖 2-1。

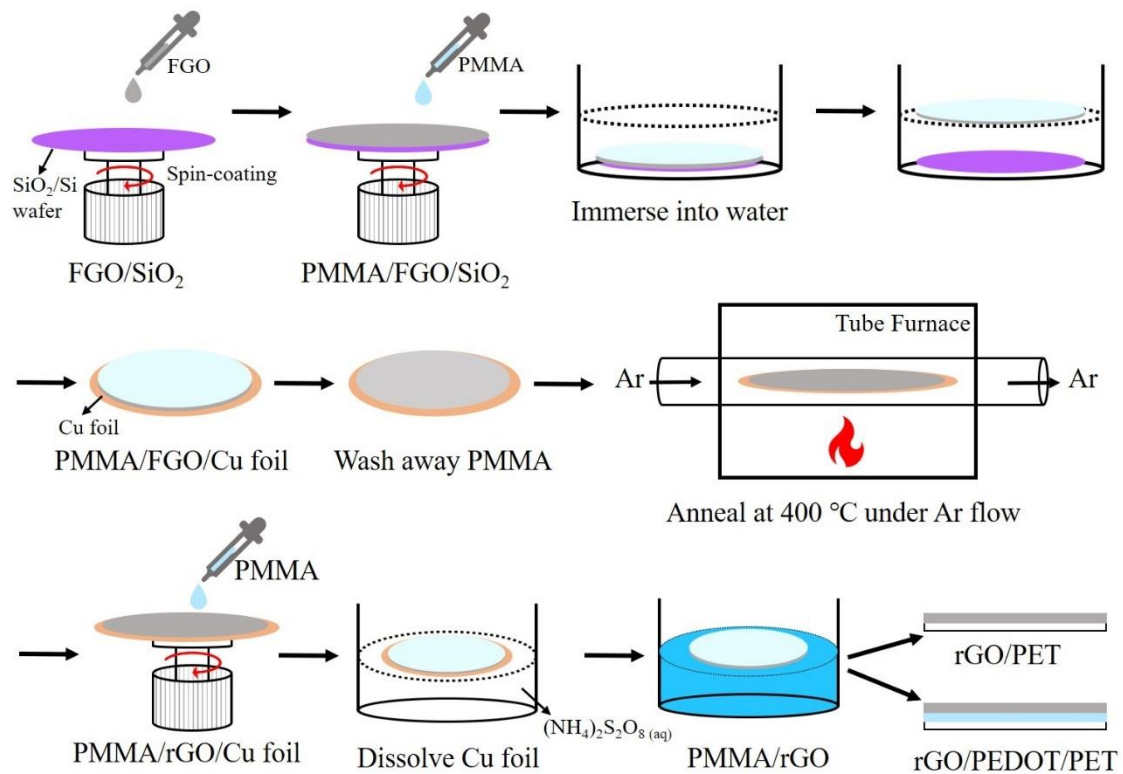


圖 2-1 製備還原官能基化氧化石墨烯與 PEDOT 複合薄膜流程圖。

2.3.7 可撓式智慧薄膜之製備

將兩片以 PET 當基板之 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 的 PEDOT/rFLGO 薄膜夾住一層 PDLC 及高分子，通以 110 V 交流電，即可因通電使液晶分子排列整齊而使薄膜透光，當電力消失薄膜又回復原本霧狀，其薄膜結構如圖 2-2 所示。

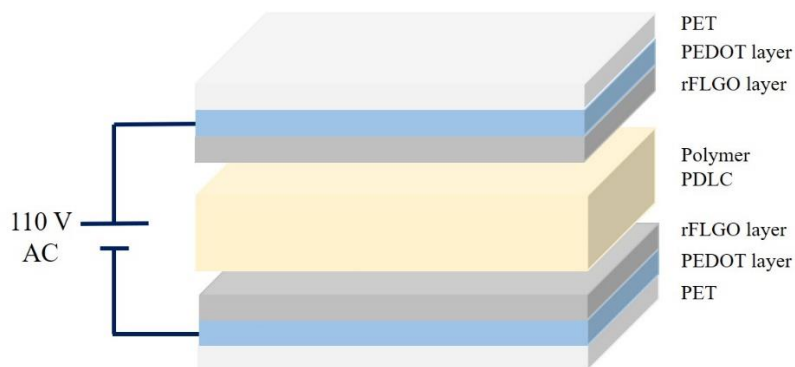


圖 2-2 可撓式智慧薄膜結構圖。

第三章、研究結果

3.1 合成之氧化石墨烯鑑定

如圖 3-1(a)所示，由 XRD 圖譜得知所合成之 LGO、SGO 及 HGO 的訊號分別位於 9.905、10.329 及 9.966 度，經由布拉格公式可以算出氧化石墨烯的層間距 d -spacing 分別為 8.919、8.554 及 8.865 Å。接著由拉曼光譜的檢測，三者均顯示出氧化石墨烯的特徵峰訊號 D band ($1350\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$) 和 G band ($1592\text{-}1608\text{ cm}^{-1}$)¹²，其光譜如圖 3-2(a)所示。再透過 XPS 的分析鑑定，確定三種氧化石墨烯均含有 C=C (284.6 eV)、C-O (286.7 eV)、C=O (287.6 eV)及 O-C=O (288.7 eV)的組成分^{12,57}，證實有成功製備出氧化石墨烯，如圖 3-3 所示，其個別組成比例如表 3-1 所示。且由表 3-2 可證實我們利用 9 克過錳酸鉀所製造出的高氧化環境成功合成出高氧化程度且大尺寸(>100 μm)的氧化石墨烯 LGO，如圖 3-6 所示，且其 O/C 比例均高於 SGO (以 3 克過錳酸鉀合成)及 HGO。

3.2 合成之官能基化氧化石墨烯鑑定

如圖 3-1(b)所示，由 XRD 圖譜得知所合成之 FLGO、FSGO 及 FHGO 的訊號分別位於 9.179、9.119 及 9.119 度，經由布拉格公式可以算出官能基化氧化石墨烯的層間距 d -spacing 分別為 9.623、9.687 及 9.687 Å，顯示出經由官能基化的過程有因為 tert-Butylamine 的存在而更加撐開氧化石墨烯層與層的間距。接著由拉曼光譜的檢測，三者均顯示出氧化石墨烯的特徵峰訊號 D band ($1350\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$) 和 G band ($1592\text{-}1608\text{ cm}^{-1}$)¹²，代表官能基化的過程不會破壞原有的氧化石墨烯結構，其光譜如圖 3-2(a)所示。再透過 XPS 的分析鑑定，確定三種氧化石墨烯均含有 C=C (284.6 eV)、C-N (285.3 eV)、C-O (286.7 eV)、C=O (287.4 eV)及 O-C=O (288.9 eV)的組成分^{12, 58}，如圖 3-4 所示，並透過 N 1s 光譜分析得知其氮組成為 C-N (399.4 eV)、C=N (400.4 eV)及 R-NH₃⁺ (401.2 eV)⁵⁸，如圖 3-5 所示，其個別組成比例如表 3-1 所示。

從表 3-1 中可發現經由官能基化的過程，C=C 的含量高於氧化碳的含量，明顯與未官能基化前 C=C 的含量低於氧化碳的含量有所不同，代表加入 tert-Butylamine 進行官能基化的過程會造成氧化石墨烯有產生些微的還原，由表 3-2 元素分析的數據也可以證實官能基化後 O/C 比例明顯低於官能基化前，且氮含量在官能基化後也有顯著的提升。

由於本實驗會以 FLGO 來進行透明導電薄膜的製作，因此將所合成之 LGO 與 FLGO 以 IR 光譜鑑定 LGO 是否確實有與 tert-Butylamine 進行官能基化的過程，將圖 3-7 的 IR 光譜圖分成 A-J 共十個區域，A 區域的訊號落在 761 cm^{-1} ，屬於 N-H 的彎曲(bending)震動；B 區域的訊號落在 1029 cm^{-1} ，屬於 C-O-C 的伸縮(stretching)震動或 C-OH 的伸縮震動；C 區域的訊號落在 1230 cm^{-1} ，屬於 C-N 的伸縮震動；D 區域的訊號落在 $1370\text{--}1475\text{ cm}^{-1}$ 間，屬於 C-H 的彎曲震動；E 區域的訊號落在 1600 cm^{-1} ，屬於 C=C 的伸縮震動；F 區域的訊號落在 1630 cm^{-1} ，屬於 N-H 的彎曲震動；G 區域的訊號落在 1720 cm^{-1} ，屬於 C=O 的伸縮震動；H 區域的訊號落在 $2890\text{--}2976\text{ cm}^{-1}$ 間，屬於 -CH_3 的伸縮震動；I 區域的訊號落在 3260 與 3326 cm^{-1} ，屬於 -NH_2 的伸縮震動；J 區域的訊號落在 $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ，為一較寬的訊號屬於 O-H 的伸縮震動⁵⁹⁻⁶¹。

在 FLGO 的光譜中，相較於 LGO 多出了 A、C、D、F 及 H 區域的訊號，A、C 及 F 訊號即為 tert-Butylamine 所造成的 N-H 彎曲及伸縮震動，而 D 區域因為 C-H 鍵結的彎曲震動，在官能基化後因 tert-Butylamine 本身帶有許多 C-H 鍵而使訊號變得更加複雜。在 H 區域中的訊號是來自於 tert-Butylamine 上的脂肪鏈造成的 -CH_3 的伸縮震動；而 tert-Butylamine 本身結構上 -NH_2 屬於一級胺，在 I 區域的訊號為分裂的兩根訊號，當其與 LGO 反應形成 FLGO 後，在 FLGO 的光譜中沒有出現分裂的兩根訊號，代表著 tert-Butylamine 一級胺的結構消失了。在 B 區域中，FLGO 的訊號比起 LGO 更強了些，可能是因為在官能基化過程 tert-Butylamine 與環氧官能基進行親核取代反應，使得開環後產生 C-OH 及 C-N 鍵結，因為 B 及 C 兩區域

的訊號區間有重疊，因此所產生的 C-N 可能會使得原本 B 區域的訊號更強，造成 FLGO 的訊號強於 LGO⁵⁹。FLGO 也保留了原本 LGO 擁有的訊號，如 E、G 及 J 區域的訊號，在官能基化後仍有 C=C、C=O 及 O-H 官能基，表示此過程不會使得原本 LGO 的結構產生許多變化。綜合上述的結果，C-H 及 C-N 鍵都是由官能基化過程所產生的、tert-Butylamine 也喪失其一級胺結構，因此可以推斷 tert-Butylamine 確實有與 LGO 反應生成 FLGO。

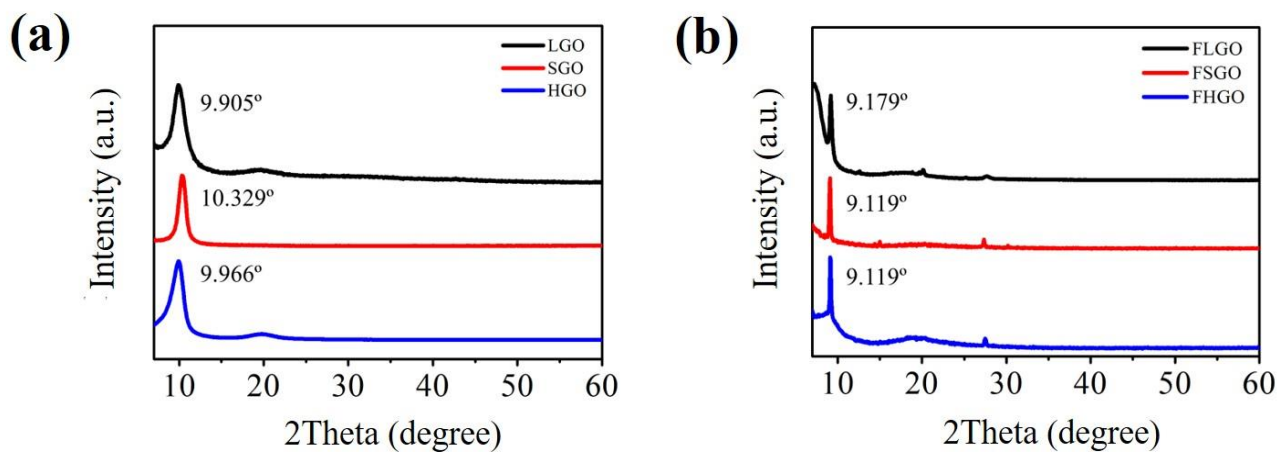


圖 3-1 合成之三種(a)氧化石墨烯及(b)官能基化氧化石墨烯之 XRD 圖。

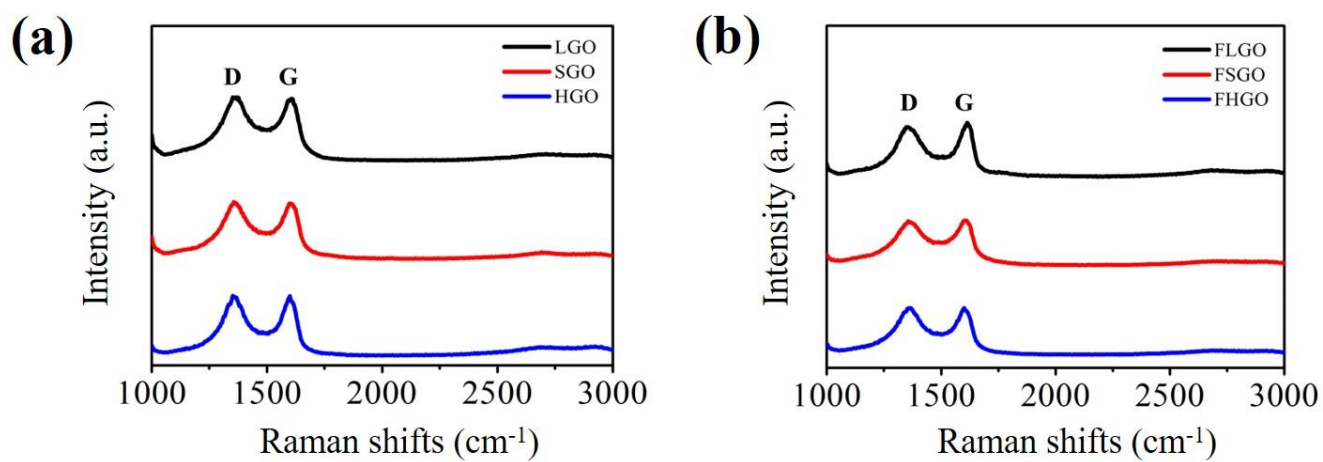
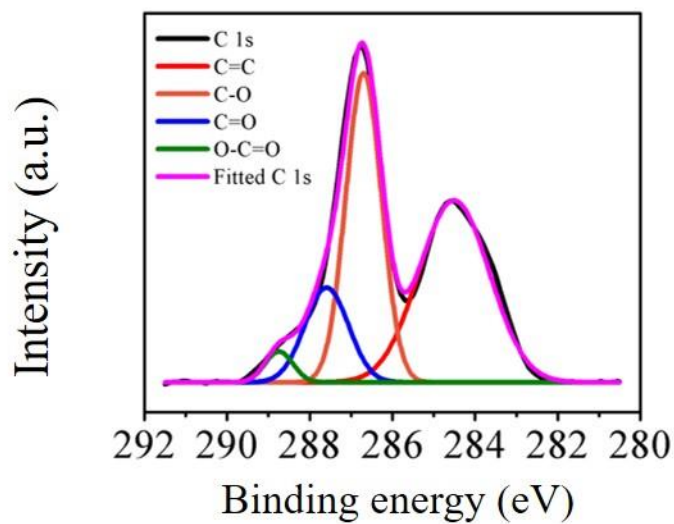
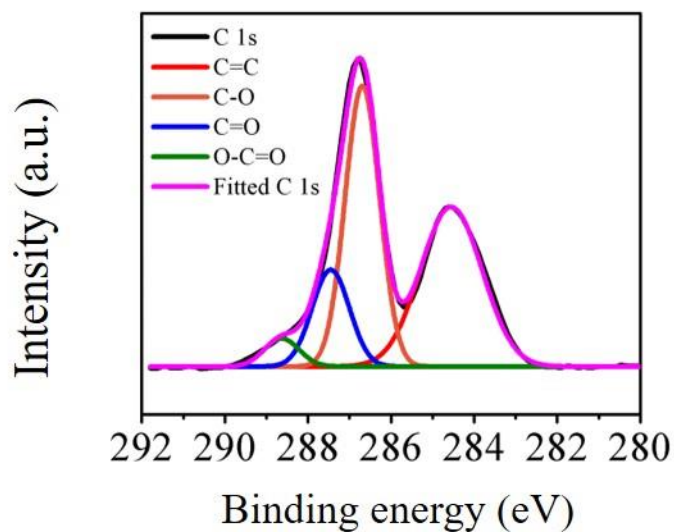


圖 3-2 合成之三種(a)氧化石墨烯及(b)官能基化氧化石墨烯之拉曼光譜圖。

(a)



(b)



(c)

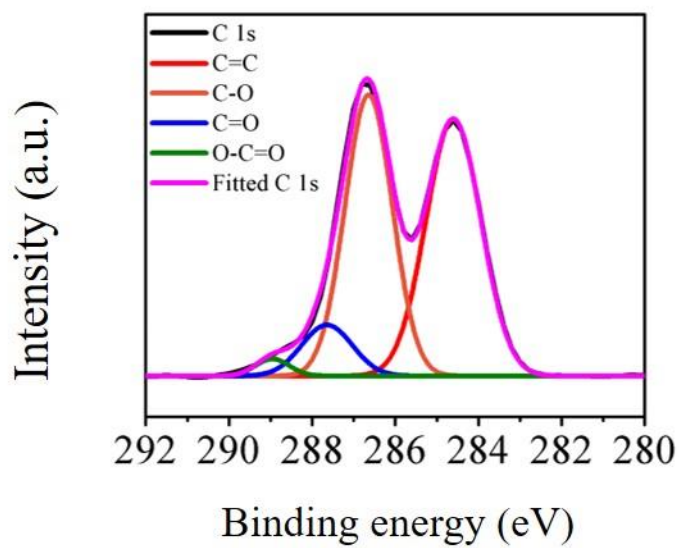
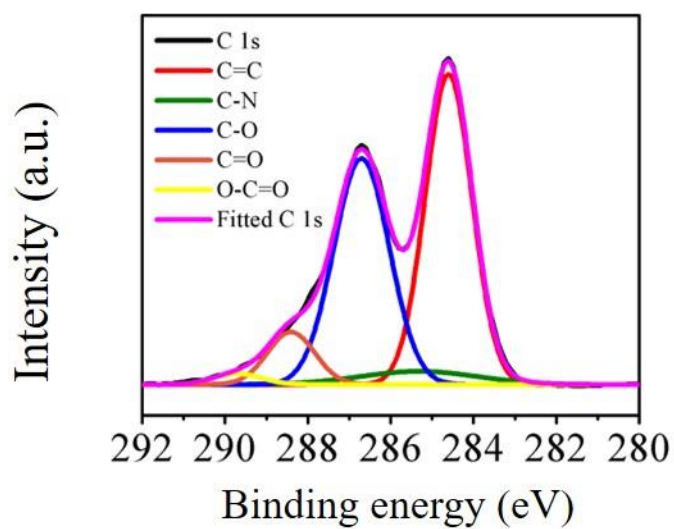
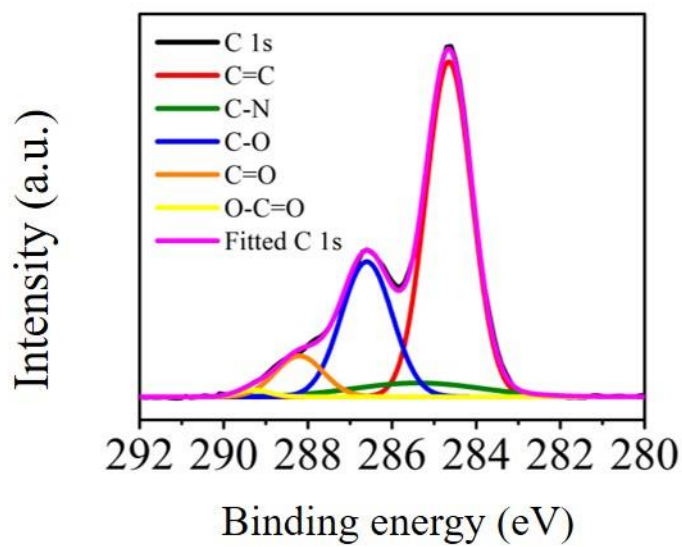


圖 3-3 (a) LGO、(b) SGO 及(c) HGO 之 C 1s XPS 光譜圖。

(a)



(b)



(c)

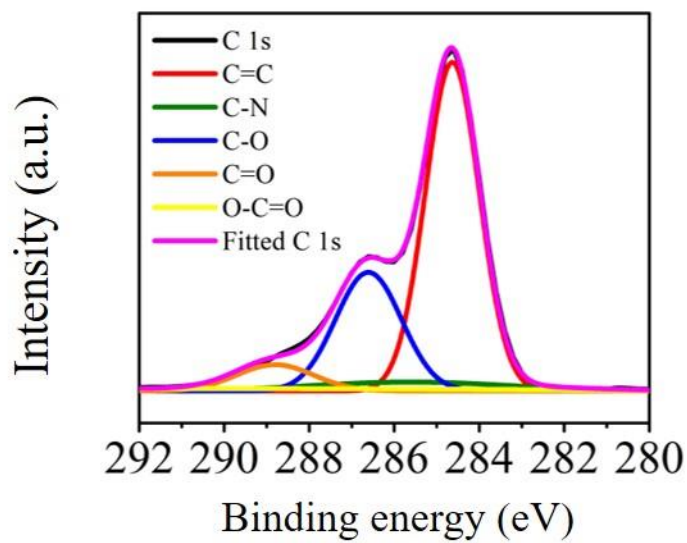
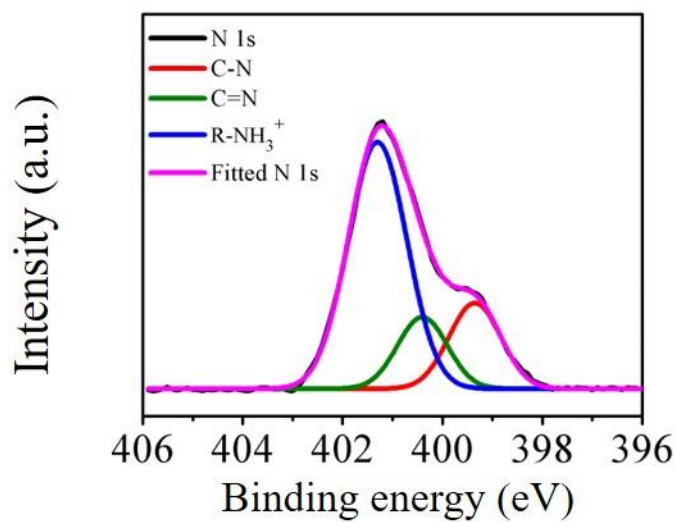
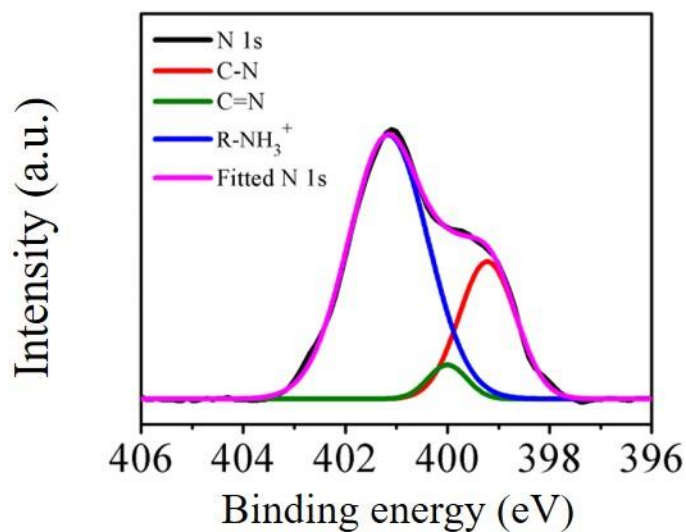


圖 3-4 (a) FLGO、(b) FSGO 及(c) FHGO 之 C 1s XPS 光譜圖。

(a)



(b)



(c)

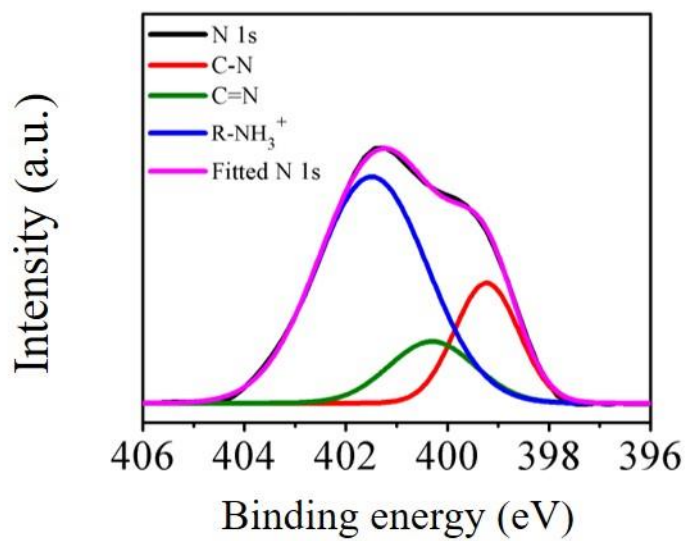


圖 3-5 (a) FLGO、(b)FSGO 及(c) FHGO 之 N 1s XPS 光譜圖。

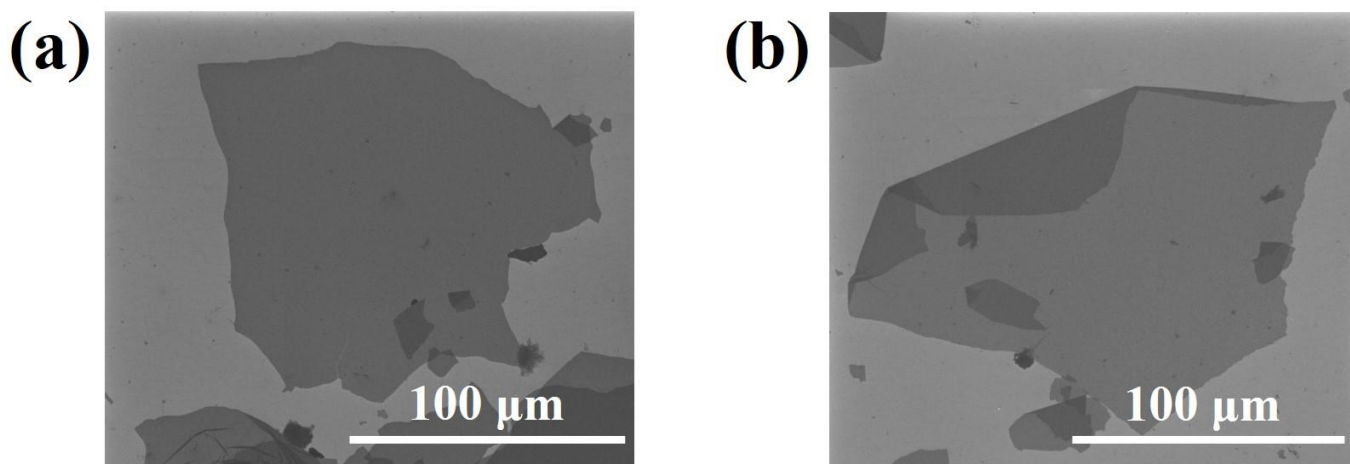


圖 3-6 (a,b) LGO 之 SEM 圖。

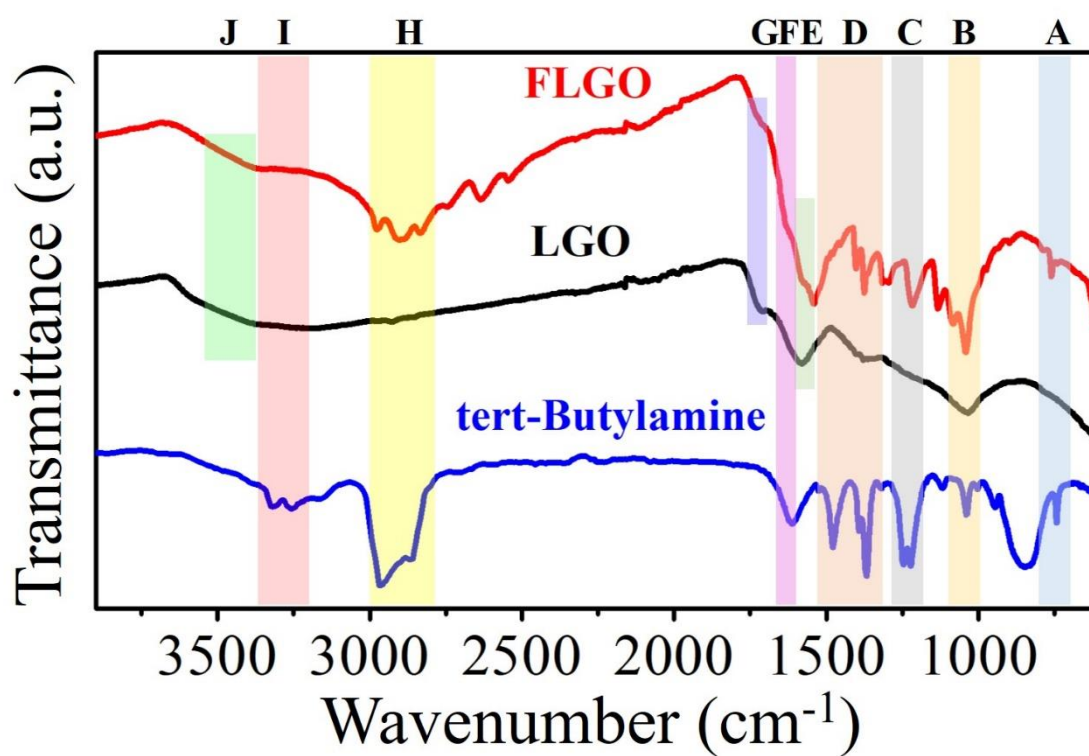


圖 3-7 tert-Butylamine、LGO 及 FLGO 之 IR 光譜圖。

表 3-1 各種氧化石墨烯與官能基化氧化石墨烯之 XPS 分析組成表。

	C=C (%)	C-O (%)	C=O (%)	O-C=O (%)	C-N (%)
LGO	44.47	38.19	14.33	3.01	-
SGO	40.82	40.10	15.00	4.08	-
HGO	46.17	43.46	8.45	1.92	-
FLGO	45.92	39.59	7.89	1.67	4.93
FSGO	58.77	26.25	7.45	0.84	6.69
FHGO	57.80	25.46	6.62	4.36	5.76
	C-N (%)	C=N (%)	R-NH ₃ ⁺ (%)		
FLGO	19.83	15.91	64.26		
FSGO	25.99	4.41	69.60		
FHGO	20.16	13.95	65.89		

表 3-2 由 XPS 及元素分析儀分析各氧化石墨烯及官能基化氧化石墨烯之元素比例表。

XPS analysis	Contents (mol %)			O/C ratios		Elemental analysis	Contents (mol %)			O/C ratios
	C	O	N				C	O	N	
LGO	4.81	2.62	0.02	0.545		LGO	3.63	2.78	0.02	0.764
SGO	5.73	1.94	0.02	0.338		SGO	3.91	2.85	0.08	0.728
HGO	5.77	1.86	0.08	0.322		HGO	3.83	2.72	0.05	0.710
FLGO	6.14	1.43	0.25	0.233		FLGO	4.53	1.88	0.47	0.415
FSGO	6.35	1.26	0.26	0.198		FSGO	4.58	1.64	0.44	0.359
FHGO	6.43	1.38	0.13	0.215		FHGO	4.58	2.19	0.25	0.479

3.3 官能基化氧化石墨烯薄膜

3.3.1 以旋轉塗佈法製備不同濃度之薄膜

由於本研究希望利用 FLGO 來做導電膜，因此將之與 FSGO 及 FHGO 來做比較並將三種 FGO 水溶液配置成濃度為 2.0、1.5、1.0 mg/mL 的水溶液，再分別將各濃度之水溶液旋轉塗佈於矽晶片上後拍 SEM 來觀察其成膜情形，以下將以各濃度下石墨烯堆疊情形做說明。

(1) 2.0 mg/mL

如圖 3-8(a)及 3-9(a)所示，利用 PAOM 法所製之 FLGO 及 FSGO 水溶液都能形成片狀堆疊的薄膜；而如圖 3-10(a)所示，利用哈默法所製之 FHGO 水溶液即無形成明顯的片狀堆疊的薄膜。但 FLGO 薄膜會有石墨烯聚集的現象，即圖片中較深色的區塊，且在旋轉塗佈完也可以在矽晶片表面看到有聚集而造成的黃點，若將其作成導電膜後，在膜上也會有明顯的黑點，而造成不均勻的情形。FSGO 及 FHGO 均由 325 mesh 石墨粉製成，但合成方法不同，利用 PAOM 法合成的 FSGO 其成膜行為明顯與利用哈默法合成之 FHGO 有所不同，可看出 FSGO 為片狀堆疊結構，是由許多小碎片拼成的；FHGO 則呈現有如均勻聚集的現象，看不出有細小碎片的結構。

(2) 1.5 mg/mL

當把濃度減低後，如圖 3-8(b)所示，FLGO 即無明顯的石墨烯聚集現象，且可看出每片石墨烯是彼此拼在一起的，相較於 FSGO，如圖 3-9(b)所示，其也是由小碎塊拼湊而成，但因 FLGO 與 FSGO 的石墨烯尺寸差距甚大，一片 FLGO 石墨烯約需由數十片至數百片以上的 FSGO 石墨烯拼湊才有其尺寸大，且當每片石墨烯間形成通路導電時，越多碎片連成的通路及會造成較大的介面電阻，因此越大片的石墨烯形成電路時，能降低彼此間的介面電阻⁶²。而 FHGO 如圖 3-10(b)所示，其仍為聚集的現象，但有發現濃度降低後，其分布不是很均勻，明顯看出其表面是屬於粗糙的。

(3) 1.0 mg/mL

由於 FLGO 水溶液在 1.5 mg/mL 的成膜情形比 2.0 mg/mL 還要少聚集的現象發生，因此我們將濃度在減低後觀察其成膜情形，如圖 3-8(c)可以發現其分布較濃度為 1.5 mg/mL 時稀疏，也較少石墨烯會堆疊在一起，一旦以水相浮力輔助法撕起表面少層石墨烯成膜後，可能會產生無石墨烯的區塊，因此若以該濃度之 FLGO 水溶液製成導電膜可能會有導電度不好的情況。而如圖 3-9(c)所示，FSGO 因其碎片小，在此濃度下也能均勻分散；如圖 3-10(c)所示，FHGO 的 SEM 圖片顏色對比大，顯示出石墨烯有不均勻堆積的現象，也代表其表面會較粗糙。

綜合上述結果，在利用旋轉塗佈法進行成膜時，使用 1.5 mg/mL 的 FLGO 水溶液較能產生不聚集且產生足夠拼接在一起的石墨烯薄膜，因此使用該濃度來進行後續的實驗。而利用 PAOM 法合成的 FSGO 比哈默法合成的 FHGO 更容易產生片狀結構，且較無聚集的現象，表面也較均勻，造成此情況的原因可能為 FSGO 比 FHGO 氧化的更好更容易懸浮於水溶液中，有撐開較多石墨層，而使得其剝離較完全較容易生成片狀薄膜。

3.3.2 以水相浮力輔助法製備不同濃度之薄膜

將利用旋轉塗佈法製備的各種不同濃度之 FGO 薄膜再旋轉塗佈上一層 PMMA，經由 PMMA 的輔助使 FGO 膜能在水相下浮起更薄的一層薄膜，即讓有接觸到 PMMA 的石墨烯層能被帶離矽晶片，而再將此薄膜重新轉移至乾淨的矽晶片上進行與旋轉塗佈法成膜做比較。

(1) 2.0 mg/mL

如圖 3-8(d)所示，FLGO 薄膜仍呈現有聚集的現象，因此利用水相浮力輔助法成膜後仍無法改善高濃度下 FLGO 成膜會聚集的問題。而如圖 3-9(d)所示，FSGO 則呈現由均勻小碎片所拼湊而成的薄膜，顯示水相浮力輔助法確實有帶起少層的石墨烯，且與旋轉塗佈法看薄膜表面的結構相似，但 FHGO 經由此方法成膜後，表面結構比起旋轉塗佈法更加不均勻，SEM 圖片顏色對比更明顯，顯得較粗糙，如圖 3-10(d)所示。此外也利用拉曼 mapping 來檢測是否有均勻成膜，如圖 3-11、3-12 及 3-13 所示，在 2.0 mg/mL 的濃度下，在 mapping 圖上取顏色深淺三個點，發現均有偵測的氧化石墨烯的拉曼訊號，但 FLGO 及 FSGO 薄膜的 mapping 圖仍有少數積分訊號較高的地方，顯示石墨烯聚集較多，而 FHGO 表面顏色對比大，表示其在水相浮力輔助法成膜後表面有比較粗糙，仍有不均勻的現象。

(2) 1.5 mg/mL

如圖 3-8(e)所示，FLGO 薄膜在此濃度下經由水相浮力輔助法成膜後，從 SEM 圖片的顏色對比上來看似乎有變得更少層，而且表面也較少有聚集的現象發生；而如圖 3-9(e)所示，FSGO 經由水相浮力輔助法成膜後表面的型態與旋轉塗佈法成膜相似，均由小碎片所組成；而如圖 3-10(e)所示，FHGO 薄膜的表面比起旋轉塗佈法成膜時更加粗糙，顏色對比較大的區塊也變多，顯示水相浮力輔助法成膜無法使 FHGO 膜產生更均勻分布的薄膜，也沒有改善石墨烯會聚集的問題。當利用拉曼 mapping 做鑑定時，如圖 3-11、3-12 及 3-13 所示，在此濃度下三者都有偵測到氧化石墨烯的訊號。而 FLGO 薄膜 mapping 出來的圖形也與 SEM 圖片相仿，也證實

利用水相浮力輔助法所形成的 FLGO 薄膜均是由片狀結構所組成。

(3) 1.0 mg/mL

如圖 3-8(f)所示，FLGO 薄膜為片狀石墨烯組成的結構，雖然其利用水相浮力輔助法成膜後與 1.5 mg/mL 相似，但因其在旋轉塗佈法時堆疊的無 1.5 mg/mL 濃度時來得好，故無法保證在 1.0 mg/mL 下利用水相浮力輔助法成膜後仍保有堆疊的結構。而如圖 3-9(f)及 3-10(f)所示，FSGO 及 FHGO 在此濃度下利用水相浮力輔助法成膜後與旋轉塗佈法成膜時表面結構相似，FHGO 在低濃度時，聚集的現象減少了許多，也能看出其石墨烯片狀的結構，比起 FSGO，FHGO 仍較容易產生聚集現象。當利用拉曼 mapping 做鑑定時，如圖 3-11、3-12 及 3-13 所示，在此濃度下三者都有偵測到氧化石墨烯的訊號，但是在 FSGO 薄膜上有偵測到訊號較弱的地方，有可能是因其碎片結構造成拼湊出現的空洞，顯示出利用 FLGO 此較大的石墨烯尺寸可以避免出現空洞的機率。

因此綜合以上由 SEM 及拉曼鑑定得知的數據，以大片的石墨合成的 FLGO 有較好的成膜性，利用水相浮力輔助法成膜後也能形成較少層數的薄膜，以期達到高透光度的目的；而 FSGO 及 FHGO 因其由細小石墨粉製成，比起 FLGO 擁有較大尺寸的石墨烯碎片，因而較難形成較薄且均勻的石墨烯薄膜。

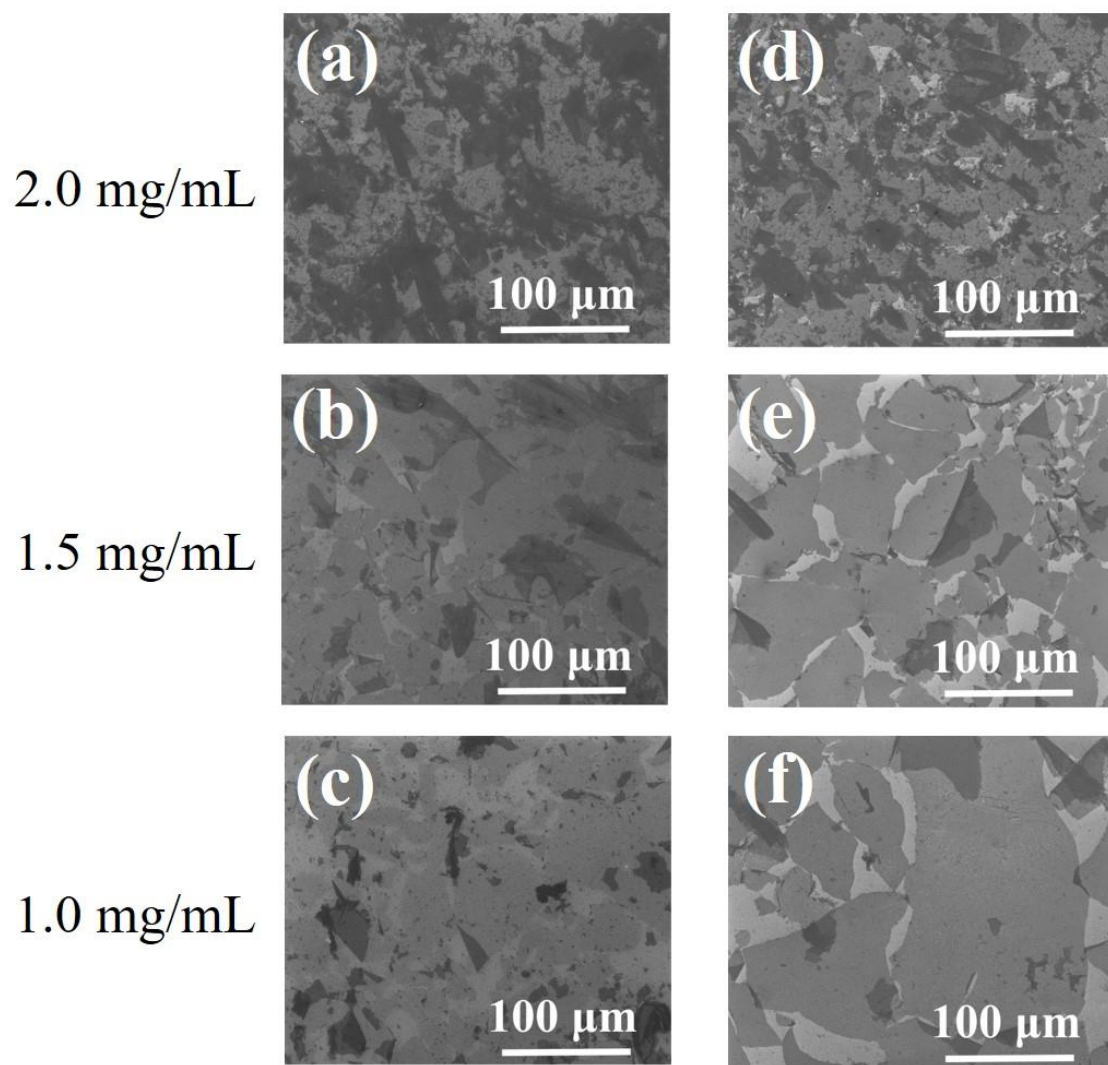


圖 3-8 (a-c)將不同濃度之 FLGO 溶液旋轉塗佈在 SiO₂/Si 上及(d-f)利用水相浮力輔助法成膜後再轉移至 SiO₂/Si 上之 FLGO 薄膜 SEM 圖。

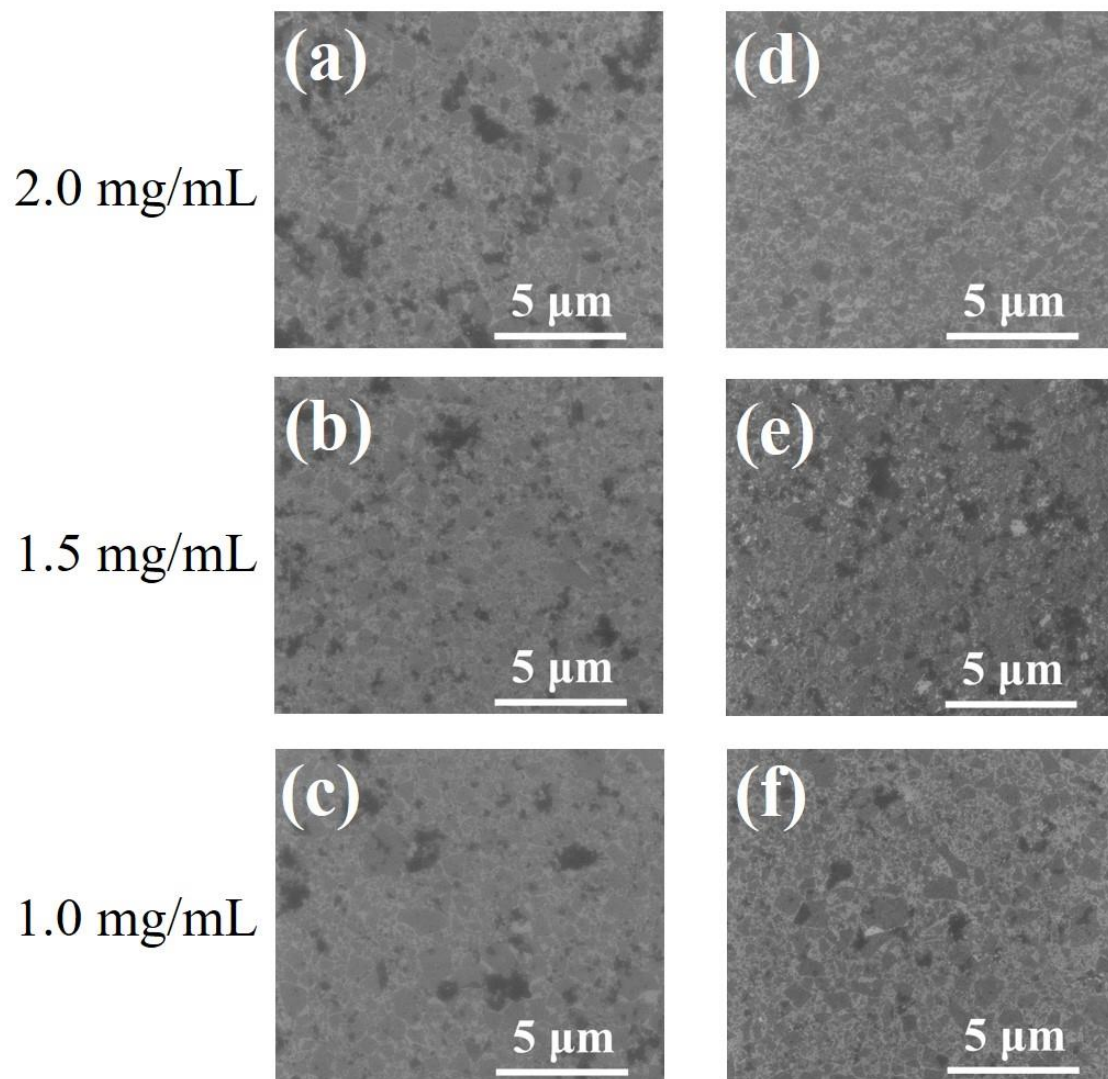


圖 3-9 (a-c)將不同濃度之 FSGO 溶液旋轉塗佈在 SiO_2/Si 上及(d-f)利用水相浮力輔助法成膜後再轉移至 SiO_2/Si 上之 FSGO 薄膜 SEM 圖。

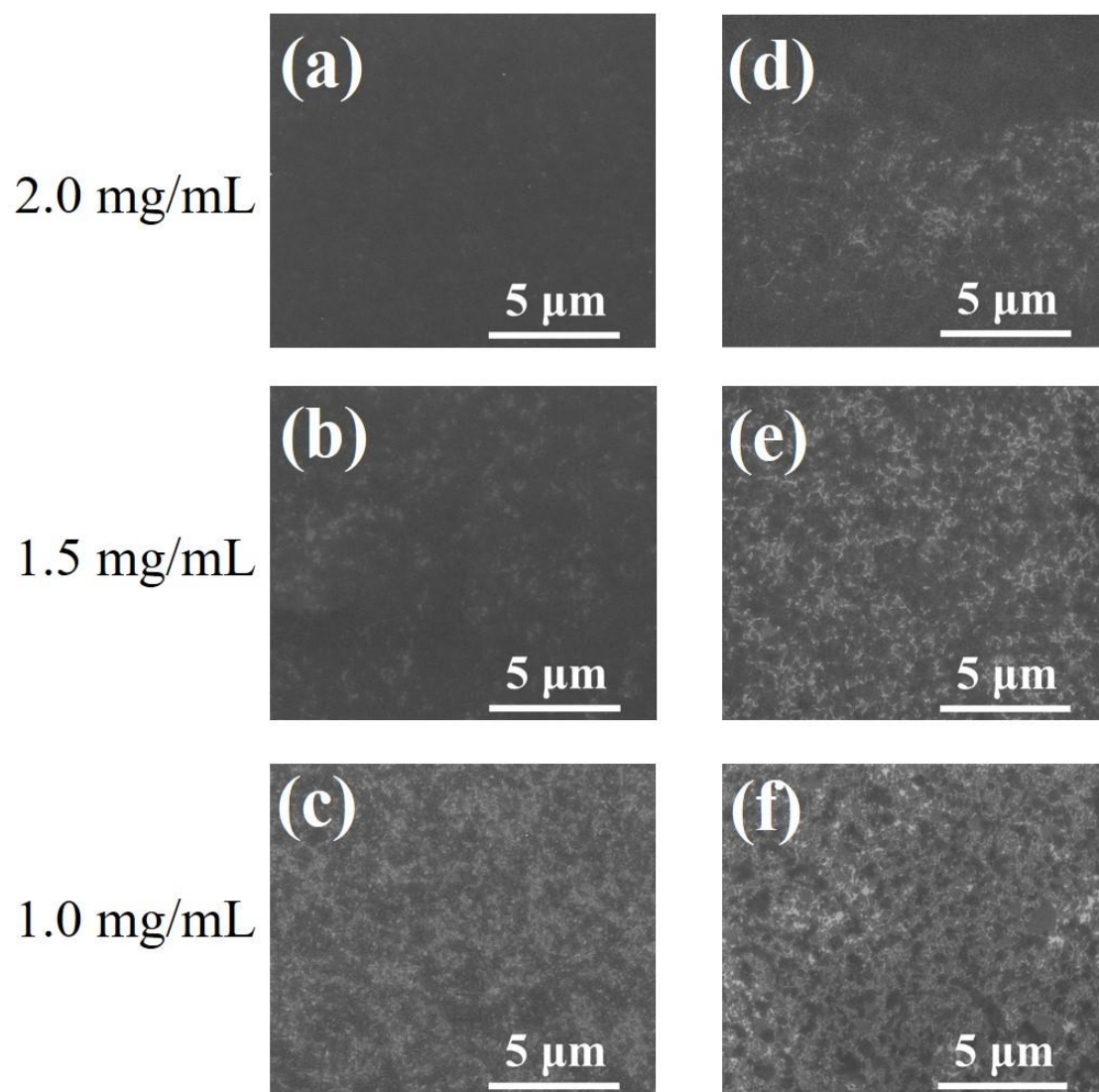


圖 3-10 (a-c)將不同濃度之 FHGO 溶液旋轉塗佈在 SiO_2/Si 上及(d-f)利用水相浮力輔助法成膜後再轉移至 SiO_2/Si 上之 FHGO 薄膜 SEM 圖。

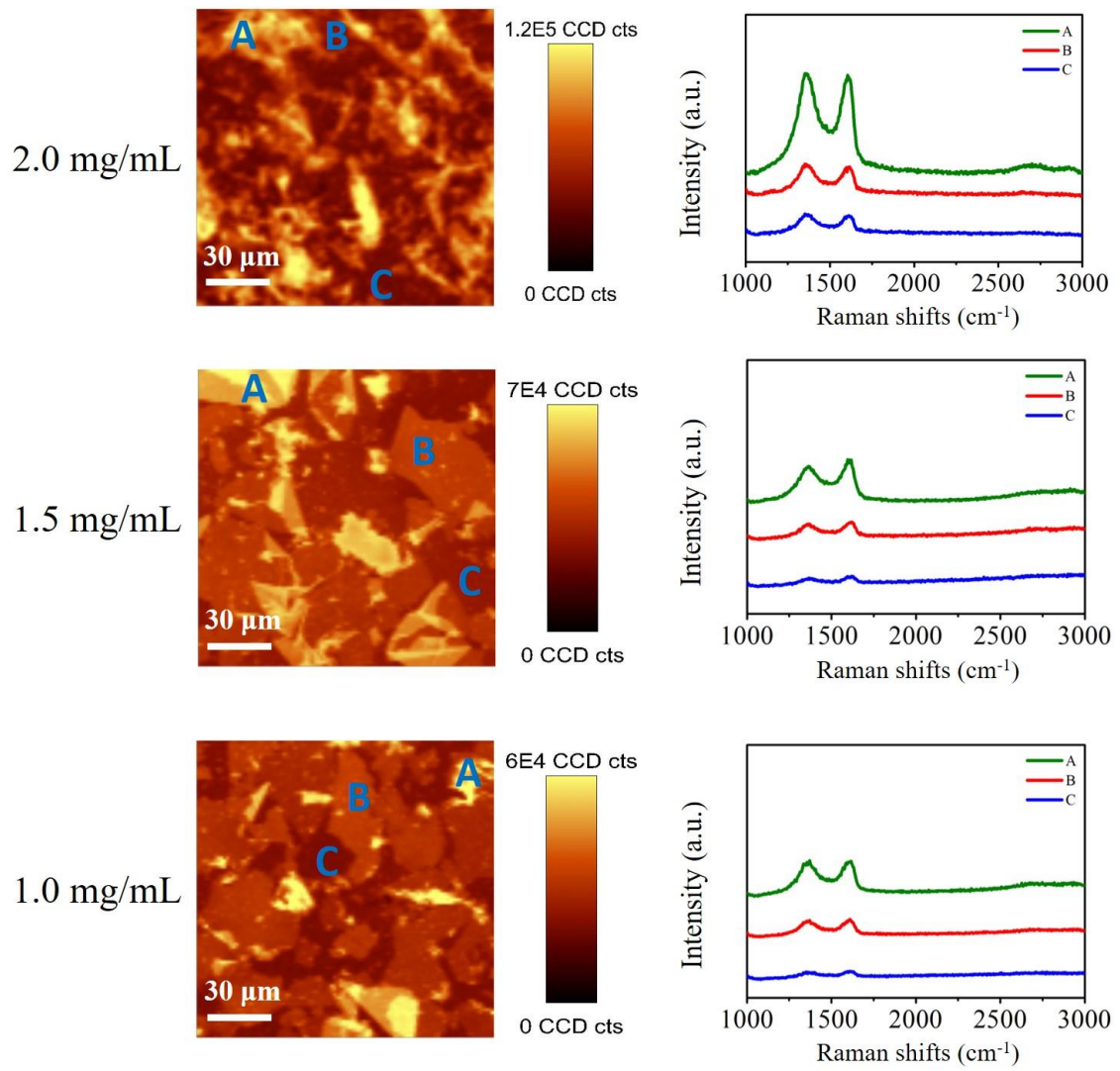


圖 3-11 不同濃度之 FLGO 薄膜以拉曼 mapping 之結果。

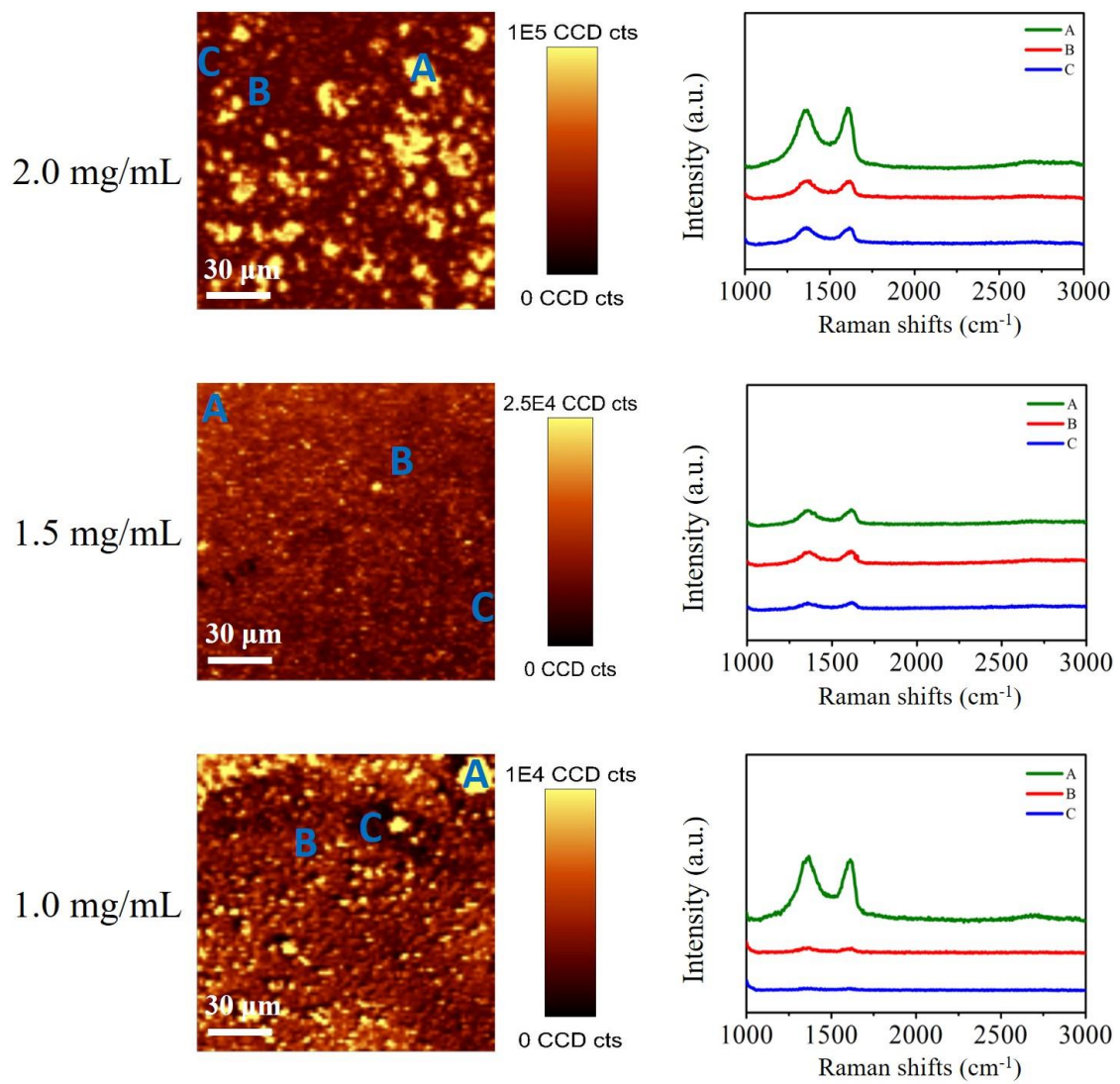


圖 3-12 不同濃度之 FSGO 薄膜以拉曼 mapping 之結果。

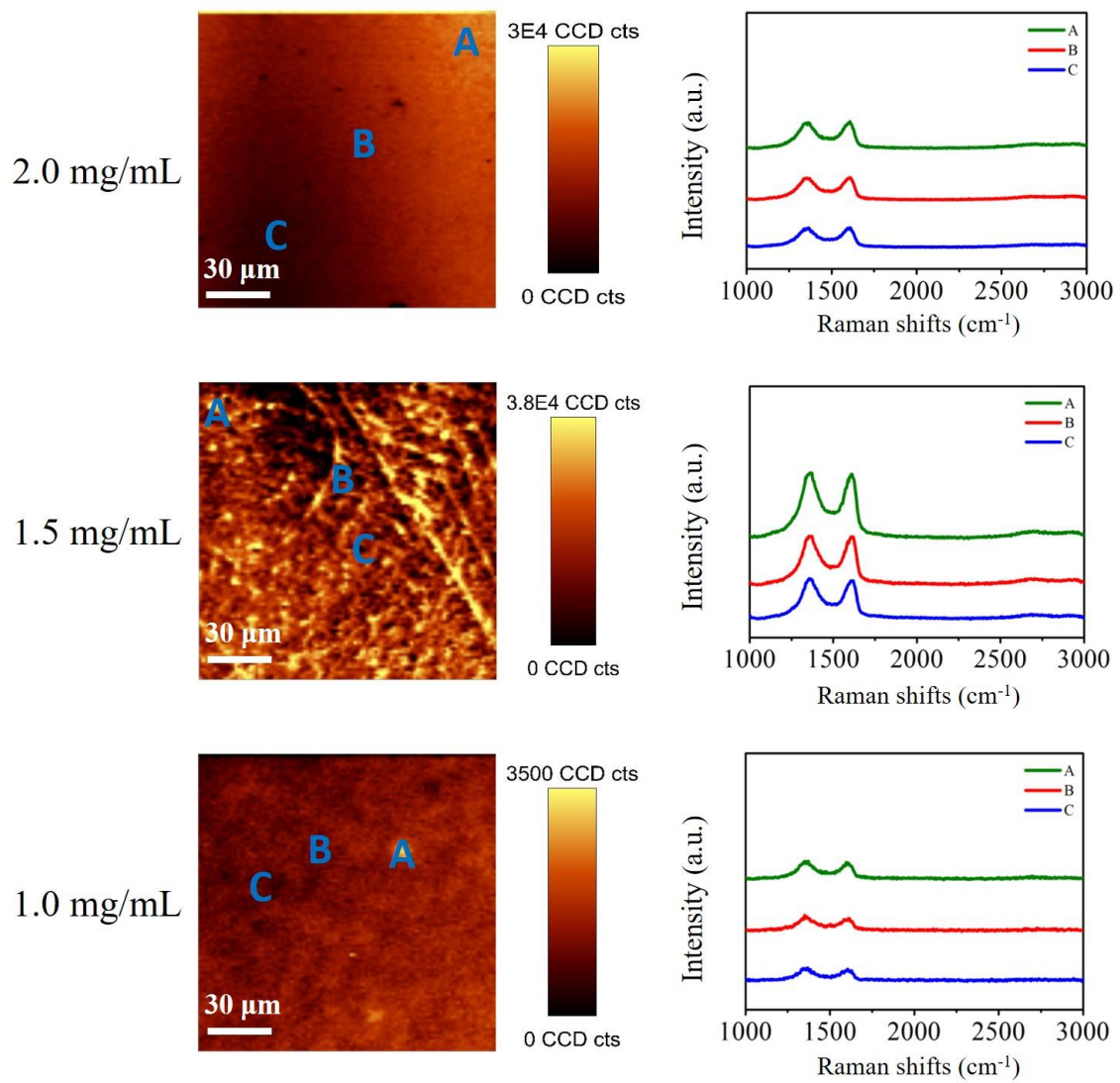


圖 3-13 不同濃度之 FHGO 薄膜以拉曼 mapping 之結果。

3.4 還原官能基化氧化石墨烯薄膜

3.4.1 化學還原法-氫碘酸

氫碘酸是個還原力非常好的還原劑⁸，適合用來還原氧化石墨烯，還原的效果也很好，可使還原後的氧化石墨烯薄膜片電阻值達 4-5 kΩ/sq，我們嘗試以此方法來還原大面積的薄膜。首先使用 57%的氫碘酸溶液作為還原劑，先還原薄膜底層再還原塗佈 PMMA 那面，當我們還原到有塗佈 PMMA 這面時，薄膜在氫碘酸中就碎成許多碎片，如圖 3-14(a-b)所示，且因 57%氫碘酸的還原力太強使得薄膜變黑、透光度不高，只還原一面時其在波長 550 nm 的透光度約為 82.40%，如圖 3-17(d)所示。

3.4.2 化學還原法-硼氫化鈉

硼氫化鈉也是常用的還原劑之一¹⁰，我們之前曾嘗試過以 0.1 M 的硼氫化鈉溶液來還原官能基化氧化石墨烯薄膜，但是因為在還原的過程會冒出大量的氣泡吸附在薄膜下方使得薄膜還原不均勻，還原時間一小時後其在波長 550 nm 的透光度約 93.71%，片電阻值約 8-10 kΩ/sq。因此為了改善冒泡造成還原不均勻的問題，我們嘗試降低硼氫化鈉溶液的濃度至 0.01 M，但仍無法完全抑制冒泡的行為，且經過還原反應一小時後，如圖 3-14(c-d)所示其在波長 550 nm 的透光度 98.93%，且量不到片電阻值，判斷可能是硼氫化鈉濃度太低，還原力不足。

3.4.3 高溫鍛燒還原法

利用將漂浮在水面上的官能基化氧化石墨烯薄膜轉移至銅片上，並洗去 PMMA 後，將之放入高溫爐中以 400°C 在氫氣的環境下進行高溫鍛燒還原，還原時的溫度越高會使得還原效果更好，但當我們嘗試提高溫度時發現 500°C 以上的溫度會使得官能基化氧化石墨烯薄膜在銅片上消失，可能是在高溫狀態下銅片呈現熔融態使得石墨烯溶入了銅片而成為不連續狀，因此使用高溫鍛燒還原法的溫度都控制在 400°C 以確保薄膜不會溶入銅片中。經由高溫鍛燒後的 rFLGO 薄膜，其

薄膜在 550 nm 的透光度為 97.19%，且片電阻值約 3-4 k Ω /sq；而由高溫鍛燒後的 rFHGO 薄膜，其薄膜在 550 nm 的透光度為 94.96%，且片電阻值約 5-6 k Ω /sq，因此利用高溫鍛燒來還原 FLGO 薄膜具有良好的透光度，與利用化學氣相沉積法所製備的單層石墨烯透光度 97.43%相當，透光度比較如圖 3-15 所示。

將上述三種方法所還原之官能基化氧化石墨烯薄膜透光度及片電阻值歸納於下表 3-3 中，可推論出利用高溫鍛燒法的還原效果最好，且利用 PAOM 法製備的 rFLGO 薄膜具有比利用哈默法製備的 rFHGO 薄膜具有更佳的透光度及導電度。

表 3-3 以不同還原方法還原官能基化氧化石墨烯薄膜之透光度及片電阻值。

Methods	Transmittance at 550 nm (%)	Sheet resistance (Ω /sq)
57% 氫碘酸	82.40	4-5 k
0.1 M 硼氫化鈉	93.71	8-10 k
0.01 M 硼氫化鈉	98.93	∞
400°C 高溫鍛燒法 (rFLGO)	97.19	3-4 k
400°C 高溫鍛燒法 (rFHGO)	94.96	5-6 k

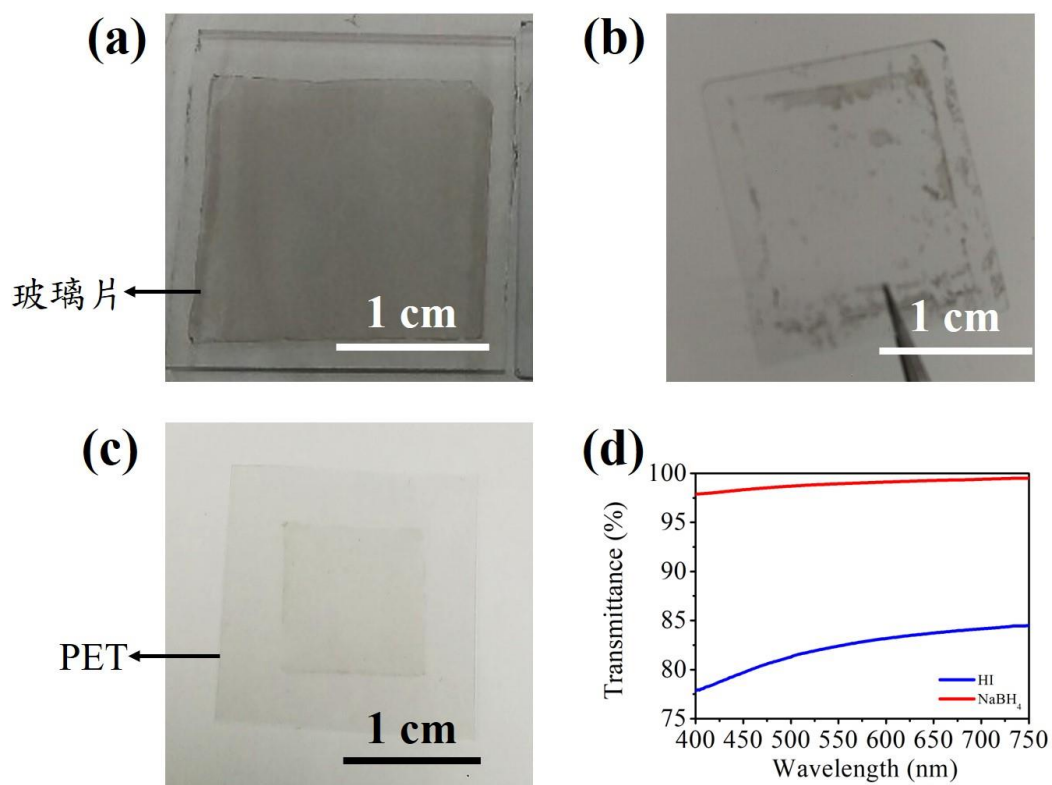


圖 3-14 (a)以 57% 氫碘酸還原一面及(b)還原兩面造成破碎的照片 (c)利用 0.01 M 硼氫化鈉還原後的照片 (d)圖 a 及 c 之薄膜透光度圖。

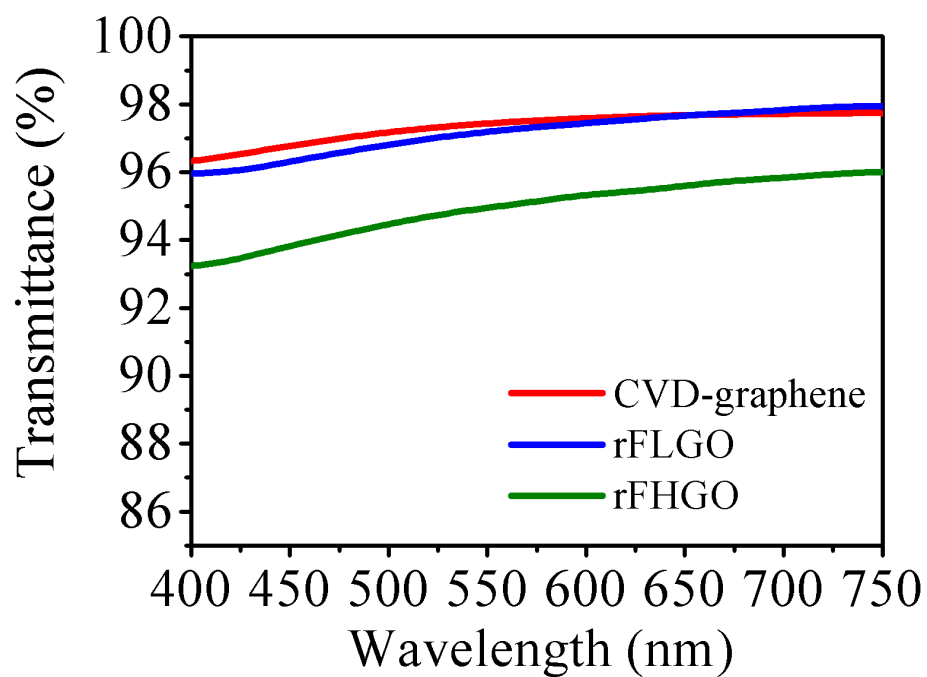


圖 3-15 CVD 石墨烯、rFLGO 及 rFHGO 之透光度圖。

3.5 PEDOT:PSS 薄膜

PEDOT:PSS 本身僅 PEDOT 分子本身具導電性，PSS 是幫助其能溶於水中形成水溶液，但 PSS 的存在會使得薄膜導電性不好，由於 PSS 本身帶負電因此我們利用甲酸將薄膜進行酸處理使 PSS 質子化變成中性的 PSSH，讓它與 PEDOT 產生相分離，再利用水將薄膜潤洗帶走 PSSH 而留下 PEDOT 於薄膜上。經過酸處理後的 PEDOT 薄膜其透光度 96.84%，如圖 3-16 所示，而其片電阻值為 $300 \pm 27 \Omega/\text{sq}$ 。由於 PEDOT 為線型的結構，因此想探討薄膜厚度是否會影響其導電度，藉由調整旋轉塗佈的轉速來改變 PEDOT 薄膜的厚度以及改變 PEDOT 溶液的濃度來成膜。首先以 3000、4000、5000 及 6000 rpm 的轉速來製作 PEDOT 薄膜，由圖 3-17(a)及表 3-5 可發現隨著轉速的提高、薄膜厚度相對減少，在透光度無明顯的差異，但在導電度則隨著轉速提高而降低。接著配置 25、50、75 及 100% 的 PEDOT 溶液，在 3000 rpm 轉速下旋轉塗佈成膜，藉此調控在相同厚度下改變 PEDOT 的含量，由圖 3-17(b)及表 3-5 可發現隨著濃度的提高，在透光度無明顯的差異，但導電度會隨著 PEDOT 含量的增加而增加。綜合以上實驗結果，雖然 PEDOT 是線型分子，若單靠其線型結構來傳輸電子的話，會顯得較困難，故 PEDOT 薄膜仍須有一定的厚度才能有較好的導電能力。

3.5.1 PEDOT 與化學氣相沉積法製備單層石墨烯之複合薄膜

由於 PEDOT 容易被氧化而降低其導電度，又石墨烯具有良好的阻水阻氣效果，且目前品質最好的單層石墨烯是由 CVD 法所製得，因此利用 CVD 製成的石墨烯轉移至 PEDOT 膜上而形成複合薄膜，藉此作為我們所製之 PEDOT/rFLGO 薄膜參考比較。而石墨烯不僅可以達到保護的效果且又不失過多的透光度並且維持 PEDOT 良好的導電度。單層石墨烯的透光度為 97.44%，片電阻值為 $288.42 \pm 28.83 \Omega/\text{sq}$ ；如圖 3-18(a)所示，複合薄膜之透光度為 93.93%，再加上石墨烯後薄膜的片電阻值維持在 $292.91 \pm 27.26 \Omega/\text{sq}$ ，顯示複合薄膜仍具高透光及高導電的特性。

3.5.2 PEDOT 與還原官能基化氧化石墨烯之複合薄膜

由於以化學氣相沉積法製備單層石墨烯會受限於製程所使用爐管的大小，因此無法製作出大面積的石墨烯薄膜，所以我們利用大尺寸的 1.5 mg/mL FLGO 溶液來旋轉塗佈在 6 吋 SiO₂/Si 晶片上，以達到形成大面積石墨烯薄膜之目的。接著利用水相浮力輔助法成膜技術得到 FLGO 薄膜再利用高溫鍛燒法將之還原，最後再轉移至 PEDOT 薄膜上形成複合薄膜。而如圖 3-18(a)所示，此複合薄膜在波長 550 nm 之透光度為 93.57%，片電阻值為 $371.06 \pm 48.64 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ，結果顯示我們的複合薄膜與 PEDOT/CVD-graphene 複合薄膜有十分接近的透光度，且有不差的導電度，而 PEDOT/rFLGO 薄膜會有較高的片電阻值是因為 rFLGO 是由碎片狀的石墨烯拼湊而成的薄膜，每片石墨烯間會有介面電阻，因此使得其導電度不如 CVD 所製作出連續的石墨烯來的好。薄膜之照片如圖 3-19 所示。

3.5.3 複合薄膜性質探討

為了測試石墨烯是否有幫助 PEDOT 穩定而不氧化降解的功用，我們將 PEDOT、PEDOT/CVD-graphene 及 PEDOT/rFLGO 薄膜放入溫度 80°C 的烘箱中，並放置一杯水營造濕度 100% 的環境，進行長達 135 天的穩定度測試。測試結果如圖 3-18(b) 所示，可以發現 PEDOT 薄膜隨著天數的增加，其片電阻逐日上升，由 $267.52 \pm 43.88 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 上升至 $3456 \pm 123 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 。而兩種複合薄膜在長時間測試下均相當穩定，PEDOT/graphene 薄膜從 $292.91 \pm 27.26 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 上升至 $365.92 \pm 20.87 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ；PEDOT/rFLGO 薄膜從 $371.06 \pm 48.64 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 上升至 $437.26 \pm 64.57 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ，兩者與 PEDOT 薄膜相比雖然片電阻值都有上升的趨勢，但上升幅度不大比起 PEDOT 薄膜穩定許多。另外也將 PEDOT/rFLGO 薄膜在 1.0 公分的曲率半徑下重覆彎折 10000 次，測試其耐折的程度，其結果如圖 3-18(c) 所示，薄膜經由彎折後其片電阻值仍維持穩定，表示在彎折的情況下並不會造成薄膜嚴重破損而影響其導電度。最後是薄膜的霧度測試，霧度會影響影像成像的清晰度，對於導電薄膜而言霧度值越低越好，其測量結果如圖 3-18(d) 所示，PET、CVD-graphene、PEDOT/CVD-graphene、

PEDOT/rFLGO (1.5 mg/mL)及 PEDOT/rFHGO (1.5 mg/mL)之霧度值分別為 3.503、3.995、4.214、4.841 及 4.117%，可以發現 PET 基板本身也會造成霧度值，若扣除其影響，我們所製作出的薄膜本身的霧度值就相對低很多，相較於以往一些文獻所使用的金屬奈米導線或金屬奈米粒子薄膜的霧度值就顯得非常小，也證明我們利用純碳材料與導電高分子製作出低霧度且無金屬的可撓式透明導電薄膜。

由於我們希望可以製備出與 CVD 石墨烯相當的薄膜，因此才將焦點聚焦在 rFLGO 膜上，利用我們的方法已經製備出與 CVD 石墨烯透光度相當的 rFLGO 膜，但片電阻值仍偏高，因此才希望與 PEDOT 薄膜做結合來使得 rFLGO 膜可以更導電，從薄膜片電阻來看 PEDOT 本身的片電阻為 $300 \pm 27 \Omega/\text{sq}$ ，而 rFLGO 為 3-4 $\text{k}\Omega/\text{sq}$ ，當兩者形成複合薄膜時之片電阻為 $371.06 \pm 48.64 \Omega/\text{sq}$ ，而 rFLGO 膜的片電阻可以下降至與 PEDOT 相仿的原因可能是 PEDOT 本身的線型結構串連了 rFLGO 膜上的石墨烯使得複合薄膜有更好的通路導電⁶³，且在測量片電阻時，發現以更低電流測試時，薄膜片電阻值也相對下降，可能是因為薄膜本身體積太小，無法容納太多的電流，而造成其電阻值偏高，一旦降低電流，電就更容易導通⁶⁴，如表 3-4 所示，當通以 10 μA 及 1 μA 的電流時複合薄膜導電度比單純 PEDOT 薄膜還要好，顯示 rFLGO 薄膜有對 PEDOT 的導電度提供了幫助，因此在 rFLGO 薄膜的存在下，不僅可以提供 PEDOT 保護的功用也有幫助導電的效果。

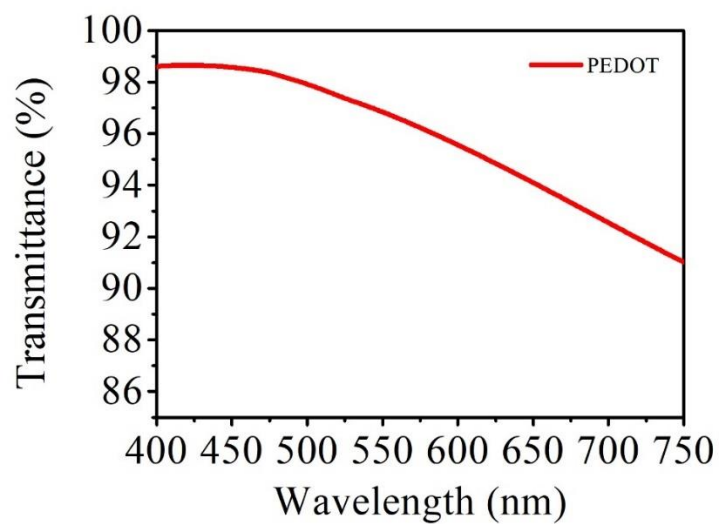


圖 3-16 PEDOT 薄膜透光度圖。

表 3-4 薄膜在不同電流下所測得之片電阻值。

Input current	PEDOT (Ω/sq)	PEDOT/rFLGO (Ω/sq)
1 mA	$(3.00 \pm 0.27) \times 10^2$	$(4.69 \pm 0.09) \times 10^2$
100 μA	302.59 ± 26.28	470.29 ± 9.16
10 μA	89.348 ± 10.803	74.290 ± 6.211
1 μA	10.6912 ± 1.2472	8.7701 ± 0.7465

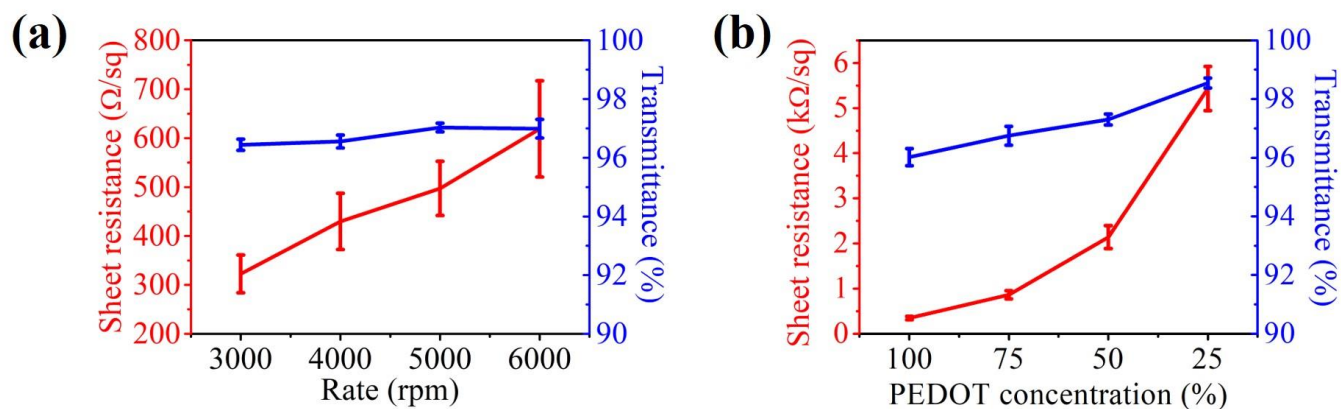


圖 3-17 (a)改變轉速下及(b)改變濃度下所製備之 PEDOT 薄膜透光度及導電度圖。

表 3-5 (左)改變轉速下及(右)改變濃度下所製備之 PEDOT 薄膜透光度及導電度數據表。

Rate (rpm)	Sheet resistance (Ω/sq)	Transmittance at 550nm (%)	PEDOT conc. (%)	Sheet resistance (Ω/sq)	Transmittance at 550nm (%)
3000	322.50 ± 38.64	96.44 ± 0.19	100	350.23 ± 37.59	96.02 ± 0.29
4000	429.67 ± 57.48	96.55 ± 0.22	75	864.45 ± 92.89	96.75 ± 0.32
5000	497.28 ± 55.45	97.03 ± 0.15	50	2141.07 ± 254.65	97.30 ± 0.19
6000	618.98 ± 98.42	96.99 ± 0.32	25	5434.12 ± 490.30	98.55 ± 0.17

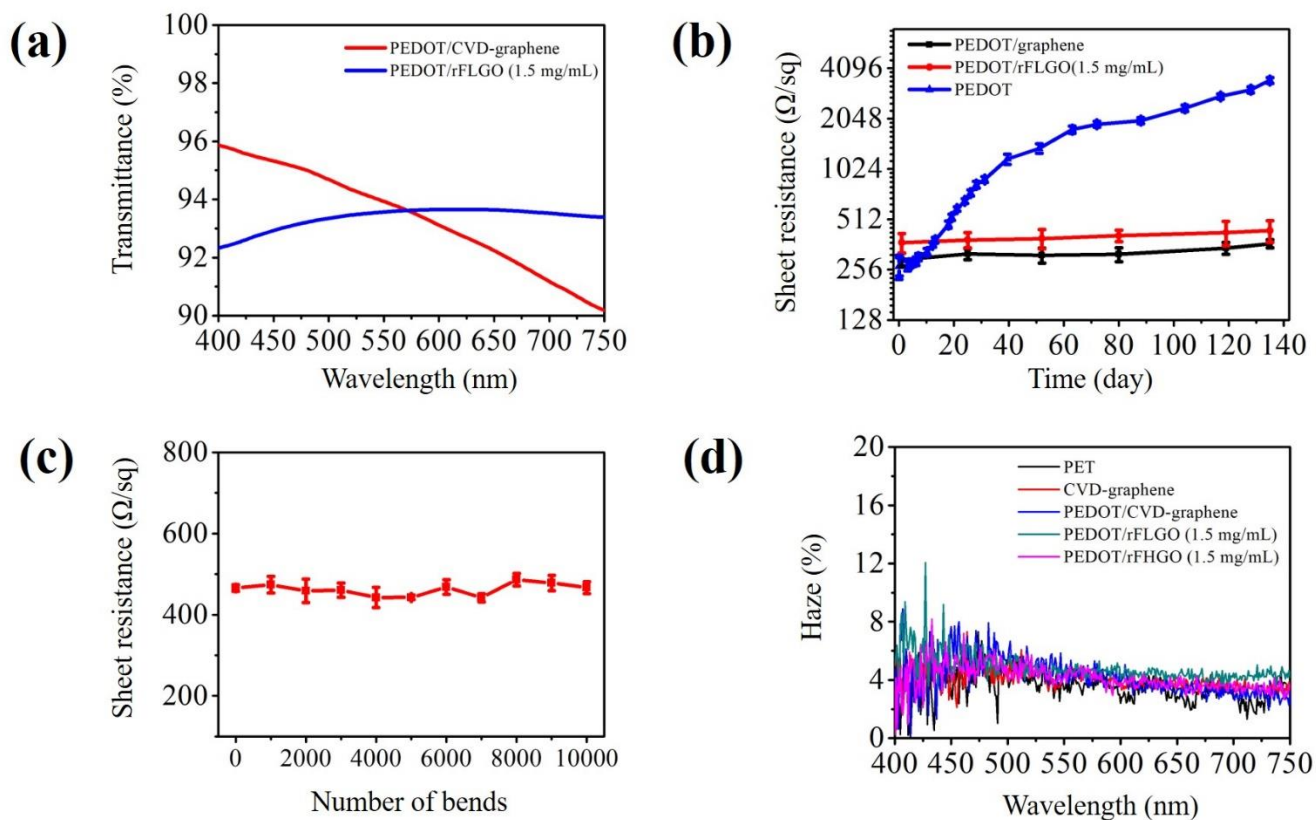


圖 3-18 (a) PEDOT/CVD-graphene 與 PEDOT/rFLGO 之複合薄膜透光度圖、(b)導電薄膜穩定度測試圖、(c) PEDOT/rFLGO 薄膜彎曲 10000 次片電阻值變化圖及(d)薄膜霧度測量圖。

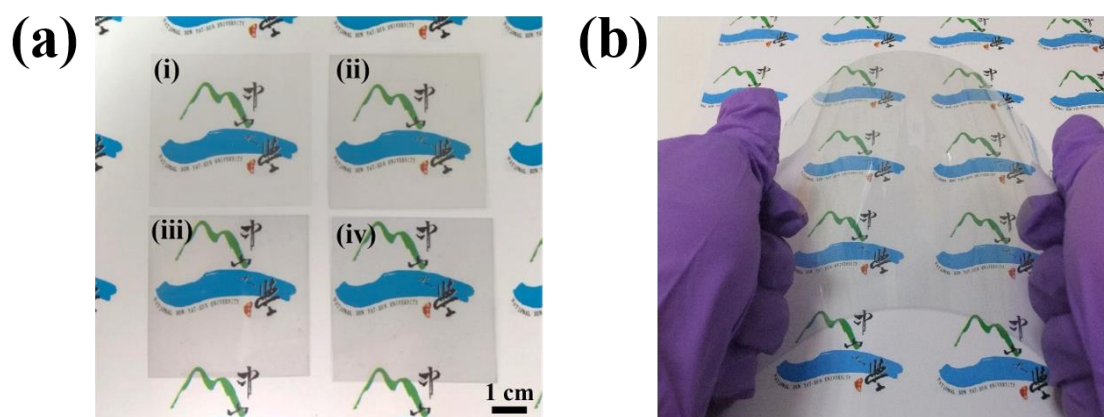


圖 3-19 (a) PET(i)、CVD-石墨烯(ii)、rFLGO(1.5 mg/mL) (iii)及 PEDOT/rFLGO (1.5 mg/mL) (iv)之照片 (b)10×10 cm² 大小之 PEDOT/rFLGO (1.5 mg/mL)導電薄膜照片。

3.6 可撓式智慧薄膜

如圖 3-20(a)所示，為 PEDOT 及 PEDOT/rFLGO 所製之 PDLC 智慧薄膜元件的驅動電壓-穿透度圖，隨著驅動電壓逐漸增加，元件穿透度逐漸上升，表示填充之液晶分子有受到電壓的驅動而排列整齊使光穿透，但由於薄膜本身及填充物均會影響透光度，當驅動電壓約 110 V 時 PEDOT 及 PEDOT/rFLGO 元件最高穿透度分別為 55%及 64%，圖 3-21 為智慧薄膜通電前後之照片。此外，我們也測量了元件的反應時間，藉由改變不同電壓測試其 Rise time 及 Fall time。Rise time 取決於驅動電壓，電壓越大時間越短；Fall time 取決於液晶與基板邊界的邊界力，即驅動電壓消失，液晶返回原本狀態所需時間⁶⁵⁻⁶⁶。如圖 3-20(b-c)所示，PEDOT 元件經由測量後，元件在驅動電壓 50 V 時之 Rise time 為 9.056 毫秒、Fall time 為 202.964 毫秒；在驅動電壓 110 V 時之 Rise time 為 1.244 毫秒、Fall time 為 183.429 毫秒；如圖 3-20(d-e)所示，PEDOT/rFLGO 元件經由測量後，元件在驅動電壓 50 V 時之 Rise time 為 5.803 毫秒、Fall time 為 229.863 毫秒；在驅動電壓 110 V 時之 Rise time 為 0.918 毫秒、Fall time 為 254.497 毫秒，由此可見元件在越大的驅動電壓下薄膜之 Rise time 會越短，而 Fall time 則與驅動電壓無關。PEDOT 元件在兩者電壓下的 Rise time 均長於 PEDOT/rFLGO 元件，顯示出 rFLGO 有助於驅動元件變成透光的时间，也證明我們有成功利用 PEDOT/rFLGO 薄膜製成 PDLC 智慧薄膜元件。

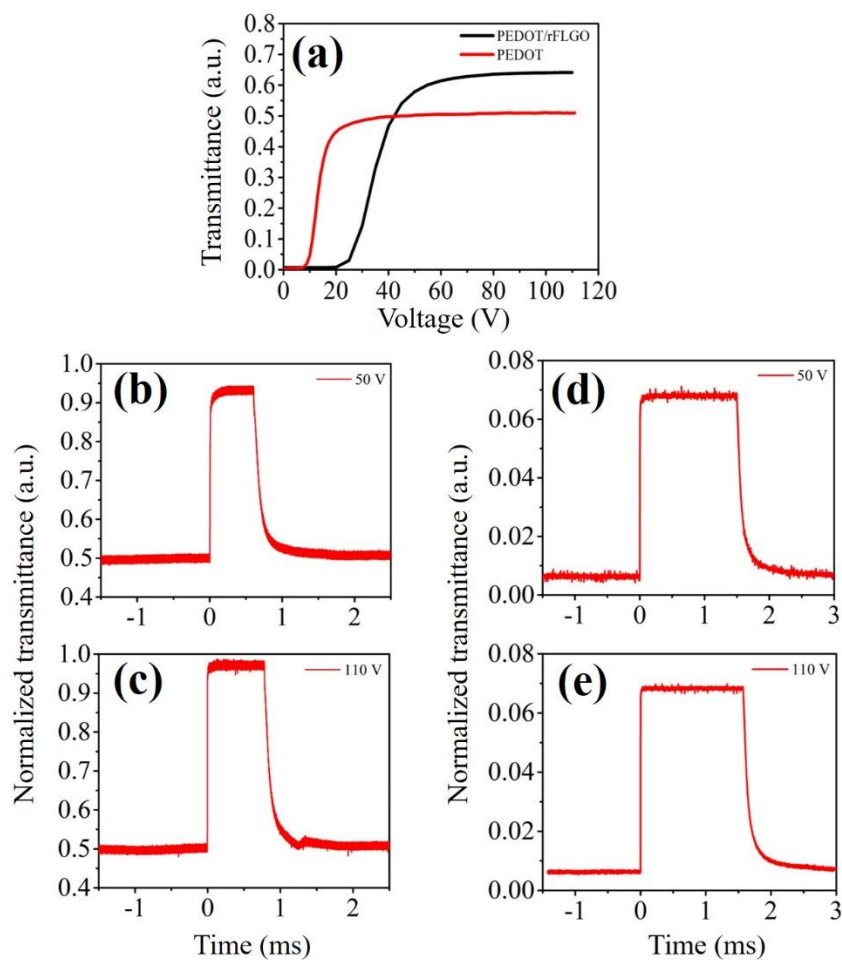


圖 3-20 (a)以 PEDOT 及 PEDOT/rFLGO 導電膜所製之 PDLC 元件之 V-T 圖、(b-c)PEDOT 元件及 (d-e)PEDOT/FLGO 元件在不同驅動電壓下之反應時間圖。

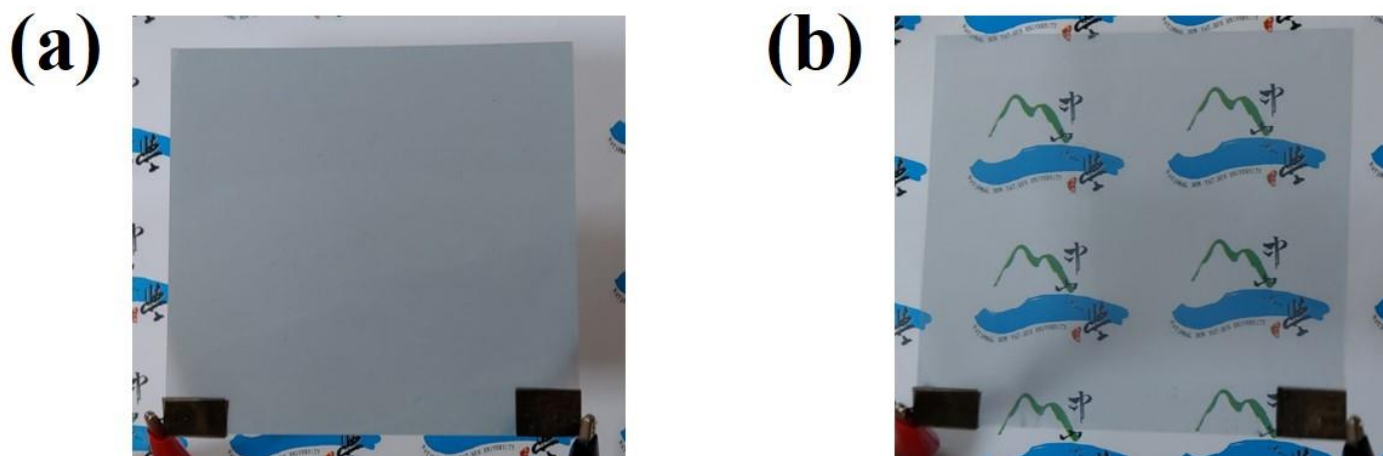


圖 3-21 智慧薄膜(a)通電前與(b)通電後之照片。

第四章、研究結果討論

4.1 官能基化與水相浮力輔助法之探討

在本工作中以 PAOM 法及哈默法來製備氧化石墨烯，而 PAOM 法也被本實驗室證實其氧化程度比哈默法高¹²，因此會主要以 PAOM 法所合成之氧化石墨烯來合成製作透明電薄膜所用的官能基化氧化石墨烯，而我們選擇利用官能基化氧化石墨烯來製作薄膜而不是氧化石墨烯的原因是氧化石墨烯薄膜不易藉由水相浮力輔助法而成膜，且經由官能基化的過程使得氧化石墨烯更加懸浮於水中，因此更易旋轉塗佈出均勻的薄膜。在官能基化試劑上我們選擇碳鏈有較大立體障礙的 *tert*-Butylamine，根據 XRD 的資訊，官能基化後的氧化石墨烯層間距比未官能基化前還要大，代表 *tert*-Butylamine 有與氧化石墨烯上的含氧官能基進行反應，使得其巨大的第三丁基團本身立體障礙大的關係而把層間距撐得更開，透過水相浮力輔助法成膜時足以讓水分子滲入而將薄膜撐離矽晶片，而 PMMA 的存在可以使石墨烯薄膜浮起時不會因水的表面張力使其破裂，具有保護薄膜完整性的功能，且 PMMA 薄膜性質輕且軟，可以讓石墨烯薄膜易於轉移至任何彎曲的基板上，加上其本身不溶於水，因此可以在水中穩定存在，轉移後也容易利用有機溶劑去除，因此 PMMA 的使用上比起其他易溶於水、性質偏硬或不溶於有機溶劑的高分子(如:PVA 或 PDMS)更適合用於石墨烯薄膜的轉移。

而根據 XPS 及 EA 的結果，我們利用 PAOM 法所製作出的 LGO 其 O/C 比值確實有比 SGO 來得高，代表 LGO 上的含氧官能基多，一旦官能基化後會更懸浮於水中且更容易塗佈成膜；而利用哈默法所製之 HGO 因氧化程度不好，官能基化後的效果並不如 PAOM 法所製之 FGO 來得好，此外也根據 SEM 及拉曼 mapping 的結果也顯示出 PAOM 所合成的官能基氧化石墨烯在薄膜上有清楚的片狀結構，而哈默法合成的官能基氧化石墨烯則無明顯的片狀結構，可能歸因於 PAOM 法比起哈默法有更有效的氧化效果而能將氧化石墨烯剝離的更完全使其能成為片狀結

構，相較哈默法氧化效果較不好而使其未能完全撐開石墨烯層，表現出團狀的現象，且其表面也相對粗糙許多，當薄膜表面能呈現片狀堆疊而不是聚集成團狀時，所造成的透光度也會比較高，代表光線更易穿透而不會因為團聚使得薄膜變黑而更不透光。透過 IR 及 XPS 的鑑定，也確定 *tert*-Butylamine 有與 LGO 做反應而生成含氮的鍵結，根據以上這些證據推測其可能的反應式及分子結構如圖 4-1 所示。因此我們才會使用 PAOM 法來製備大片的氧化石墨烯，且所合成之每片氧化石墨烯的面積夠大(>100 μm)，製作出的薄膜透光度也高，導電性也比起用哈默法製備的薄膜還要好。

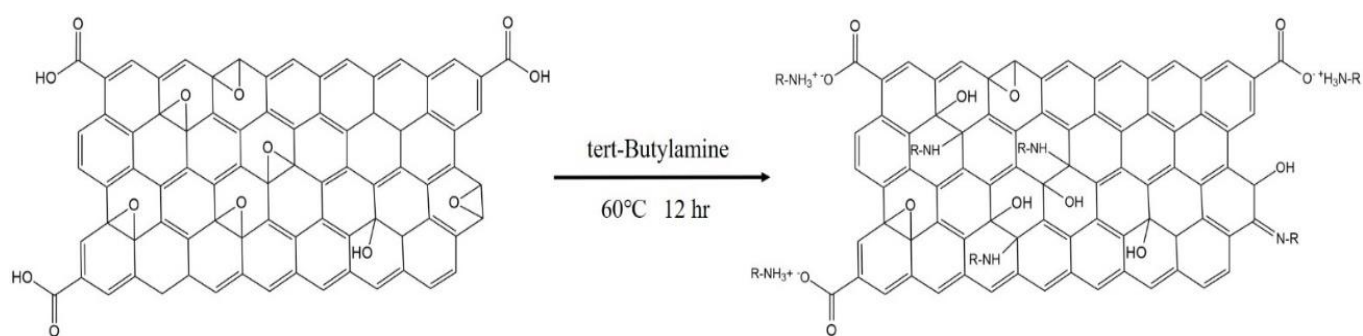


圖 4-1 利用 *tert*-Butylamine 合成 FLGO 反應示意圖。

第五章、結論

在本篇研究中，我們合成出高氧化程度的氧化石墨烯，並將其與 tert-Butylamine 進行反應後，經過鑑定結果證實有成功進行官能基化，接著利用新開發之水相浮力輔助法的方式製備出大面積的官能基化氧化石墨烯薄膜。此方法簡單又快速且有 PMMA 薄膜的輔助下可以將石墨烯薄膜轉移至任何基板上，並改善了以硬式基板成膜會受限於爐管大小的限制而無法進行大面積的鍛燒還原，只要將浮離矽晶片的薄膜轉移至銅箔上即能因為銅箔的柔軟性而將其捲入爐管中進行還原，因此只要基板夠大，就能利用水相浮力輔助法製作出更大面積的石墨烯透明導電薄膜。

我們也整理歸納出 FLGO 溶液最適成膜的濃度使石墨烯水溶液在旋轉塗佈成膜時不容易發生聚集現象，並確保石墨烯片與片之間都有相互聯結，可以形成導電的通路，且透過水相浮力輔助法製成的薄膜因只有接觸到 PMMA 的石墨烯會被帶離矽晶片，所以薄膜的厚度會比利用旋轉塗佈法成膜還要來得小，再將其利用高溫鍛燒還原後，其透光度與 CVD 所製之石墨烯相當。此外，我們將還原後的 rFLGO 薄膜與導電高分子 PEDOT 成功結合形成與 PEDOT/CVD-石墨烯相仿的複合薄膜，不僅能維持良好的透光度及導電度，也可以耐彎折而不影響其導電度，且有了石墨烯薄膜的存在使得 PEDOT 複合薄膜在環境中穩定性有顯著地提高，以上這些複合薄膜優異的性質證明我們成功利用純碳材料與導電高分子製作出大面積且無金屬的可撓式透明導電薄膜，適合用來取代目前不可彎曲的 ITO 電極材料，並應用於可撓式的光電元件或是液晶元件上。

參考文獻

1. Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A. Roadmap for Graphene. *Nature* **2012**, *490*, 192-200.
2. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321*, 385-388.
3. Ghosh, S.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Pokatilov, E. P.; Nika, D. L.; Balandin, A. A.; Bao, W.; Miao, F.; Lau, C. N. Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Prospects for Thermal Management Applications in Nanoelectronic Circuits. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 151911.
4. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339-1339.
5. Zhou, Y.; Bao, Q.; Tang, L. A. L.; Zhong, Y.; Loh, K. P. Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties. *Chem. Mat.* **2009**, *21*, 2950-2956.
6. Matsumoto, Y.; Koinuma, M.; Kim, S. Y.; Watanabe, Y.; Taniguchi, T.; Hatakeyama, K.; Tateishi, H.; Ida, S. Simple Photoreduction of Graphene Oxide Nanosheet under Mild Conditions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3461-3466.
7. Williams, G.; Seger, B.; Kamat, P. V. TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1487-1491.
8. Pei, S.; Zhao, J.; Du, J.; Ren, W.; Cheng, H.-M. Direct Reduction of Graphene Oxide Films into Highly Conductive and Flexible Graphene Films by Hydrohalic Acids. *Carbon* **2010**, *48*, 4466-4474.
9. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon* **2007**, *45*, 1558-1565.

10. Shin, H.-J.; Kim, K. K.; Benayad, A.; Yoon, S.-M.; Park, H. K.; Jung, I.-S.; Jin, M. H.; Jeong, H.-K.; Kim, J. M.; Choi, J.-Y.; Lee, Y. H. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1987-1992.
11. Chen, C.-M.; Huang, J.-Q.; Zhang, Q.; Gong, W.-Z.; Yang, Q.-H.; Wang, M.-Z.; Yang, Y.-G. Annealing a Graphene Oxide Film to Produce a Free Standing High Conductive Graphene Film. *Carbon* **2012**, *50*, 659-667.
12. Chen, C.-H.; Hu, S.; Shih, J.-F.; Yang, C.-Y.; Luo, Y.-W.; Jhang, R.-H.; Chiang, C.-M.; Hung, Y., Jr. Effective Synthesis of Highly Oxidized Graphene Oxide That Enables Wafer-Scale Nanopatterning: Preformed Acidic Oxidizing Medium Approach. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 3908.
13. Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* **2008**, *2*, 463-470.
14. Pham, V. H.; Cuong, T. V.; Hur, S. H.; Shin, E. W.; Kim, J. S.; Chung, J. S.; Kim, E. J. Fast and Simple Fabrication of a Large Transparent Chemically-Converted Graphene Film by Spray-Coating. *Carbon* **2010**, *48*, 1945-1951.
15. Dong, X.; Su, C. Y.; Zhang, W.; Zhao, J.; Ling, Q.; Huang, W.; Chen, P.; Li, L. J. Ultra-Large Single-Layer Graphene Obtained from Solution Chemical Reduction and Its Electrical Properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2164-2169.
16. Granqvist, C. G.; Hultåker, A. Transparent and Conducting ITO Films: New Developments and Applications. *Thin Solid Films* **2002**, *411*, 1-5.
17. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666-669.

18. Li, Z. F.; Zhang, H.; Liu, Q.; Sun, L.; Stanciu, L.; Xie, J. Fabrication of High-Surface-Area Graphene/Polyaniline Nanocomposites and Their Application in Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2685-2691.
19. Yang, J.; Liu, P.; Wei, X.; Luo, W.; Yang, J.; Jiang, H.; Wei, D.; Shi, R.; Shi, H. Surface Engineering of Graphene Composite Transparent Electrodes for High-Performance Flexible Triboelectric Nanogenerators and Self-Powered Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 36017-36025.
20. Gomez De Arco, L.; Zhang, Y.; Schlenker, C. W.; Ryu, K.; Thompson, M. E.; Zhou, C. Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2865-2873.
21. Liu, H.; Tao, L.; Zhang, Y.; Xie, C.; Zhou, P.; Liu, H.; Chen, R.; Wang, S. Bridging Covalently Functionalized Black Phosphorus on Graphene for High-Performance Sodium-Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 36849-36856.
22. Kim, Y.; Kim, K.; Kim, K. B.; Park, J.-Y.; Lee, N.; Seo, Y. Flexible Polymer Dispersed Liquid Crystal Film with Graphene Transparent Electrodes. *Curr. Appl. Phys.* **2016**, *16*, 409-414.
23. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
24. de Heer, W. A.; Berger, C.; Wu, X.; First, P. N.; Conrad, E. H.; Li, X.; Li, T.; Sprinkle, M.; Hass, J.; Sadowski, M. L.; Potemski, M.; Martinez, G. Epitaxial Graphene. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 92-100.
25. Biró, L. P.; Lambin, P. Grain Boundaries in Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. *New J. Phys.* **2013**, *15*.
26. Li, X.; Cai, W.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4268-4272.
27. Dimiev, A. M.; Tour, J. M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano*

2014, 8, 3060-3068.

28. Hong, Y.; Wang, Z.; Jin, X. Sulfuric Acid Intercalated Graphite Oxide for Graphene Preparation. *Sci. Rep.* **2013**, 3, 3439.

29. An, S. J.; Zhu, Y.; Lee, S. H.; Stoller, M. D.; Emilsson, T.; Park, S.; Velamakanni, A.; An, J.; Ruoff, R. S. Thin Film Fabrication and Simultaneous Anodic Reduction of Deposited Graphene Oxide Platelets by Electrophoretic Deposition. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 1259-1263.

30. Bera, S.; Udayabhanu, G.; Narayan, R.; Rout, T. Methodologies of Application of Sol-Gel Based Solution onto Substrate: A Review. *J. Coat. Technol. Res.* **2016**, 3, 1-14.

31. Allen, M. J.; Tung, V. C.; Gomez, L.; Xu, Z.; Chen, L.-M.; Nelson, K. S.; Zhou, C.; Kaner, R. B.; Yang, Y. Soft Transfer Printing of Chemically Converted Graphene. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2098-2102.

32. Hong, P. N.; Bénalloul, P.; Guennouni-Assimi, Z.; Farha, R.; Bourdillon, C.; Fauré, M. C.; Goldmann, M.; Marcillac, W.; Coolen, L.; Maître, A.; Schwob, C. Optical Properties of an Opal with a Planar Defect Fabricated by Inverse Schaefer and Langmuir–Blodgett Techniques. *Opt. Quant. Electron.* **2014**, 47, 55-65.

33. Wang, H.; Robinson, J. T.; Li, X.; Dai, H. Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9910-9911.

34. Garg, R.; Dutta, N. K.; Choudhury, N. R. Work Function Engineering of Graphene. *Nanomaterials* **2014**, 4, 267-300.

35. Xu, Y.; Wang, Y.; Liang, J.; Huang, Y.; Ma, Y.; Wan, X.; Chen, Y. A Hybrid Material of Graphene and Poly (3,4-ethyldioxythiophene) with High Conductivity, Flexibility, and Transparency. *Nano Res.* **2009**, 2, 343-348.

36. Ouyang, J.; Xu, Q.; Chu, C.-W.; Yang, Y.; Li, G.; Shinar, J. On the Mechanism of Conductivity Enhancement in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate)

Film through Solvent Treatment. *Polymer* **2004**, *45*, 8443-8450.

37. Mengistie, D. A.; Ibrahim, M. A.; Wang, P.-C.; Chu, C.-W. Highly Conductive PEDOT:PSS Treated with Formic Acid for ITO-Free Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 2292-2299.

38. Ouyang, J. Solution-Processed PEDOT:PSS Films with Conductivities as Indium Tin Oxide through a Treatment with Mild and Weak Organic Acids. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 13082-13088.

39. Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268-320.

40. Singh, R.; Tharion, J.; Murugan, S.; Kumar, A. ITO-Free Solution-Processed Flexible Electrochromic Devices Based on PEDOT:PSS as Transparent Conducting Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 19427-19435.

41. Ghosh, A.; Norton, B. Interior Colour Rendering of Daylight Transmitted through a Suspended Particle Device Switchable Glazing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *163*, 218-223.

42. Lee, S. C.; Some, S.; Kim, S. W.; Kim, S. J.; Seo, J.; Lee, J.; Lee, T.; Ahn, J. H.; Choi, H. J.; Jun, S. C. Efficient Direct Reduction of Graphene Oxide by Silicon Substrate. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12306.

43. Huang, S. Y.; Zhao, B.; Zhang, K.; Yuen, M. M.; Xu, J. B.; Fu, X. Z.; Sun, R.; Wong, C. P. Enhanced Reduction of Graphene Oxide on Recyclable Cu Foils to Fabricate Graphene Films with Superior Thermal Conductivity. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14260.

44. Zhao, J.; Pei, S.; Ren, W.; Gao, L.; Cheng, H.-M. Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5245-5252.

45. Savchak, M.; Borodinov, N.; Burtovyy, R.; Anayee, M.; Hu, K.; Ma, R.; Grant, A.;

- Li, H.; Cutshall, D. B.; Wen, Y.; Koley, G.; Harrell, W. R.; Chumanov, G.; Tsukruk, V.; Luzinov, I. Highly Conductive and Transparent Reduced Graphene Oxide Nanoscale Films via Thermal Conversion of Polymer-Encapsulated Graphene Oxide Sheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 3975-3985.
46. Menamparambath, M. M.; Yang, K.; Kim, H. H.; Bae, O. S.; Jeong, M. S.; Choi, J. Y.; Baik, S. Reduced Haze of Transparent Conductive Films by Smaller Diameter Silver Nanowires. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 465706.
47. Yoo, B.; Shin, K. R.; Hwang, D. Y.; Lee, D. H.; Shin, D. H. Effect of Surface Roughness on Leakage Current and Corrosion Resistance of Oxide Layer on AZ91 Mg Alloy Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 6667-6672.
48. Kim, J.; Lim, J. W.; Mota, F. M.; Lee, J. E.; Boppella, R.; Lim, K. Y.; Kim, K.; Choi, W. K.; Kim, D. H. Reduced Graphene Oxide Wrapped Core-Shell Metal Nanowires as Promising Flexible Transparent Conductive Electrodes with Enhanced Stability. *Nanoscale* **2016**, *8*, 18938-18944.
49. Zhu, Z.; Mankowski, T.; Balakrishnan, K.; Shikoh, A. S.; Touati, F.; Benammar, M. A.; Mansuripur, M.; Falco, C. M. Ultrahigh Aspect Ratio Copper-Nanowire-Based Hybrid Transparent Conductive Electrodes with PEDOT:PSS and Reduced Graphene Oxide Exhibiting Reduced Surface Roughness and Improved Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 16223-16230.
50. Zhang, B.; Liu, D.; Liang, Y.; Zhang, D.; Yan, H.; Zhang, Y. Flexible Transparent and Conductive Films of Reduced-Graphene-Oxide Wrapped Silver Nanowires. *Mater. Lett.* **2017**, *201*, 50-53.
51. Zhao, F.-G.; Kong, Y.-T.; Xu, Z.-W.; Yao, X.; Zuo, B.; Li, W.-S. High-Performance Flexible Transparent Conductive Films Achieved by Cooperation between 1D Copper Nanowires and 2D Graphene Materials. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 5509-5516.

52. Dou, L.; Cui, F.; Yu, Y.; Khanarian, G.; Eaton, S. W.; Yang, Q.; Resasco, J.; Schildknecht, C.; Schierle-Arndt, K.; Yang, P. Solution-Processed Copper/Reduced-Graphene-Oxide Core/Shell Nanowire Transparent Conductors. *ACS Nano* **2016**, *10*, 2600-2606.
53. He, L.; Tjong, S. C. Silver-Decorated Reduced Graphene Oxides as Novel Building Blocks for Transparent Conductive Films. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 2058-2065.
54. Chen, C.; Yang, Q. H.; Yang, Y.; Lv, W.; Wen, Y.; Hou, P. X.; Wang, M.; Cheng, H. M. Self-Assembled Free-Standing Graphite Oxide Membrane. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3007-3011.
55. Han, X.-W.; Meng, X.-Z.; Zhang, J.; Wang, J.-X.; Huang, H.-F.; Zeng, X.-F.; Chen, J.-F. Ultrafast Synthesis of Silver Nanoparticle Decorated Graphene Oxide by a Rotating Packed Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 11622-11630.
56. Dong, H.; Wu, Z.; Jiang, Y.; Liu, W.; Li, X.; Jiao, B.; Abbas, W.; Hou, X. A Flexible and Thin Graphene/Silver Nanowires/Polymer Hybrid Transparent Electrode for Optoelectronic Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 31212-31221.
57. Lan, W.-J.; Chen, C.-H. Hybridization of Graphene in 3D Complex Nanovoids: Synergistic Nanocomposites for Electrocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide. *Electrochim. Acta* **2015**, *180*, 1014-1022.
58. Rao Vusa, C. S.; Manju, V.; Berchmans, S.; Arumugam, P. Electrochemical Amination of Graphene Using Nanosized PAMAM Dendrimers for Sensing Applications. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 33409-33418.
59. Lin, Z.; Liu, Y.; Wong, C.-p. Facile Fabrication of Superhydrophobic Octadecylamine-Functionalized Graphite Oxide Film. *Langmuir* **2010**, *26*, 16110-16114.
60. Chakraborty, S.; Saha, S.; Dhanak, V. R.; Biswas, K.; Barbezat, M.; Terrasi, G. P.; Chakraborty, A. K. High Yield Synthesis of Amine Functionalized Graphene Oxide and

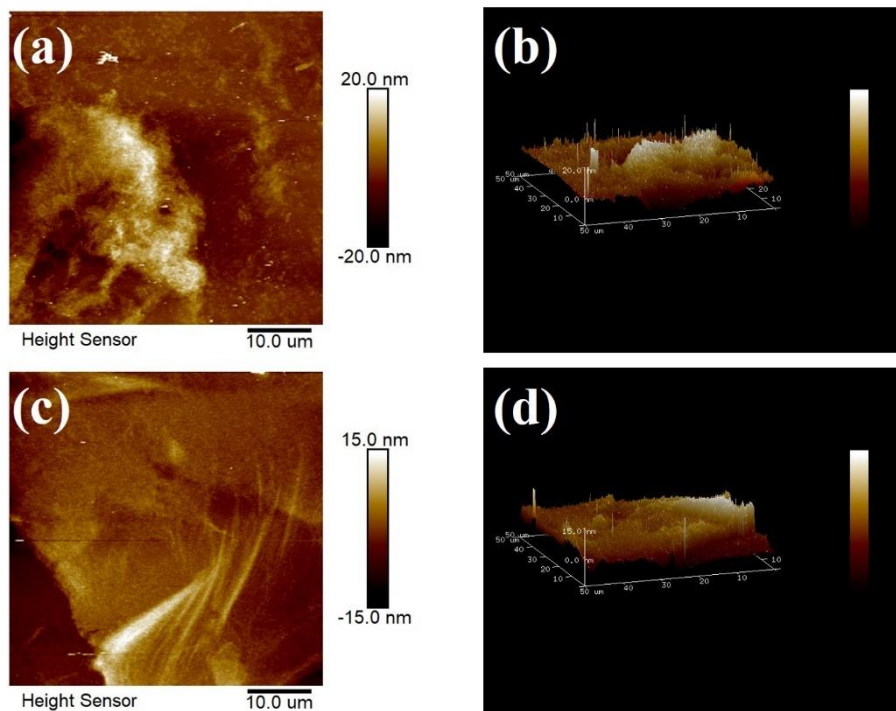
Its Surface Properties. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 67916-67924.

61. L. G. Wade, *Organic Chemistry* 8th ed.; Pearson: London, 2013.
62. Shi, L.; Yang, J.; Yang, T.; Hanxun, Q.; Li, J.; Zheng, Q. Molecular Level Controlled Fabrication of Highly Transparent Conductive Reduced Graphene Oxide/Silver Nanowire Hybrid Films. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 43270-43277.
63. Wu, X.; Liu, J.; Wu, D.; Zhao, Y.; Shi, X.; Wang, J.; Huang, S.; He, G. Highly Conductive and Uniform Graphene Oxide Modified PEDOT:PSS Electrodes for ITO-Free Organic Light Emitting Diodes. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4044-4050.
64. Esquinazi, P.; Barzola-Quiquia, J.; Dusari, S.; García, N. Length Dependence of the Resistance in Graphite: Influence of Ballistic Transport. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 033709.
65. Chou, T.-R.; Chen, S.-H.; Chiang, Y.-T.; Chang, T.-T.; Lin, C.-W.; Chao, C.-Y. Highly Conductive PEDOT:PSS Film by Incorporating Secondary Doping and Post-Treatment for ITO-Free Polymer Dispersed Liquid Crystal Display. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2017**, *647*, 28-36.
66. Zhang, Y.; Shao, L.; Li, J.; Xu, Q.; Liu, L.; Zhang, H.; Kou, S.; Wang, Y. Effect of rGO on Polymer-Dispersed Liquid Crystal Fabricated by RAFT Polymerisation. *Liq. Cryst.* **2015**, *42*, 1428-1435.

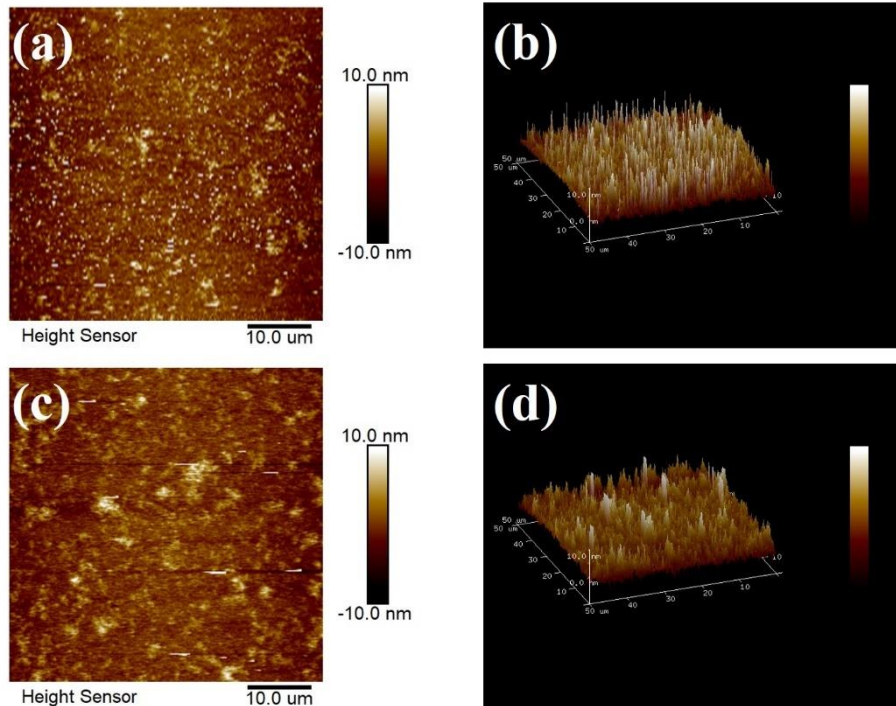
附錄

原子力顯微鏡結果

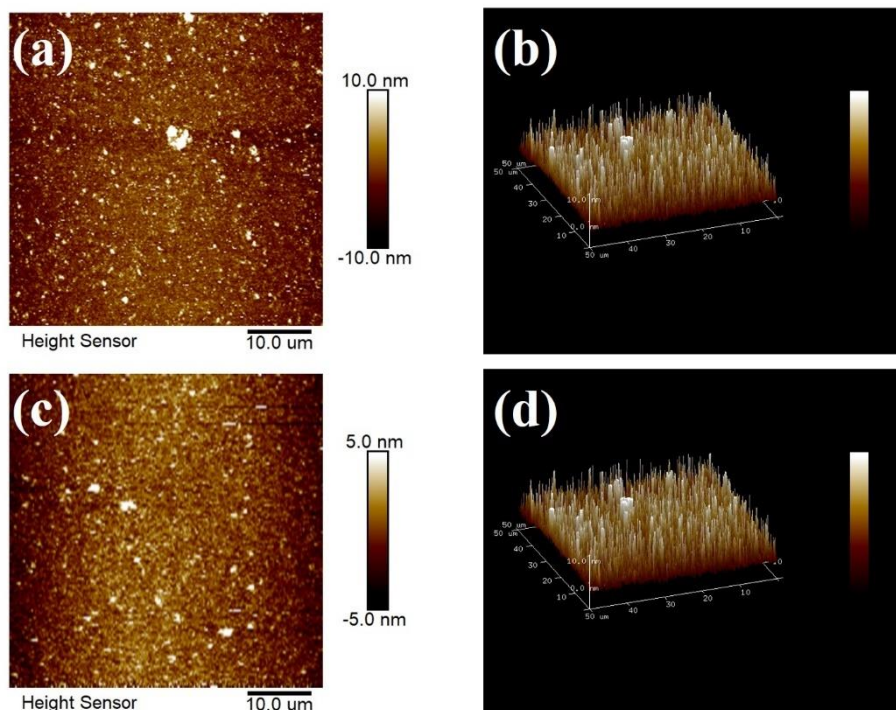
我們將 1.5 mg/mL 之各種官能基化氧化石墨烯利用旋轉塗佈法及水相浮力輔助法後形成薄膜，再轉移回矽晶片之薄膜進行 AFM 鑑定其表面粗糙度，如圖 1-1、1-2 及 1-3 所示，經過測量後發現在旋轉塗佈完後 FLGO、FSGO 及 FHGO 薄膜之粗糙度 RMS 值分別為 3.27、1.55 及 1.73 nm，而以水相浮力輔助法成膜後之 FLGO、FSGO 及 FHGO 薄膜分別的粗糙度 RMS 值為 2.39、1.31 及 0.97 nm，表示利用水相浮力輔助法的方式成膜可以降低薄膜的粗糙度。



附錄圖 1 以 1.5 mg/mL FLGO 溶液(a-b)旋轉塗佈後及(c-d)利用水相浮力輔助法成膜後之 AFM 2D 及 3D 圖。



附錄圖 2 以 1.5 mg/mL FSGO 溶液(a-b)旋轉塗佈後及(c-d)利用水相浮力輔助法成膜後之 AFM 2D 及 3D 圖。



附錄圖 3 以 1.5 mg/mL FHGO 溶液(a-b)旋轉塗佈後及(c-d)利用水相浮力輔助法成膜後之 AFM 2D 及 3D 圖。