科学通报 2014 年 第 59 卷 第 33 期：3313 ~ 3321
专辑：纳米碳材料 评 述 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

基于碳纳米材料的柔性透明导电薄膜研究进展

宁静, 智林杰*

国家纳米科学中心, 北京 100190
* 联系人, E-mail: zhilj@nanoctr.cn

2014-06-10 收稿, 2014-07-29 接受
国家自然科学基金(21173057, 21273054)、科技部重大纳米专项(2012CB933403)和北京市科学技术委员会纳米专项(Z121100006812003)资助

摘要 随着电子器件的便携化发展, 柔性电子器件越来越引起人们的关注. 透明导电薄膜同时具有良好的导电性和光学透过性, 已作为电极被广泛应用于光电功能器件领域. 然而, 目前普遍使用的透明导电材料氧化铟锡(ITO)由于含有储量有限的铟元素而存在成本高的问题, 并且由于氧化物本身的脆性, 其所制薄膜的柔性也不理想, 并不能完全满足目前柔性电子器件的发展要求. 因而, 对于可替代 ITO 的其他廉价、可大量制备、具有优异性能的柔性透明导电薄膜的研究近年来受到研究者的广泛关注. 碳纳米材料因同时具备高的电子传输率、透光率以及良好的机械柔性可以满足目前柔性电子器件的应用需求, 此外, 碳纳米材料更具备来源广泛、制备方式灵活多样等特有优势, 可以降低材料和生产成本, 因而更具有实用价值. 本文简要综述了近几年基于碳纳米材料(以碳纳米管和石墨烯为主)的柔性透明导电膜的研究工作, 结合材料制备和性能调控以及薄膜制备(特别是连续化制备)的方法, 阐述了该领域最近的研究成果及应用, 最后简要讨论了基于碳纳米材料的柔性透明导电薄膜目前存在的问题及可能的发展方向.

关键词
透明导电薄膜
柔性
碳纳米材料
碳纳米管
石墨烯

随着电子器件的迅速发展, 可弯折的电子器件, 如柔性太阳能电池、柔性显示器、柔性触摸屏等新型电子器件已经走入了人们的生活[1~4]. 作为这些柔性光电功能器件的重要组成部分——透明电极也相应背负上了柔性化的发展使命. 目前, 广泛使用的商业化透明导电薄膜多为氧化铟锡(ITO), 这种氧化物透明导电膜性能优异, 可以达到 90%以上的透光率和小于 30 Ω/□的方块电阻[5]. 然而 ITO 作为柔性透明导电薄膜, 尤其是在需求量不断增长的大环境下, 存在不容忽视的问题. 首先, ITO 中不可避免地用到储量有限而且价格昂贵的铟元素, 且制备高质量的 ITO 膜通常要采用磁控溅射等镀膜工艺, 导致整体器件成本较高; 另一方面, 氧化物本身具有脆性大的缺点, 即便能够在柔性基底上制备薄膜, 所得到的透明导电膜的耐弯折性也并不理想. 因此, 寻找一种廉价、制备简便、取材广泛并且易于集成于柔性器件的透明导电膜材料具有重要的意义[6].

自2004年石墨烯被发现以来, 碳纳米材料家族又多了一颗冉冉升起的新星[7], 人们对于碳纳米材料的研究也因此更加深入和全面. 石墨烯是由单层sp^2杂化的碳原子组成的六边形蜂窝状晶格的二维结构, 能够构筑出其他各种维度的碳纳米材料, 如翘曲成零维的富勒烯, 卷成一维的碳纳米管, 或叠成三维的石墨片(图1), 因而其物理性质也可以作为这一类碳纳米材料的代表. 单层石墨烯是零带隙半导体, 具有超过106 $cm^2/(V\,s)$的电子迁移率, 而只有2.3%的可见光吸收, 是非常理想的透明导电材料[8,9]. 石墨烯的杨氏模量在1 TPa数量级, 超过钢的强度100多倍, 具有很高的机械强度和耐弯折性, 在柔性器件制备方面已经有诸多应用[3]. 此外, 碳纳米材料具有来源广泛、质量轻、制备方式多样化的特点, 很多方法甚至可以实现连续化大量制膜, 从而真正与生产和实

引用格式: 宁静, 智林杰. 基于碳纳米材料的柔性透明导电薄膜研究进展. 科学通报, 2014, 59: 3313–3321
Ning J, Zhi L J. Advances in flexible transparent conductive films based on carbon nanomaterials (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 3313–3321, doi: 10.1360/N972014-00591

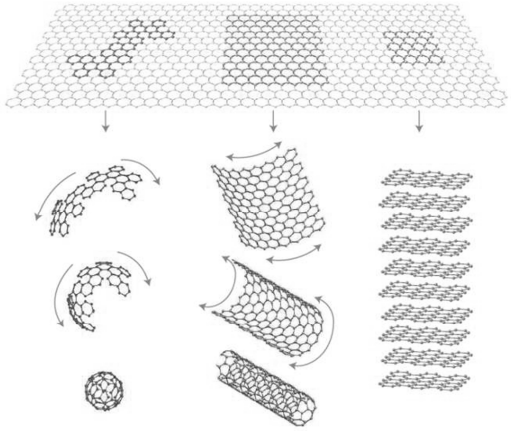


图 1 石墨烯是不同维度碳材料的构筑单元材料[7]

际接轨[10,11].

目前, 用碳纳米材料制备柔性透明导电膜以及相关应用的研究工作主要集中在碳纳米管(包括单壁碳纳米管和多壁碳纳米管)以及石墨烯上[6]. 科研工作者已经从材料制备、制膜方式[12~15]、掺杂改性[16~18]、图案化[19~21]以及器件应用[22~24]等角度开展了系统的研究. 与其他 ITO 的替代材料(导电高分子[25]、金属纳米线[26]、金属网[27, 28]或金属薄膜等)相比, 碳纳米材料基透明导电膜的透光及导电性能虽无明显优势, 但其突出的化学稳定性、良好的基底贴合性、优异的机械柔性, 以及可以大量制备并适合连续化制膜的优势使其在新型透明导电膜, 特别是柔性透明导电膜研究领域仍占有重要的地位. 本文主要综述了碳纳米材料在柔性透明导电薄膜制备方面的应用, 结合相应的材料制备和性能调控方法, 重点讨论了成膜(特别是连续化成膜)手段对于制备柔性碳基透明导电膜的重要影响.

1 基于碳纳米管的柔性透明导电膜

1991年, 日本Iijima[29]在*Nature*上报道了多壁碳纳米管结构, 从此成为科研和工业界的研究热点. 碳纳米管可以看作是由石墨烯卷绕而成的[7], 因此具有跟石墨烯同等数量级的电子迁移率和杨氏模量, 是一种理想的柔性透明导电材料. 同时, 碳纳米管也是最早用于研究透明导电膜的碳纳米材料. 2004年, 弗罗里达大学的Wu等人[30]在*Science*上报道了用抽滤的方法制备出可转移至柔性基底上的单壁碳纳米管薄膜, 该透明导电膜具有可见区70%以上、近红外区高于90%的透光率, 方块电阻在未经完全优化的条件下已经可以达到与ITO同等的数量级30 Ω/□. 作者还初步展示了该透明导电薄膜的柔性(图2(a), (b)), 该工作为碳纳米管在柔性透明导电薄膜中的应用拉开了序幕.

目前, 碳纳米管基透明导电膜的制备方式主要分为干法和湿法 2 种. 干法是指直接通过化学气相沉积(CVD)生长碳纳米管薄膜或者由碳纳米管阵列拉成薄膜; 而湿法是指将碳纳米管分散在合适的溶剂中, 通过液相成膜的方法沉积在相应基底上.

1.1 干法制备碳纳米管柔性透明导电膜

用干法直接生长碳纳米管薄膜的工作最早由中国科学院物理研究所的解思深院士课题组[31]开展, 他们采用浮动催化剂化学气相沉积技术(FCCAD)直接生长出了100 nm厚的自支撑的单壁碳纳米管薄膜. 该透明导电薄膜具有70%透光率和50 Ω/□的方块电阻, 并且由于碳纳米管束的紧密结合, 该薄膜的机械性能较液相中形成的碳纳米管膜而言更加优异. 2013年, 他们[32]又利用这种直接生长的碳纳米管膜, 通过重复减半的转移印刷法得到了透光率在90%以上的超薄碳纳米管膜, 有效地提高了薄膜的透光性, 并制成了柔性透明的超级电容器(图2(c)). 另一种干法制备方法是从已生长好的碳纳米管阵列中连续化地拉出碳纳米管薄膜. Zhang等人[33]在2005年报道了从多壁碳纳米管阵列中连续化抽拉得到了宽度为5 cm、长达1 m的平行排列的碳纳米管膜. 该多功能薄膜还

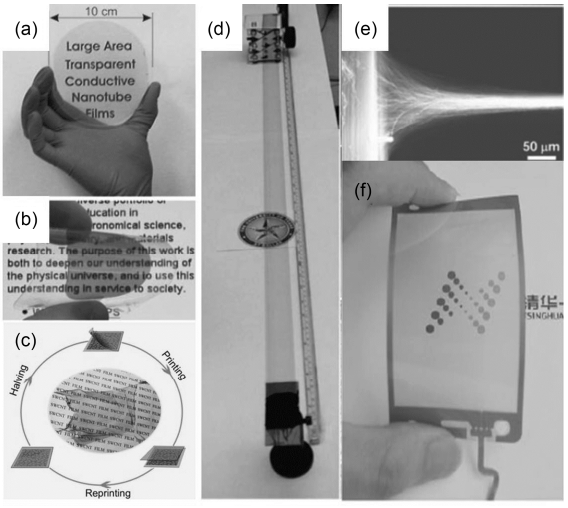


图 2 干法制备的碳纳米管柔性透明导电膜及应用

(a), (b) 真空抽滤得到的柔性碳纳米管透明导电膜[30]; (c) 直接生长成碳纳米管薄膜[32]; (d), (e) 从碳纳米管阵列中连续拉出的碳纳米管膜[33]; (f) 由碳纳米管阵列制备的透明导电膜组装的柔性触摸屏[35]

具有很高的机械强度，并且作为透明导电薄膜可以达到高于85%的透光率和700 Ω/□的方块电阻(图2(d), (e)). 这种由碳纳米管阵列得到的透明导电薄膜由于制备过程简单、可连续化制备而具有很高的应用价值. 清华大学的范守善院士课题组[34]深入研究了用此方法制备的透明导电薄膜的应用. 他们在2008年报道了一种透明、柔性、可拉伸的碳纳米管薄膜扬声器，将其安装在17英寸(1英寸=2.54 cm)的液晶屏幕上，并展现了其良好的柔性，为碳纳米管基透明导电薄膜开启了崭新的应用. 2010年，他们又用卷对卷(Roll-to-Roll)的连续化制膜方式利用超顺排的碳纳米管阵列制备了高柔性和耐磨损性的透明导电膜，并成功组装了电阻式触摸屏器件(图2(f))[35]. 这种碳纳米管透明导电膜具有制备简单、廉价的优势，通过在薄膜上沉积金属层还可以进一步改善薄膜的导电性，虽然单纯碳纳米管薄膜的性能相比ITO还稍有差距，但其性能还有进一步优化的空间. 最近，Fukaya等人[19]通过一步图案化的方法弥补了碳纳米管透明导电膜透光性性能稍差的缺陷，他们采用图案化的模板直接由CVD方法得到了碳纳米管网格，然后通过干转移的方法转移到柔性目标基底上，为制备高性能的柔性碳纳米管透明导电膜提供了新思路.

1.2 湿法制备碳纳米管柔性透明导电膜

用湿法制备碳纳米管透明导电薄膜的方法有很多，常见的成膜方法有喷涂法、旋涂法、浸渍提拉法、线棒涂膜法、真空抽滤法、喷墨打印法等，这些液相成膜的方法很多都易于实现连续化制膜. 自 2004 年 Wu 等人[30]在 *Science* 上首次报道用抽滤法制备了碳纳米管薄膜以来，真空抽滤法在制备碳纳米管透明导电膜中得到了广泛研究. Zhou 等人[36]还结合聚二甲基硅氧烷(PDMS)转印技术将真空抽滤的碳纳米管膜进行转移和图案化，得到了均匀大面积的柔性透明导电膜. 最近，Hou 等人[37]也利用真空抽滤的方法得到了高热稳定性的双壁碳纳米管透明导电膜. 抽滤的方法相对其他液相成膜方法而言，对碳纳米管溶液的均匀性要求较低，成膜均匀性较好，但由于抽滤设备的限制，难以实现大面积薄膜制备. 浸渍提拉法对溶液均匀性要求也相对较低，2012 年莱斯大学的 Mirri 等人[38]报道了 1 种大规模地用浸渍法制备高性能碳纳米管透明导电膜的工作，他们将碳纳米管直接分散在氯磺酸中，不需要经过超声分散，减少了对碳纳米管的破坏. 通过调节涂覆速度、碳纳米管溶液的浓度和后续掺杂的程度，该透明导电膜的性能可以得到很好地调控，实现了高性能透明导电膜的大面积制备. 然而浸渍提拉法通常需要碳纳米管溶液对基底有良好的浸润，因此对基底的表面改性也是常用的手段，Ng 等人[39]用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)来改善聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)柔性基底的润湿性，然后用浸渍提拉的方法得到具有优异柔性的碳纳米管透明导电薄膜(图 3(a), (b)).

斯坦福大学的 Bao 研究组[17]采用旋涂方法制备了碳纳米管薄膜，该方法对溶液均匀性要求较高，而碳纳米管由于互相之间的范德华力作用而倾向于聚集，为了改善碳纳米管的分散性而不影响导电性，他们加入尽可能少的聚三烷基噻吩(P3AT)作为表面活性剂，旋涂得到的膜经过亚硫酰氯($SOCl_2$)掺杂后，导电性得到进一步提升，该方法能够简易地实现各种目标基底上柔性透明导电膜的制备. 旋涂的方法可以得到均匀且厚度很小的薄膜，但大面积连续化的制备方式并不适用. 喷涂法是连续化制备透明导电薄膜的常用方法，对膜液的均匀性要求也比较高. Tenent 等人[14]用羧甲基纤维素钠(CMC)制备了碳纳米管的分散液，并首次将其用于喷涂法制备透明导电薄膜，他们还进一步将此方法改进为超声喷涂，得到了 10 μm 范围内表面粗糙度小于 3 nm 的大面积超平整碳纳米管膜，该方法对于卷对卷生产工艺也非常适用(图 3(c)). 随后，Liu 等人[40]也通过剥离玻璃片

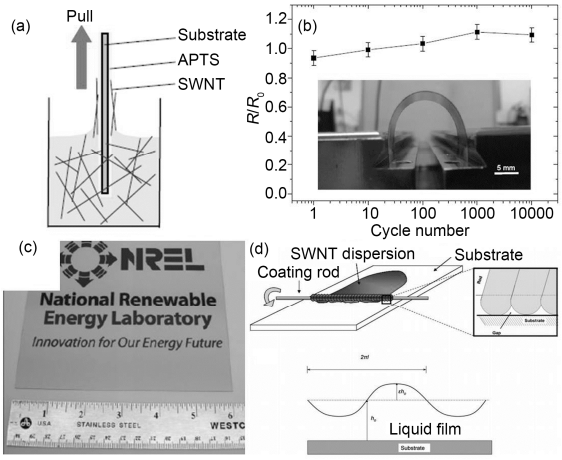


图 3 湿法制备的碳纳米管柔性透明导电膜及应用

(a), (b) 浸渍提拉法示意图以及得到的透明导电膜弯曲性能测试结果[39]; (c) 喷涂法得到的大面积碳纳米管薄膜[14]; (d) 线棒法制备碳纳米管薄膜示意图[41]

上喷涂的碳纳米管膜制备了独立的柔性透明导电膜. 经过硝酸处理, 碳纳米管膜能够在水中自然脱离基底, 形成 20~150 nm 的独立膜, 并可以被转移至其他柔性基底. 另 1 种适于连续化制膜的方法线棒涂膜法也在碳纳米管薄膜的制备上得到应用. Dan 等人[41]报道了用迈耶棒(Mayer rod)式涂布法大规模制备单壁碳纳米管透明导电膜的方法. 他们调配出适合的表面活性剂, 使得膜液具有最理想的流变性和润湿性, 不仅有利于涂膜过程的进行, 对于得到的碳纳米管薄膜的光电性质也有很重要的调节作用(图 3(d)).

2 基于石墨烯的柔性透明导电膜

石墨烯是由单层碳原子组成的二维平面结构, 理论厚度仅为 0.335 nm, 是已知世界上强度最高、厚度最薄的材料, 是一种较理想的柔性透明导电膜制备材料. 虽然石墨烯被单独发现的历史并不长, 但是科研人员已经对石墨烯在透明导电膜领域的应用进行了广泛而深入的研究[5,6,9]. 目前, 制备石墨烯透明导电膜主要有 2 大类途径: 一类是自下而上地通过 CVD 得到高质量的单层或少层石墨烯[42]或通过含苯环的分子前驱体高温下交联得到类石墨烯结构[43], 然后转移到透明的目标基底上; 另一类是自上而下的采用溶液的方法制膜, 所用的膜液为物理剥离得到的少层石墨烯分散液, 或化学法得到的氧化石墨烯溶液成膜后进行后处理或还原步骤. 制膜方法与碳纳米管薄膜类似, 如真空抽滤法、旋涂法、喷涂法、线棒涂膜法、Langmuir-Blodgett 薄膜法等. 两类方法都可以实现大面积连续化制备, 并且在透明导电膜的应用上展现出巨大的潜力.

2.1 基于自上而下法制备石墨烯的柔性透明导电膜

对氧化石墨烯进行还原得到是一种廉价、可大量制备石墨烯的方法, 2008年Eda等人[44]用水合肼结合低温退火的方法还原真空抽滤的氧化石墨烯膜, 得到了柔性的石墨烯基透明导电膜, 开启了还原氧化石墨烯基柔性透明导电薄膜的先河(图4(a)). 2010年, Chang等人[45]报道了用旋涂的方法在常温下制备石墨烯复合物柔性透明导电膜, 他们先用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为表面活性剂修饰氧化石墨烯, 然后直接在溶液中还原为分散的石墨烯片, 再与导电高分子(PEDOT:PSS)混合, 通过旋涂在柔性基底上得到石墨烯复合物膜, 所得到的薄膜具有非常优异的耐弯折性能. 同年, Lee研究组[46]以及成会明研究组[47]先后报道了用碘化氢蒸汽还原氧化石墨烯的方法, 较水合肼还原方法的还原效果更理想. 随后成会明课题组[48]采用这种碘化氢还原法考察了不同尺寸大小的氧化石墨烯膜还原后的性能, 经研究发现, 由平均面积约为7000 μm^2的氧化石墨烯(图4(b), (c))得到的还原氧化石墨烯膜的可见光区透光率为78%, 而方块电阻可达840 Ω/□, 可以与CVD得到的石墨烯膜相媲美, 而由平均面积约为100~300 μm^2的氧化石墨烯得到的还原氧化石墨烯膜在相同透光性条件下方块电阻为19.1 kΩ/□, 远高于大片氧化石墨烯得到的膜. 一方面肯定了还原氧化石墨烯作为透明导电膜的应用潜力, 另一方面也证明还原氧化石墨烯透明导电膜的性能与氧化石墨烯的结构密切相关. 热还原氧化石墨烯能够得到较高质量的石墨烯结构[49,50], 但由于需要高温处理, 无法直接在柔性的透明基底上制备, Kim等人[51]将水合肼预还原的还原氧化石墨烯溶液抽滤到可以耐高温的阳级氧化铝(AAO)薄膜上, 然后在800℃下进行还原, 最后用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)进行转移, 得到了柔性石墨烯透明导电膜.

以上通过还原氧化石墨烯制备透明导电膜的方法基本上都用到了水合肼、碘化氢等毒性较大的还原剂或需要高温处理过程, 因此, 研究开发条件温和、环境友好的还原方法也成为石墨烯基透明导电膜的研究热点. 2012年, 本课题组[52]报道了通过钯催化氢气还原氧化石墨烯的方法制备透明导电膜, 该方法可以实现常温常压快速还原氧化石墨烯膜, 得到的薄膜具有良好的透光性和导电性, 并组装了柔性电致变色器件(图4(d)). 随后, 本课题组[15]又采用线棒涂膜的方式, 制备了均匀的大面积石墨烯基透明导电膜, 在100 cm^2范围内方块电阻标准方差在10%以内, 达到工业生产的需求, 并成功用所制备的透明导电膜组装了4.5英寸的柔性电阻式触摸屏(图4(e), (f)). 用活泼金属还原氧化石墨烯也是一种绿色的还原方法, 最近, 本研究组[53]也成功采用金属Sn在酸性溶液中直接还原氧化石墨烯膜还原得到了柔性的透明导电膜, 该方法可以在常温下进行, 并且还原过程只需要数10 min.

除了氧化石墨烯的还原之外, 其他的自上而下制备石墨烯的方法也引起学术界的关注, 如电化学

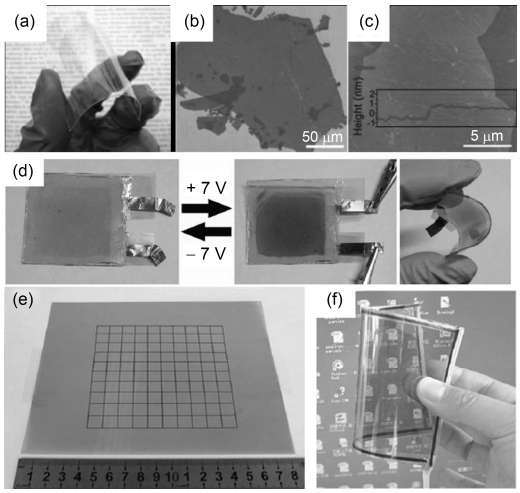


图 4　还原氧化石墨烯法制备石墨烯柔性透明导电膜及应用

(a) 水合肼还原氧化石墨烯制备的石墨烯透明导电膜[44]; (b), (c) 大面积氧化石墨烯的扫描电子显微镜(SEM)照片和原子力显微镜(AFM)照片[48]; (d) 催化氢化法得到的还原氧化石墨烯基柔性电致变色器件[52]; (e), (f) 线棒法得到的大面积石墨烯基透明导电膜和所制备的柔性电阻式触摸屏[15]

剥离石墨烯以及非化学的机械剥离等. Feng研究组[54]用硫酸作为电解质, 石墨和铂线作为两极, 在10 V电压下剥离出了大量薄层的石墨烯结构, 其中1~3层的石墨烯片含量在80%以上, 用此材料制备的柔性透明导电膜的透光率为85%, 方块电阻为4.2 kΩ/□. 2008年Coleman课题组[55]报道了1种在液相中通过非化学的方式直接得到单层石墨烯的方法. 与碳纳米管的分散原理类似, 他们采用N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂, 经过超声作用, 溶剂会进入石墨片层之间, 并产生强烈的相互作用, 从而将石墨片层剥离开. 对沉淀进行反复剥离, 他们能得到质量分数12%的单层石墨烯. 这种方法得到的石墨烯质量较高, 缺陷少, 用于透明导电薄膜可以提高薄膜的导电性能. De等人[56]用这种非氧化的剥离方法得到了柔性的石墨烯薄膜, 其电导率为15000 S/m, 并能够承受2000次弯折而性能不衰减. Kang等人[57]通过掺杂可以进一步得到透光率74%, 方块电阻300 Ω/□的透明导电膜.

2.2　基于自下而上法制备石墨烯基柔性透明导电膜

CVD 法能够制备出较高质量的石墨烯膜, 然而将其作为柔性透明导电膜存在一些问题. 通常高质量的石墨烯生长在不透明的金属基底上, 因此完整地转移石墨烯薄膜很大程度上决定了所得到的透明导电膜的质量. 2009 年初, Kim 等人[58]在 *Nature* 上首次报道了在图案化的金属镍基底上生长石墨烯并采用直接转移和 PDMS 辅助转移 2 种方法转移到目标基底上, 得到了柔性、可拉伸的透明导电薄膜, 其透光率 80%而方块电阻为 280 Ω/□, 展示了优异的光电性能(图 5(a)). Li 等人[59]也用 PMMA 对铜箔上生长的单层石墨烯进行了转移, 得到了较大面积质量完好的柔性石墨烯透明导电膜. 紧接着, Bae 等人[60]采用卷对卷的方式得到了 30 英寸的石墨烯透明导电膜, 他们先在铜箔上生长了单层石墨烯, 然后用热释胶带辅助转移到柔性基底上, 经过一次转移得到的薄膜透光率为 97.4%, 方块电阻为 125 Ω/□, 而经过 4 次转移过程薄膜可以达到 90%的透光率以及 30 Ω/□的方块电阻, 全面超过了 ITO 的性能(图 5(b)). 他们还用所制备的石墨烯透明导电膜组装了柔性的触摸屏, 进一步显示了用这种大面积连续化生产方法制备的高质量柔性透明导电膜替代 ITO 的可能性. CVD 的石墨烯不仅具有良好的柔性, 其拉伸性能也很突出. 最近, Won 等人[23]报道了 CVD 双层石墨烯制备的可拉伸透明电极, 其拉伸率可达 36.2%, 进一步拓宽了柔性石墨烯透明导电膜的应用领域.

3　基于碳纳米材料的复合物柔性透明导电膜

碳纳米管和石墨烯作为柔性透明导电膜近年来展示了很大的应用潜力, 然而在性能上还有待进一步提高, 除了对材料本身进行掺杂改性, 复合是一种很好的提升性能的手段[6].

碳纳米管和石墨烯分别作为一维和二维碳纳米材料的代表在透光性和导电性上本身具有互补性, 因此很多工作对二者的复合物薄膜的透光和导电性进行了研究. Tung 等人[61]将化学氧化的石墨烯和碳纳米管在溶液中混合, 并用水合肼进行还原, 作者发现在水合肼存在的条件下, 碳纳米管不需要表面活性剂就可以很好地分散, 最终他们得到了还原氧化石墨烯和碳纳米管的复合物膜, 透光性为 86%, 方块电阻为 240 Ω/□, 并且具有良好的柔性. 清华大学朱宏伟课题组[62]将碳纳米管膜覆盖在铜箔上生长的 CVD 石墨烯膜上, 溶去铜箔后得到了一种由石墨烯补丁填补的独立碳纳米管复合物薄膜, 该柔性透明导电膜在透光率90%时, 方块电阻为735 Ω/□(图 6(a)).

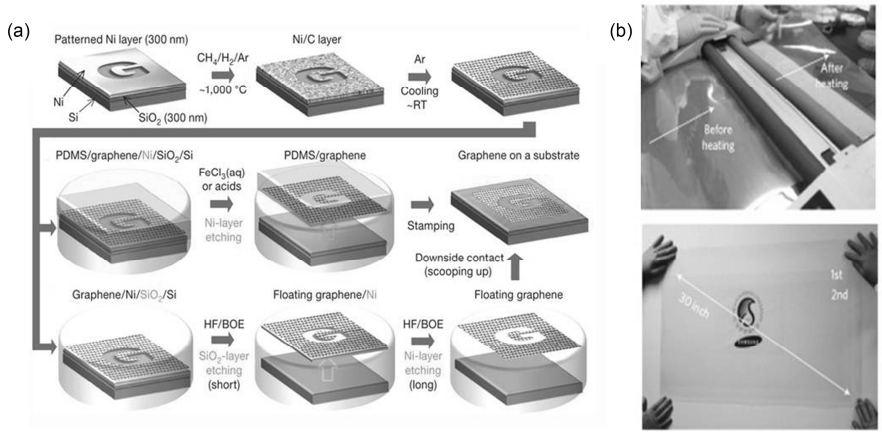


图 5 CVD 法制备石墨烯柔性透明导电膜及应用

(a) CVD 石墨烯的转移和图案化[58]; (b) 卷对卷生产的大面积 CVD 石墨烯基透明导电膜[60]

金属是良好的导体, 近几年来其纳米结构也常被用作碳纳米材料的复合组分, 其中金属线由于是一维结构, 对于透光性的影响较小而更受关注[5]. 金属线与石墨烯的复合透明导电膜近几年得到了广泛研究[63,64], 虽然此类工作得到了透光性和导电性能非常优异的透明导电薄膜, 但从导电性数据上看, 金属纳米结构对于复合物薄膜整体导电性的提升发挥了更重要的作用. Jeong 等人[65]对于复合组分的协同效应进行了研究, 他们认为金属线的掺杂对于提高多晶 CVD 石墨烯的导电性意义重大, 能够作为石墨烯晶界之间的导电桥梁, 大大提升了复合物的导电性, 而对于透光性的影响较小(图 6(b)). 近期, Choi 等人[66]进一步证明了金属线对于多晶石墨烯的导电性提高不仅来源于金属掺杂的作用, 他们采用了不连续的银纳米线对 CVD 石墨烯进行掺杂, 发现石墨烯自身的导电性在金属线连接作用下提高了 30%, 该工作对于研究真正意义上以石墨烯为主体的复合物透明导电膜的性能优化具有重要的指导意义. 另外, 复合组分与石墨烯或基底之间不可避免地存在接触的问题, 而接触程度对于导电性能也会有一定影响, 很多工作对改善金属线的接触进行了研究[67, 68], 如采用导电高分子(PEDOT:PSS)对金属线接触点进行黏结, 或用薄层氧化石墨进行表面覆盖从而增大接触力度等. 金属网格薄膜通常具有更高的基底贴附性, 而且不存在如金属线之间的接触问题, 也是非常理想的复合组分. Zhu 等人[69]制备了金属网格和 CVD 石墨烯的复合物膜, 得到了高性能的柔性透明导电膜. 最近, Chan-Park 等人[70]也研究了银纳米颗

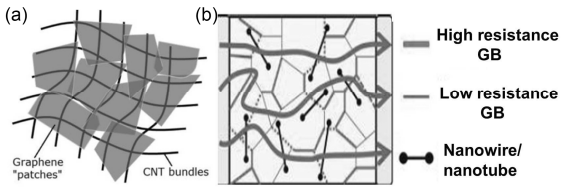


图 6 碳纳米材料复合柔性透明导电膜

(a) 碳纳米管和石墨烯的复合物透明导电膜[62]; (b) 金属线与多晶 CVD 石墨烯的复合物透明导电膜[65]

粒形成的网格与碳纳米管的复合透明导电膜, 该复合物膜的性能有了很大的提升, 具有优异的耐弯折性能, 并且能够大量制备.

4 结论与展望

碳纳米材料因本身具有独特的结构及性能优势在柔性透明导电膜领域发挥着很重要的作用, 且多种制备方法均有可能应用于连续化的生产模式, 具有很强的实用性. 然而, 目前基于碳纳米材料的柔性透明导电膜虽然在触摸屏和智能窗等器件上已经可以广泛应用, 其透光和导电性能还有待于提高, 尤其对于太阳能电池、有机发光二极管(OLED)等对透光性和导电性要求较高的应用领域还有一定的提升空间. 对于碳纳米管而言, 干法直接得到的薄膜的透光性和导电性还期待更进一步的提高; 溶液法制备途径则存在碳纳米管互相之间接触电阻较大等问题; 对于石墨烯而言, 虽然本文中提到的卷对卷生产 CVD 的石墨烯膜性能堪比 ITO, 但 CVD 制备过程中容易引入缺陷而影响整体性能, 且涉及膜转移工艺,

导致成品率较低、制备成本较高；还原氧化石墨烯方法虽廉价、可以大量制备，但氧化过程中难免引入大量缺陷而导致薄膜的导电性能不理想. 另外，对于碳纳米材料的稳定性掺杂以及图案化对透明导电膜的性能改进仍需要深入研究. 碳纳米材料的复合物薄膜展现出优异的性能，很好地克服了纯碳纳米材料薄膜透光和导电性能不足的缺点，是碳纳米材料基柔性透明导电膜进一步发展的重要方向之一，目前复合材料各组分之间的协同效应、接触问题等还有待更系统地研究.

参考文献

1 Park S J H, Vosguerichian M, Bao Z. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics. Nanoscale, 2013, 5: 1727–1752
2 Tian H, Yang Y, Xie D, et al. A novel flexible capacitive touch pad based on graphene oxide film. Nanoscale, 2013, 5: 890–894
3 Secor E B, Lim S, Zhang H, et al. Gravure printing of graphene for large-area flexible electronics. Adv Mater, 2014, 26: 4533–4538
4 Malara F, Manca M, de Marco L, et al. Flexible carbon nanotube-based composite plates as efficient monolithic counter electrodes for dye solar cells. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3: 3625–3632
5 Hecht D S, Hu L B, Irvin G. Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. Adv Mater, 2011, 23: 1482–1513
6 Du J, Pei S, Ma L, et al. Carbon nanotube- and graphene-based transparent conductive films for optoelectronic devices. Adv Mater, 2014, 26: 1958–1991
7 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. Nat Mater, 2007, 6: 183–191
8 Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, et al. Graphene photonics and optoelectronics. Nat Photon, 2010, 4: 611–622
9 Wassei J K, Kaner R B. Graphene, a promising transparent conductor. Mater Today, 2010, 13: 52–59
10 Edwards R S, Coleman K S. Graphene synthesis: Relationship to applications. Nanoscale, 2012, 5: 38–51
11 Brennan L J, Byrne M T, Bari M, et al. Carbon nanomaterials for dye-sensitized solar cell applications: A bright future. Adv Energy Mater, 2011, 1: 472–485
12 Hu L, Hecht D S, Gruner G. Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks. Nano Lett, 2004, 4: 2513–2517
13 Meng Y, Xu X B, Li H, et al. Optimisation of carbon nanotube ink for large-area transparent conducting films fabricated by controllable rod-coating method. Carbon, 2014, 70: 103–110
14 Tenent R C, Barnes T M, Bergeson J D, et al. Ultrasmooth, large-area, high-uniformity, conductive transparent single-walled-carbon-nanotube films for photovoltaics produced by ultrasonic spraying. Adv Mater, 2009, 21: 3210–3216
15 Wang J, Liang M H, Fang Y, et al. Rod-coating: Towards large-area fabrication of uniform reduced graphene oxide films for flexible touch screens. Adv Mater, 2012, 24: 2874–2878
16 Chen J, Bi H, Sun S R, et al. Highly conductive and flexible paper of 1D silver-nanowire-doped graphene. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5: 1408–1413
17 Hellstrom S L, Lee H W, Bao Z. Polymer-assisted direct deposition of uniform carbon nanotube bundle networks for high performance transparent electrodes. ACS Nano, 2009, 3: 1423–1430
18 Parekh B B, Fanchini G, Eda G, et al. Improved conductivity of transparent single-wall carbon nanotube thin films via stable postdeposition functionalization. Appl Phys Lett, 2007, 90: 121913
19 Fukaya N, Kim D Y, Kishimoto S, et al. One-step sub-10 μm patterning of carbon-nanotube thin films for transparent conductor applications. ACS Nano, 2014, 8: 3285–3293
20 Wang M, Fu L, Gan L, et al. CVD growth of large area smooth-edged graphene nanomesh by nanosphere lithography. Sci Rep, 2013, 3: 1238
21 He H, Li X, Wang J, et al. Reduced graphene oxide nanoribbon networks: A novel approach towards scalable fabrication of transparent conductive films. Small, 2013, 9: 820–824
22 Trung T Q, Ramasundaram S, Hong S W, et al. Flexible and transparent nanocomposite of reduced graphene oxide and P(VDF-TrFE) copolymer for high thermal responsivity in a field-effect transistor. Adv Funct Mater, 2014, 24: 3438–3445
23 Won S, Hwangbo Y, Lee S K, et al. Double-layer CVD graphene as stretchable transparent electrodes. Nanoscale, 2014, 6: 6057–6064
24 Kim S H, Song W, Jung M W, et al. Carbon nanotube and graphene hybrid thin film for transparent electrodes and field effect transistors. Adv Mater, 2014, 26: 4247–4252
25 Vosgueritchian M, Lipomi D J, Bao Z. Highly conductive and transparent PEDOT: PSS films with a fluorosurfactant for stretchable and flexible transparent electrodes. Adv Funct Mater, 2012, 22: 421–428

26 He T, Xie A, Reneker D H, et al. A tough and high-performance transparent electrode from a scalable and transfer-free method. ACS Nano, 2014, 8: 4782–4789

27 Gao T, Wang B, Ding B, et al. Uniform and ordered copper nanomeshes by microsphere lithography for transparent electrodes. Nano Lett, 2014, 14: 2105–2110

28 Qiu T F, Luo B, Giersig M, et al. Au@MnO_2 core-shell nanomesh electrodes for transparent flexible supercapacitors. Small, 2014, 10: 4136–4141

29 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991, 354: 56–58

30 Wu Z C, Chen Z H, Du X, et al. Transparent, conductive carbon nanotube films. Science, 2004, 305: 1273–1276

31 Ma W, Song L, Yang R, et al. Directly synthesized strong, highly conducting, transparent single-walled carbon nanotube films. Nano Lett, 2007, 7: 2307–2311

32 Niu Z, Zhou W, Chen J, et al. A repeated halving approach to fabricate ultrathin single-walled carbon nanotube films for transparent supercapacitors. Small, 2013, 9: 518–524

33 Zhang M, Fang S L, Zakhidov A A, et al. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. Science, 2005, 309: 1215–1219

34 Xiao L, Chen Z, Feng C, et al. Flexible, stretchable, transparent carbon nanotube thin film loudspeakers. Nano Lett, 2008, 8: 4539–4545

35 Feng C, Liu K, Wu J S, et al. Flexible, stretchable, transparent conducting films made from superaligned carbon nanotubes. Adv Funct Mater, 2010, 20: 885–891

36 Zhou Y X, Hu L B, Gruner G. A method of printing carbon nanotube thin films. Appl Phys Lett, 2006, 88: 123109

37 Hou P X, Yu B, Su Y, et al. Double-wall carbon nanotube transparent conductive films with excellent performance. J Mater Chem A, 2014, 2: 1159–1164

38 Mirri F, Ma A W K, Hsu T T, et al. High-performance carbon nanotube transparent conductive films by scalable dip coating. ACS Nano, 2012, 6: 9737–9744

39 Ng M H A, Hartadi L T, Tan H, et al. Efficient coating of transparent and conductive carbon nanotube thin films on plastic substrates. Nanotechnology, 2008, 19: 205703

40 Liu Q, Fujigaya T, Cheng H M, et al. Free-standing highly conductive transparent ultrathin single-walled carbon nanotube films. J Am Chem Soc, 2010, 132: 16581–16586

41 Dan B, Irvin G C, Pasquali M. Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films. ACS Nano, 2009, 3: 835–843

42 Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. Science, 2009, 324: 1312–1314

43 Wang X, Zhi L, Tsao N, et al. Transparent carbon films as electrodes in organic solar cells. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 2990–2992

44 Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. Nat Nanotechnol, 2008, 3: 270–274

45 Chang H, Wang G, Yang A, et al. A transparent, flexible, low-temperature, and solution-processible graphene composite electrode. Adv Funct Mater, 2010, 20: 2893–2902

46 Moon I K, Lee J, Ruoff R S, et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. Nat Commun, 2010, 1: 73

47 Pei S, Zhao J, Du J, et al. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. Carbon, 2010, 48: 4466–4474

48 Zhao J P, Pei S F, Ren W C, et al. Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films. ACS Nano, 2010, 4: 5245–5252

49 Wang X, Zhi L J, Mullen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. Nano Lett, 2008, 8: 323–327

50 Becerril H A, Mao J, Liu Z, et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. ACS Nano, 2008, 2: 463–470

51 Kim S H, Yu Y, Li Y Z, et al. A hybrid reduction procedure for preparing flexible transparent graphene films with improved electrical properties. J Mater Chem, 2012, 22: 18306–18313

52 Liang M, Wang J, Luo B, et al. High-efficiency and room-temperature reduction of graphene oxide: A facile green approach towards flexible graphene films. Small, 2012, 8: 1180–1124

53 Ning J, Wang J, Li X, et al. A fast room-temperature strategy for direct reduction of graphene oxide films towards flexible transparent conductive films. J Mater Chem A, 2014, 2: 10969–10973

54 Parvez K, Li R, Puniredd S R, et al. Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics. ACS Nano, 2013, 7: 3598–3606

55 Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. Nat Nanotechnol, 2008, 3: 563–568

56 De S, King P J, Lotya M, et al. Flexible, transparent, conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized, oxide-free graphene dispersions. Small, 2010, 6: 458–464
57 Kang M S, Kim K T, Lee J U, et al. Direct exfoliation of graphite using a non-ionic polymer surfactant for fabrication of transparent and conductive graphene films. J Mater Chem C, 2013, 1: 1870–1875
58 Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. Nature, 2009, 457: 706–710
59 Li X S, Zhu Y W, Cai W W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. Nano Lett, 2009, 9: 4359–4363
60 Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. Nat Nanotechnol, 2010, 5: 574–578
61 Tung V C, Chen L M, Allen M J, et al. Low-temperature solution processing of graphene-carbon nanotube hybrid materials for high-performance transparent conductors. Nano Lett, 2009, 9: 1949–1955
62 Li C Y, Li Z, Zhu H W, et al. Graphene nano-"patches" on a carbon nanotube network for highly transparent/conductive thin film applications. J Phys Chem C, 2010, 114: 14008–14012
63 Tien H W, Hsiao S T, Liao W H, et al. Using self-assembly to prepare a graphene-silver nanowire hybrid film that is transparent and electrically conductive. Carbon, 2013, 58: 198–207
64 Liu Y, Chang Q, Huang L. Transparent, flexible conducting graphene hybrid films with a subpercolating network of silver nanowires. J Mater Chem C, 2013, 1: 2970–2974
65 Jeong C W, Nair P, Khan M, et al. Prospects for nanowire-doped polycrystalline graphene films for ultratransparent, highly conductive electrodes. Nano Lett, 2011, 11: 5020–5025
66 Choi H O, Kim D W, Kim S J, et al. Role of 1D metallic nanowires in polydomain graphene for highly transparent conducting films. Adv Mater, 2014, 26: 4575–4581
67 Lee J, Lee P, Lee H B, et al. Room-temperature nanosoldering of a very long metal nanowire network by conducting-polymer-assisted joining for a flexible touch-panel application. Adv Funct Mater, 2013, 23: 4171–4176
68 Moon I K, Kim J I, Lee H L, et al. 2D graphene oxide nanosheets as an adhesive over-coating layer for flexible transparent conductive electrodes. Sci Rep, 2013, 3: 1112–1118
69 Zhu Y, Sun Z, Yan Z, et al. Rational design of hybrid graphene films for high-performance transparent electrodes. ACS Nano, 2011, 5: 6472–6479
70 Chan-Park M, Wang J, Zhang J, et al. Solution-processed flexible transparent conductors based on carbon nanotubes and silver grids hybrid. Nanoscale, 2014, 6: 4560–4565

Advances in flexible transparent conductive films based on carbon nanomaterials

NING Jing & ZHI LinJie

National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China

With the development of electronic devices, more and more flexible products are being used in our daily lives. As a very important component of photoelectric devices, transparent conductive films (TCFs) are now faced with the challenge of exhibiting flexibility. The commercial transparent conductive material indium tin oxide (ITO) is expensive and brittle, so an increasing number of researchers are focusing on finding new transparent conductive materials as substitutes. Carbon nanomaterials have high electron mobility, low light absorption, outstanding flexibility, ready availability and can be fabricated by various methods, which makes them competitive materials for flexible transparent conductive films (f-TCFs). In this review, we summarize research on f-TCFs based on carbon nanomaterials, especially carbon nanotubes (CNTs) and graphene. Material synthesis, performance modification and the routes used to fabricate f-TCFs are evaluated. Finally, the current limitations of these materials and probable research directions are briefly discussed.

transparent conductive films, flexible, carbon nanomaterials, carbon nanotubes, graphene

doi: 10.1360/N972014-00591