

中華民國第 59 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 工程學(二)科

第三名

052409

「烯」金焦點

學校名稱：高雄市立高雄女子高級中學

作者： 高二 郭祉延 高二 姜又睿 高二 陳芝叡	指導老師： 王俊豪 陳佳琪
---	-----------------------------

關鍵詞：石墨烯、導電材料

摘要

可折疊手機是目前熱門議題，目前市面透明導電薄膜產品價格都不便宜，尤其是以銀為主要的導電材料，而銀雖導電佳但也因金屬透光性不佳，而無法有效製作透明導電薄膜，因此我們想找尋便宜又有不錯導電能力的複合材料來製作相關產品。根據文獻顯示，石墨烯有著高透光性、質輕、導電性佳等優點，因此適合做此研究。本研究結果顯示：我們利用氧化還原法，有效製作導電性佳的石墨烯，再進一步與奈米銀進行複合。在 10% 石墨烯：1% 奈米銀有著高透光性及導電性的特徵，最後利用 PMMA 及 PEDOT:PSS 作為添加物材質，可製成可撓式的透明導電薄膜。

壹、研究動機

石墨烯自 2004 年被發現以來，是一種具有韌性和超低電阻的材料，它的特殊性質使其成為學者們熱門的研究對象。對石墨烯製備的研究相當多，也可能成為未來科技突破的先進材料，但實際應用石墨烯為主材的相關產品仍非常少。由於石墨烯比金屬有絕佳的透光性以及比透明導電塑膠有較佳的導電性，這使得石墨烯未來應用範圍很廣。雖然網路上目前許多感應觸控的位置主要是以奈米銀為材料所做，但奈米銀有著成本高及光的限制性，且在歐盟也有許多制定規範的限制下，則試想看以石墨烯的特殊性質，是否能製備出性能類似的石墨烯透明導電薄膜做為未來科技產品的用途……。

貳、研究目的

- 一、測試市售銀膠筆與導電膠水的導電效果
- 二、探討石墨、石墨烯、金屬粉與黏著劑混合的導電情形
- 三、探討以自製石墨烯與黏著劑混合的導電情形
- 四、探討不同還原劑製作石墨烯的導電情形
- 五、探討混合不同量的奈米銀與石墨烯其導電及透光情形
- 六、探討混合不同添加物薄膜做為可撓式用途的導電情形

參、研究設備與材料

一、研究器材設備：

電腦、電子秤、烘箱、燒杯、容量瓶、試管、滴管、針筒、數位照相機、研钵、刮杓、冷凝管、燒瓶、溫度計、鱷魚夾、電源供應器、超音波震盪機、離心機、三用電錶、抽水馬達、橡皮管、攪拌棒、模板、量筒、照度計、紫外燈管。

二、研究材料：

銀粉、銅粉、石墨烯粉、石墨粉、膠水、導電墨水、銀漆筆、硫酸、二甲基甲醯胺(DMF)、硼氫化鈉、硝酸鈉、過錳酸鉀、雙氧水、鹽酸、維生素C、葡萄糖、硝酸銀、氯化鈉、乙炔吡咯烷酮、乙二醇、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚二氧乙基噻吩(PEDOT)、聚苯乙烯磺酸(PSS)。

三、相關文獻：

一、印刷電子技術發展與應用



印刷電子是將特定功能性材料配製成液態油墨，根據電子器件和產品性能設計要求，全部或部分通過印刷（或塗布）工藝技術，實現以大面積、柔性化、薄膜輕質化、卷對卷為特徵的電子元器件和系統產品的生產。

這些具有特定光、電特性的功能性材料，包括無機類和有機類材料，例如具有特定導電性能的金屬氧化物、金屬奈米粒子、碳奈米管、石墨烯以及導電聚合物和有機小分子材料等。基於印刷技術的多種優勢，印刷電子技術已成功應用於多個領域。

隨著柔性顯示產品的普及，ITO 導電玻璃暴露了自身的缺點。由於 ITO 的脆性，使其在應用中必須有玻璃作為保護層，以保護內部導體及感應器。玻璃保護層的加入，增加了工藝生產的難度，也限制了觸摸屏向柔性化發展的方向。為了解決此問題，其替代導電材料成為研發熱點，目前比較看好的替代材料有金屬網格、碳納米管、納米銀線、石墨烯、導電聚合物等。

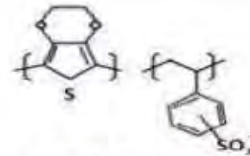
ITO替代材料



金属网



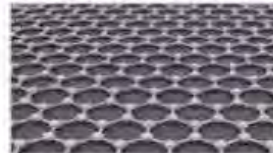
纳米碳管&碳球混合物



导电聚合物



纳米银线



石墨烯

尖端资讯
头条号 / 粉心话

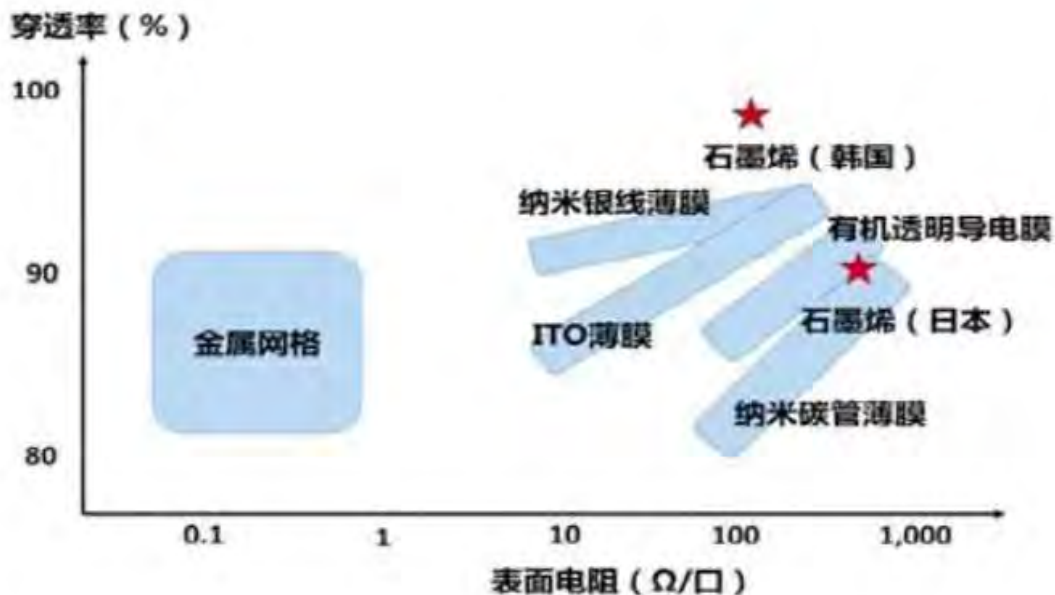
二、導電聚合物

有機導電油墨應用了具有二電子共扼體系的導電高分子，其在摻雜狀態下，能具有與金屬相似的電學性質，油墨固化溫度也較低。

無機導電油墨具有可靠性高、儲存性能高、穩定性好等優點，已被廣泛應用於集成電路、RFID、線路板、薄膜開關等電子產品，是最近幾年研發的熱點。根據導電材料的類型，無機導電油墨可具體分為 Au 系、Ag 系、Cu 系、C 系導電油墨。Au 系導電油墨的各種性能都很優良，但其價格昂貴，使用受到很大程度的限制，應用僅局限於厚膜集成電路等有特殊要求的產品。Ag 粉具有良好的高導電性能和化學穩定性，Ag 系導電油墨的導電性稍遜於 Au 系，但應用範圍廣，可大量用於可靠性高的電器電路的印刷。金屬銀優良的導電和導熱性使其成為電子工業特別是微電子工業中的重要材料。Cu 系導電油墨性價比高，但 Cu 粉易氧化，致使其導電性遜於 Ag 系。

导电油墨的分类及应用

分类	主要构成	主要应用	
无机导电油墨	金属	Au Ag Cu Ni	厚膜集成电路 用途广泛（薄膜开关、印刷电路、太阳能电池电极等） 印刷电路、电磁屏蔽 电磁屏蔽
	金属氧化物	ITO、AZO、ZnSnO	透明导电膜（TCF）、有机太阳能电池电极（OPV）
	无机半导体	硅、锗等半导体材料、碲化镉、铜铟镓硒复合物	太阳能电池、薄膜晶体管、传感器等
	导电高分子	聚乙炔、聚噻吩、聚对苯乙烯撑、聚吡咯、聚苯胺等	透明导电膜、太阳能电池电极等
	碳材料	碳材料1 碳材料2	碳纤维、石墨、炭黑 石墨烯、碳纳米管

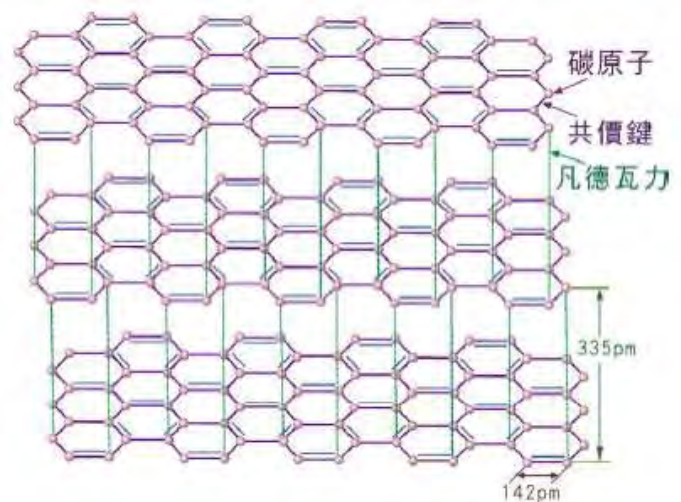


三、石墨的導電特性

石墨是共價網狀晶體，黑色的石墨卻滑軟能導電。石墨為共邊的六元環，互相連結形成層狀構造。石墨的碳原子都是 sp^2 混成，三個混成 sp^2 軌域，以 σ 鍵的鍵結方式與鄰近的三個碳原子結合，層面垂直的未混成 p 軌域連結形成 π 鍵。因此每層有很強的鍵結，但各層之間只有微弱的作用力，受力容易滑動，所以石墨可以當潤滑劑使用。眾多 p 軌域形成 π 鍵，價電子的能隙很低，容易在 π 軌域中移動所以能導電。

四、石墨烯

石墨烯是一種單原子層的二維晶體材料，其獨特電子特性及優異力學、光學等特性使其在複合材料領域顯示出極為誘人的應用前景。石墨烯（Graphene）是一種由碳原子以 sp^2 混成軌域組成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜，只有一個碳原子厚度的二



維材料。石墨烯目前是世上最薄卻也是最堅硬的奈米材料，它幾乎是完全透明的，只吸收 2.3% 的光；導熱系數高達 $5300 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，高於奈米碳管和金剛石，常溫下其電子遷移率超過 $15000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，又比奈米碳管或矽晶體（monocrystalline silicon）高，而電阻率只約 $10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ ，比銅或銀更低，為目前世上電阻率最小的材料。由於它的電阻率極低，電子的移動速度極快，因此被期待可用來發展出更薄、導電速度更快的新一代電子元件或電晶體。石墨烯實質上是一種透明、良好的導體，也適合用來製造透明觸控螢幕、光板、甚至是太陽能電池。

五、透明導電膜

透明導電膜即為近來熱門研究之題目。透明導電膜廣泛應用在液晶顯示器、觸控面板、電子紙以及太陽能電池。銦錫氧化物 (ITO) 具有高透光性以及高的導電性 ($3000\sim 6000\text{ S/cm}$)，最常被用來當作透明導電膜材料。但 ITO 具有下列幾項缺點：(1) In (Indium) 在地球上的蘊含量相當稀少，價格昂貴；(2) ITO 膜通常需要以昂貴的濺鍍製程製作，無法以濕式製程直接得到良好之光電性質，除非經過高溫烘烤。(3) ITO 為無機材料，具有脆性及不佳之延展特性，如果在軟性電子使用上，會降低其導電性。所以，開發出新的導電材料替代 ITO，是目前相當重要的課題。

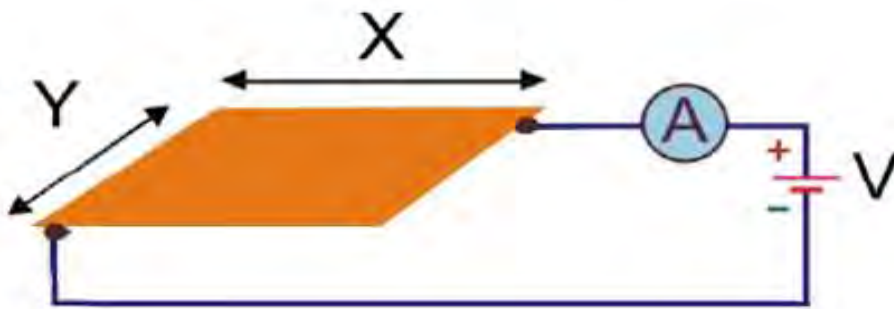


圖 1 電阻測試圖

肆、實驗流程與方法

實驗一 測量銀膠筆與導電膠水的導電效果

一、實驗步驟：

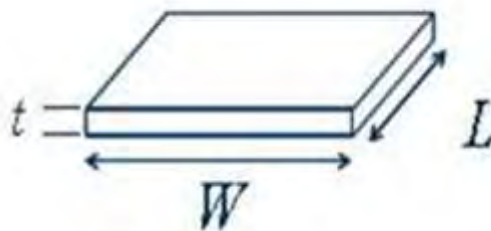
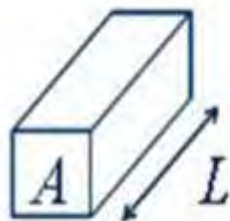
- 1.在載玻片上利用三層膠帶固定旁一邊，另一邊用相同的方法，保持一公分的距離貼上於兩膠帶中間上相對的長度，利用銀膠筆固定寬度，並畫上銀膠及導電膠水後，於膠帶上方多餘處予以去除後，待乾燥後撕去，並固定通 9v 電壓後，偵測其電壓及電流後算出電阻值的大小。
- 2.分測量不同長度銀膠筆與導電膠水的長度，並測其電阻值。

二、實驗結果：

圖 2 處理銀膠筆或導電膠的情形



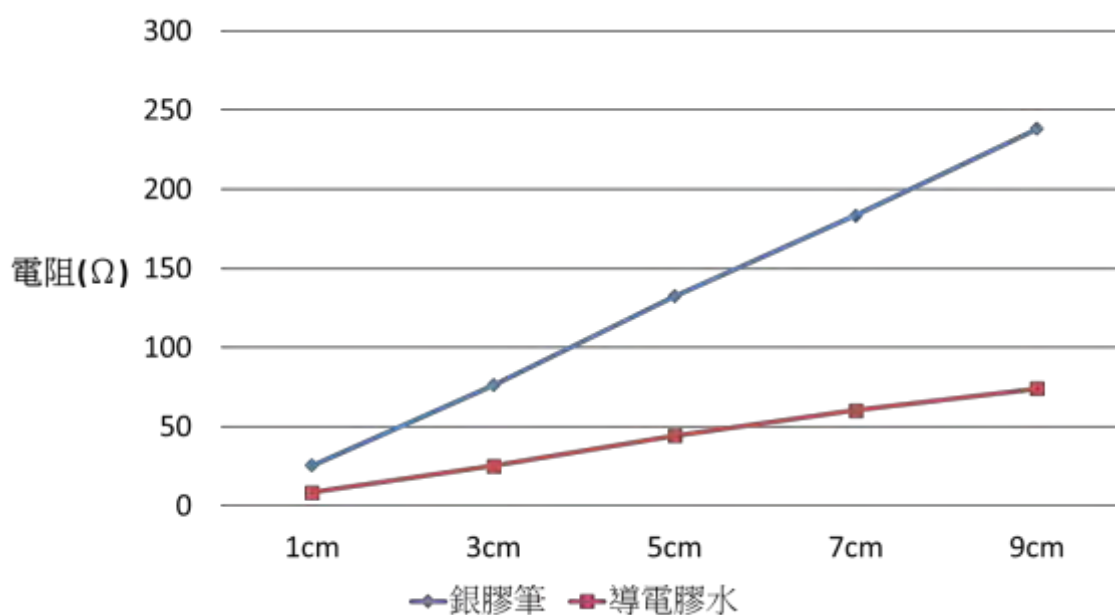
$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt}$$



表一 銀膠筆及導電膠水在測量不同長度時的電阻值

電阻(Ω)	導 線 長 度				
	1 cm	3 cm	5 cm	7 cm	9cm
銀膠筆 (奈米銀+黏著劑)	25.60	76.24	132.5	183.5	238.2
導電膠水 (石墨+黏著劑)	8.42	25.32	44.31	60.2	74.1

表一 銀膠筆及導電膠水在測量不同長度時的電阻值



三、實驗討論：

- 1.依照市售的導電膠主要分別銀與石墨為主，本實驗先建立偵測導電的效果的方式，利用載玻片的表面進行導電的偵測。
- 2.測試結果不論是導電膠水或是銀膠筆其電阻都是隨其長度而增長，因此我們希望自製導電複合物能有像市售的導電效果。
- 3.為了方便偵測，我們以 5cm 長度做為後續偵測的依據。

實驗二 利用膠水自製簡易導電膠

一、實驗步驟：

- 1.利用不同的重量的石墨粉及石墨烯，分別加入不同的重量與膠水進行混合，依重量比混合。
- 2.於載玻片上以實驗一的步驟，進行上膠固定長度為 5cm，等膠水乾了之後撕去，並固定通 9v 電壓後，偵測其電壓及電流後算出電阻值的大小。
- 3.添加不同的金屬粉(銀粉、銅粉)，並按照與上面的方面進行固定後，偵測其電阻值。

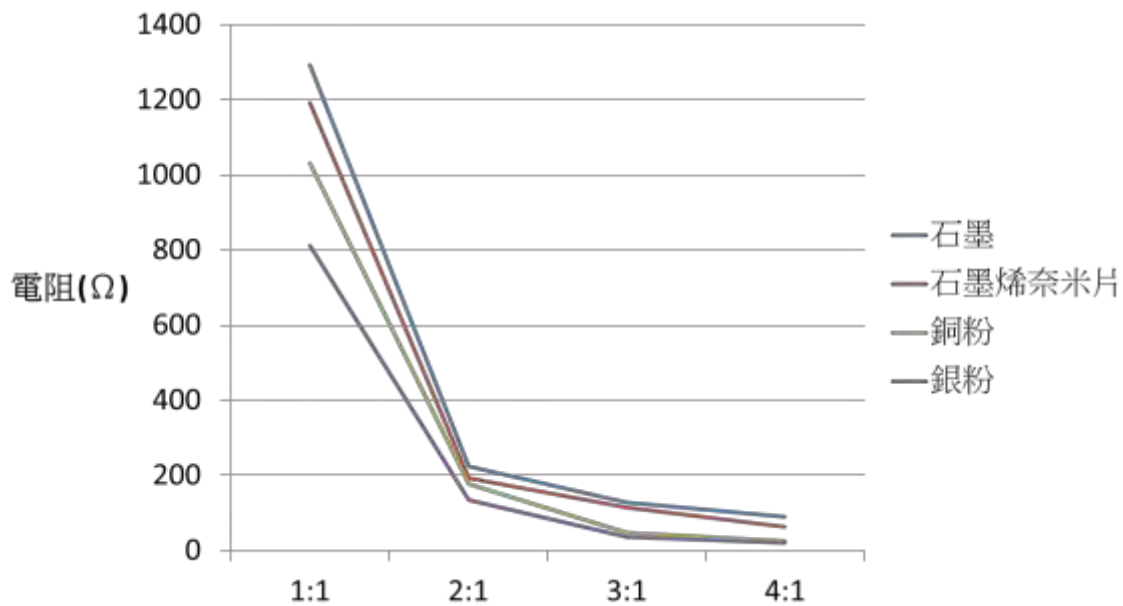
二、實驗結果：



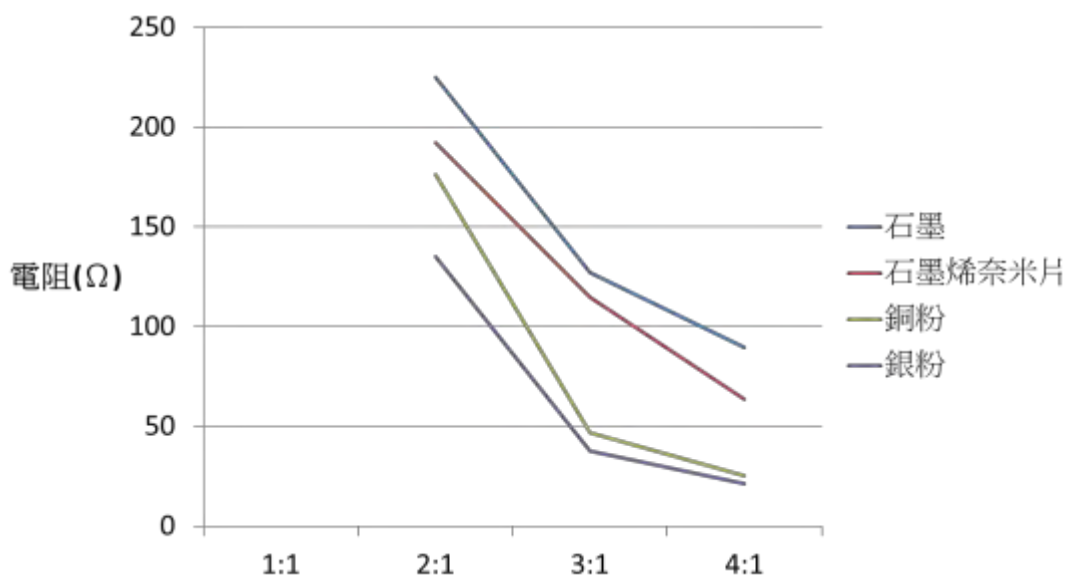
圖3 加入石墨於膠水的情形

表二 不同導電物質與膠水在不同比例下的導電情形

電阻(Ω)	添加物重量：膠水			
	1 : 1	2 : 1	3 : 1	4 : 1
石墨	1293.2	225.1	127.1	89.71
石墨烯奈米片	1192.3	192.3	114.6	63.51
銀粉	812.3	135.2	37.51	21.32
銅粉	1032.1	176.3	46.87	25.24



表二 不同導電物質與膠水在不同比例下的導電情形



表二-1 上表不比較 1:1 時的情況

三、實驗討論：

- 1.在添加相同重量比例下，金屬粉的導電效果優於石墨粉，而填加含量越多，其導電效果越佳。

2. 石墨烯奈米片的導電效果較佳，可能是因為在同重量下，石墨烯分散較為均勻，所以接觸點較多，容易導電。
3. 因此，我們想透過不同的石墨烯奈米片的製作，找到石墨烯最佳導電的製作方式。

實驗三 自製石墨烯奈米片

一、利用不同的方法製備石墨烯奈米片

(一) 利用硫酸進行將石墨棒進行剝離，並用DMF進行超音波震盪，得到石墨烯。

- (1) 電源供應器的正負極夾住兩個碳棒，放入 19.2g 的硫酸，加入 400g 的去離子水溶液。
- (2) 利用 12V 的電壓進行電解 30 分鐘，取出後用水洗淨，並放入 60°C 的烘箱中烘乾一天。
- (3) 將烘乾後的石墨烯溶於二甲基甲醯胺(DMF)，並以超音波震盪機震盪 5 分鐘後備用。
- (4) 加入NaBH₄進行還原，洗淨後得到還原石墨烯。

(二) 取石墨粉利用DMF進行長時間超音波震盪，得到石墨烯。

- (1) 取石墨粉10克，溶於二甲基甲醯胺(DMF)，以超音波震盪機震盪24小分鐘。

(三) 利用氧化石墨烯製作

- (1) 取石墨 2克、硝酸鈉 1克及75 mL 的硫酸混合後，置入0°C 冰浴中加以攪拌 30分鐘。
- (2) 取過錳酸鉀 4克，以粉末慢慢加入冰浴中的石墨，進行低溫攪拌 1小時，再移到於 35°C的水浴下，攪拌 1小時。

- (3)2分鐘內，逐滴滴入 40 mL 的去離子水，並加熱至 100°C，反應15分鐘後，停止加熱後，再加入 3%雙氧水，加至不產生氣泡為止，並趁熱過濾。
- (4)以 5%的鹽酸及去離子水反覆經多次清洗後離心。
- (5)放入 60°C的烘箱中烘乾一天。
- (6)取出後，加入去離子水用超音波震盪機震盪5分鐘後，得到氧化石墨烯水溶液。
- (7)加入NaBH₄進行還原，洗淨後得到還原石墨烯。

(四)上述所製成的石墨烯與膠水進行混合，並以實驗一的方法進行測試電阻值

- (1)將上述各石墨烯以不同重量的比例與膠水混合，並進行於載玻片上，進行上膠固定長度為5cm，等膠水乾了之後撕去，並固定通9v電壓後，偵測其電壓及電流後算出電阻值的大小。

二、實驗結果：

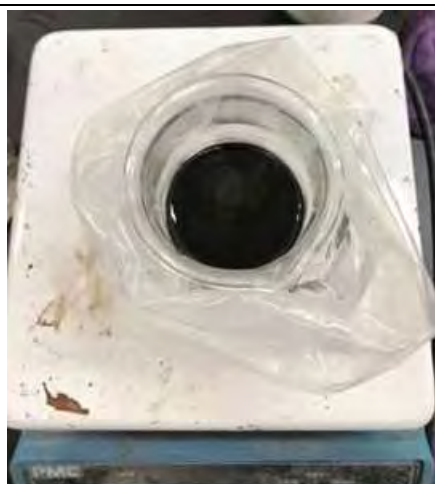


圖4 冰浴



圖5 加熱後並加入雙氧水



圖6 離心



圖7 超音波震盪



圖8 離心後的氧化石墨烯



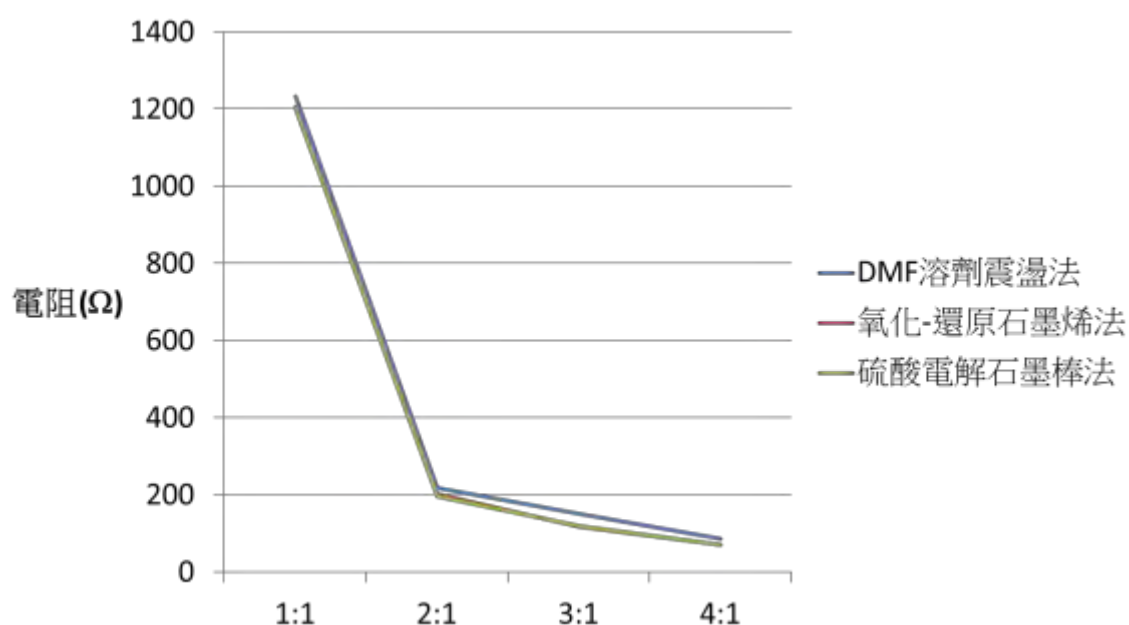
圖9 氧化石墨烯進行烘乾後

表三 不同製作石墨烯方式，在不同含量下的導電情形

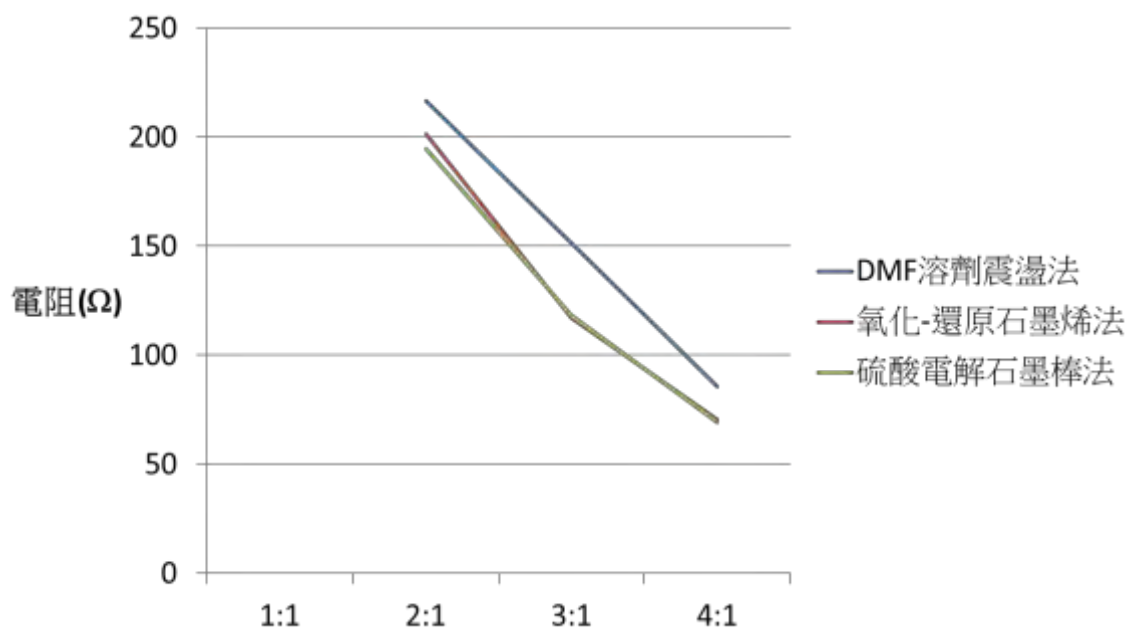
電阻(Ω)	添加物重量：膠水			
	1 : 1	2 : 1	3 : 1	4 : 1
硫酸電解石墨棒法	1201.3	194.5	118.2	69.22
DMF 溶劑震盪法	1233.5	216.6	151.5	85.72
氧化-還原石墨烯法	1205.3	201.3	117.2	70.3

三、實驗討論：

- 1.在三種不同的製作方法下，我們發現硫酸電解石墨棒法有最佳的導電情形，但導電效果與氧化-還原石墨烯法也相差不多。
- 2.以產量而言，氧化-還原石墨烯法可以大量製作也比較快速，因此我們採用氧化-還原石墨烯法進行製作。
- 3.我們自製的石墨烯奈米片比市售的導電效果差一點點，之後可以針對氧化時間、氧化試劑或是還原方法再進行考量。



表三 不同製作石墨烯方式在不同含量下的導電情形



表三-1 上表不比較1:1時的情況

實驗四 利用不同還原劑進行氧化石墨烯還原

一、利用維生素C還原氧化石墨烯

1. 準備100mL的蒸餾水加入0.2g的氧化石墨烯。
2. 進行超音波震盪5分鐘。
3. 加入0.4克的維生素C，在室溫20~25°C時，磁石攪拌2天後，再用蒸餾水洗淨，離心取沉澱物。
4. 於烘箱60°C下，烘乾1天即得產物。

二、利用葡萄糖還原氧化石墨烯

1. 準備100mL的蒸餾水加入0.2g的氧化石墨烯。
2. 進行超音波震盪5分鐘。
3. 加入0.8克的葡萄糖，以紫外燈照射2小時，在室溫20~25 °C時，磁石攪拌2天後，再用蒸餾水洗淨，離心取沉澱物。
4. 於烘箱60°C下，烘乾1天即得產物。

三、以硼氫化鈉還原氧化石墨烯

- 1.準備100mL的蒸餾水加入0.2g的氧化石墨烯。
- 2.在冰浴下加入2克硼氫化鈉。
- 3.以加熱至80°C下，反應2小時。
- 4.冷卻至室溫後，再加入100mL的水，再用蒸餾水洗淨，離心取沉澱物。
- 4.於烘箱60°C下，烘乾1天即得產物。

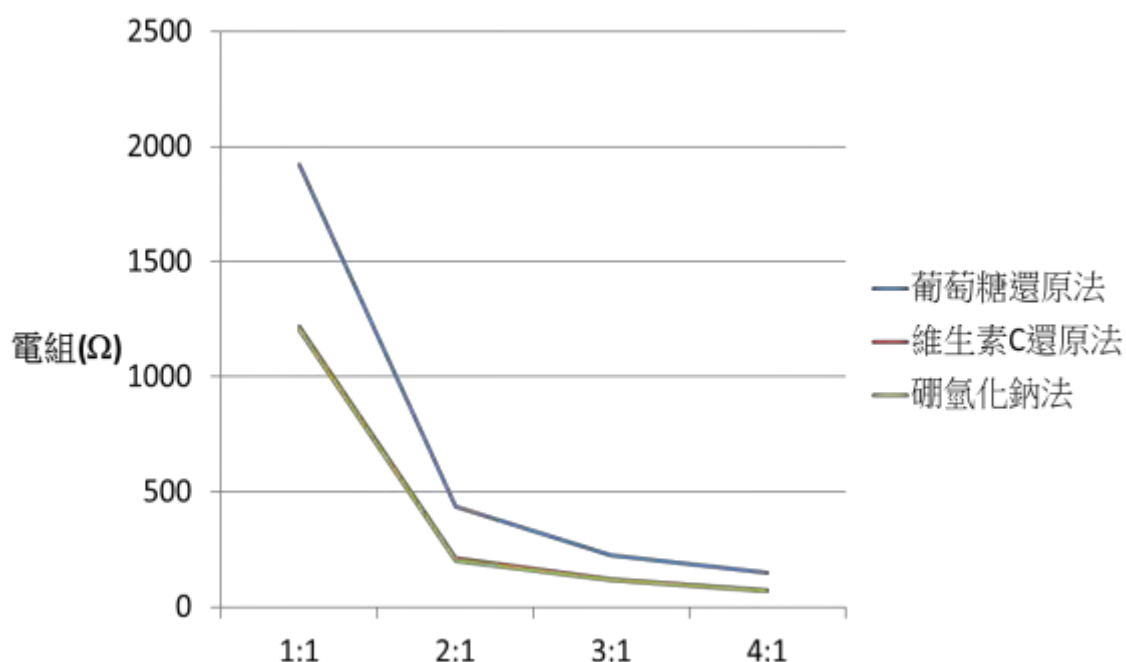
(四)上述所製成的石墨烯與膠水進行混合，並以實驗一的方法進行測試電阻值

- (1)將上述各石墨烯以不同重量的比例與膠水混合，並進行於載玻片上，進行上膠固定長度為5cm，等膠水乾了之後撕去，並固定通9v電壓後，偵測其電壓及電流後算出電阻值的大小。

二、實驗結果：

表四 不同的還原氧化石墨烯方法在不同的添加下，其導電情形

電阻(Ω)	添加物重量：膠水			
	1 : 1	2 : 1	3 : 1	4 : 1
維生素 C 還原法	1219.2	213.3	121.3	72.3
葡萄糖還原法	1921.3	435.2	225.3	150.3
硼氫化鈉法	1205.3	201.3	117.2	70.3



表四 不同的還原氧化石墨烯方法在不同的添加下的導電情形

三、實驗討論：

- 1.在還原氧化石墨烯方面，以硼氫化鈉法的效果最佳，維生素C還原法效果也不錯，但製作時間則需要較長。
- 2.依得較環保的方法而言，可以利用維生素C還原法也有相當好的效果。

3.為了有效製作石墨烯納米片，本實驗仍然使用硼氫化鈉為還原試劑。

實驗五 複合奈米銀與石墨烯

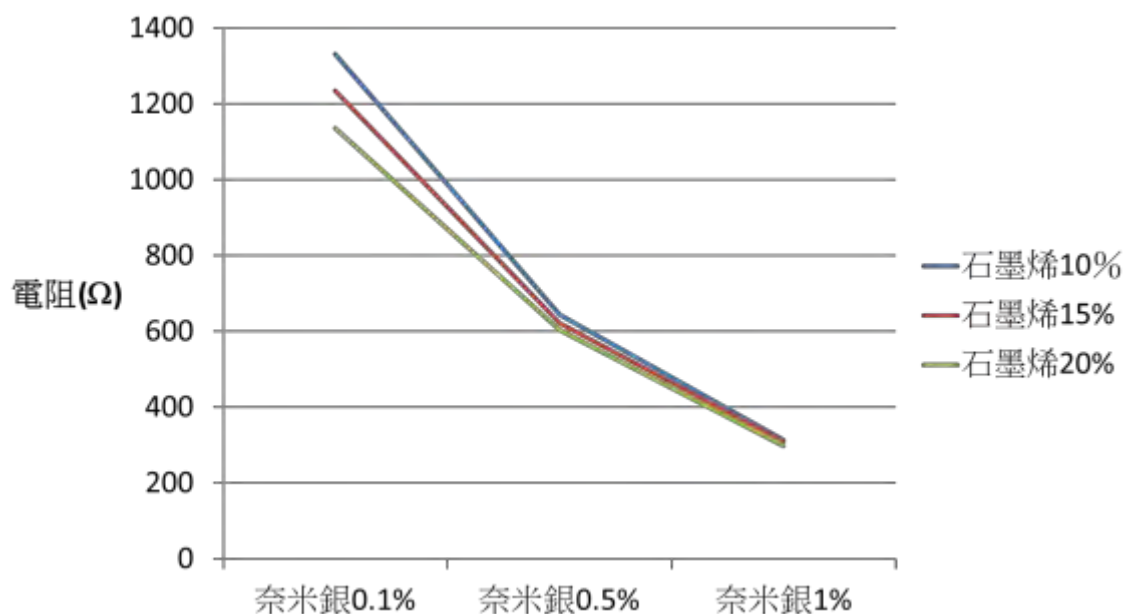
一、複合不同比例奈米銀與石墨烯

- 1.配置 0.2 M 氯化鈉溶液、1 M 硝酸銀溶液以及 0.3 M 聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 溶液。
- 2.先將適量的 PVP 溶於無水乙二醇中，另硝酸銀溶於無水乙二醇中。
- 3.先將 PVP 溶液以油浴加熱回流到 180°C 後，逐滴將硝酸銀溶液加入。
- 4.持續用磁石持續攪拌兩小時後，停止反應，讓溶液冷卻至室溫。
- 5.離心處理 10 分鐘，再以去離子水清洗，並保存於無水乙醇中。
- 6.混合石墨烯與奈米銀線溶液，並摻入 PMMA 混和進行塗復。
- 7.混合不同比列的石墨烯與奈米銀，進行電阻的測定及透光度測定。

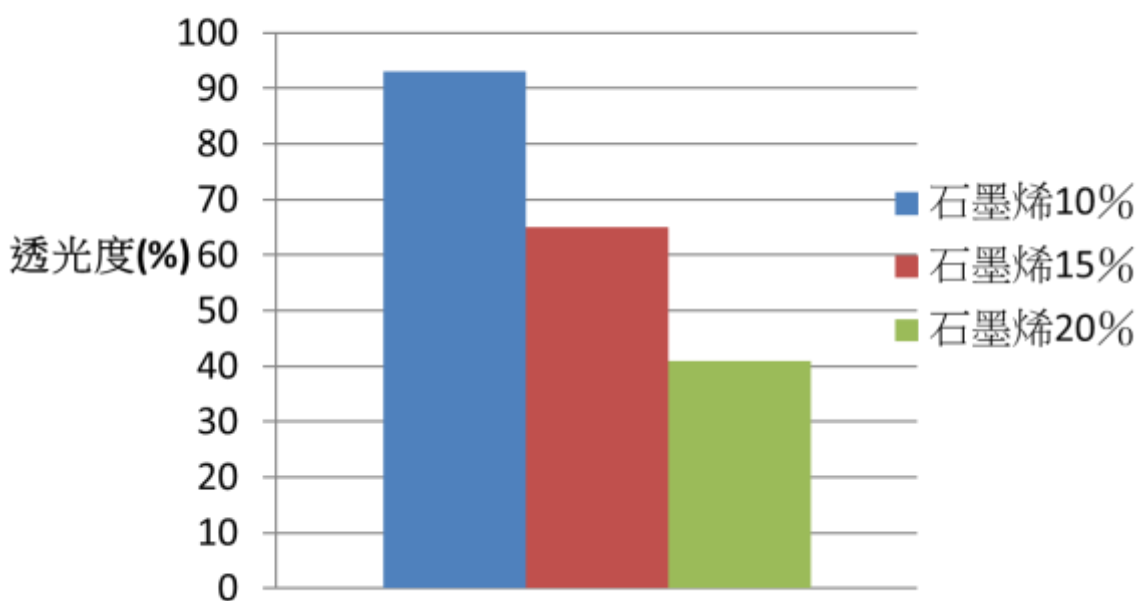
二、實驗結果：

表五 不同石墨烯與奈米銀含量下，其電阻值及透光度的情形

電阻值(Ω)/透光度(%)		奈米銀含量		
		0.1%	0.5%	1%
石 墨 烯 含 量	10%	1332/93	643/93	312/93
	15%	1235/65	621/65	308/65
	20%	1135/41	603/41	298/41



表五-1 不同石墨烯與奈米銀含量下其電阻值情形



表五-2 不同石墨烯與奈米銀含量下其透光度的情形

三、實驗討論：

1. 為了有效製作透明導電薄膜，膠水在乾了之後，透明度較差一些，因為本實驗利用PMMA來作為初步材料。

- 2.我們利用奈米銀製作方法，並利用乙醇當溶劑，進行奈米銀與石墨烯依不同比例複合，其中在石墨烯含量越高的情況下，其透明度越差，但導電度較佳一些，因為我們以透明度最佳的情況(>90%)，進行添加。所以石墨烯我們選用10%為主。
- 3.在奈米銀含量部分，含量越多，其導電效果越明顯，但在成本考量及金屬對光的遮蔽效應下，我們以微量添加，當奈米銀在1%時，即有良好的導電情形。

實驗六 複合不同的添加物，並進行彎曲測試。

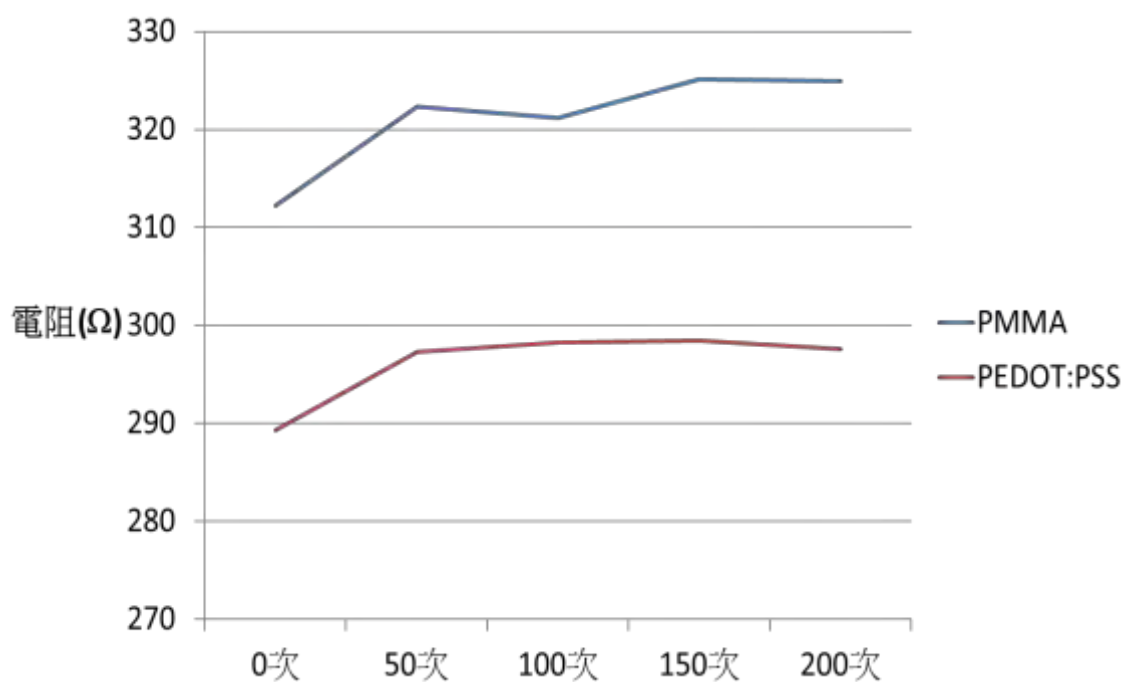
一、測試不同的溶劑添加物在彎曲處理後的電阻值

- 1.依實驗五步驟分別添加PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)與聚二氧乙基噻吩:聚苯
乙烯磺酸複合物(PEDOT:PSS)於1%奈米銀及10%石墨烯進行複合。
- 2.進行彎曲次數測試後，再針對電阻值進行測試。

二、實驗結果：

表六 不同彎曲次數，其電阻值的變化情形

電阻值(Ω)	0次	50次	100次	150次	200次
PMMA	312.2	322.3	321.2	325.1	324.9
PEDOT:PSS	289.3	297.3	298.2	298.4	297.6



表六 不同彎曲次數其電阻值的變化情形

三、實驗討論：

- 1.我們為了製作可撓式的透明導電樣材料，先以兩種透光度最佳的材質來進行多次彎曲，並偵測其導電情形。
- 2.在短時間的處理過程中，其導電效果仍沒有大幅變化，代表材質可以作為可撓式的透明導電樣材料發展的依據，未來希望在製作成品後經長時間的處理上，仍然可以達到一樣好的導電效果。

伍、結論

- 一、本研究先依照市售的導電膠建立偵測導電的效果的方式為基準下，進行相關的導電測試。
- 二、石墨烯的分佈效果會直接影響導電的情形，石墨烯的含量越多，導電效果越好。其原因可能是因為在同重量下，石墨烯分散較為均勻，所以接觸點較多，容易導電。
- 三、製作石墨烯方法上，以氧化-還原石墨烯法在導電上及產量上都有較佳情形。
- 四、依環保考量可以用維生素 C 做為還原石墨烯的方法。
- 五、為了有效製作透明導電薄膜，以 PMMA 來作為初步材料，在石墨烯 10%、奈米銀 1% 下，有 >90% 透明度及良好的導電效果。
- 六、透過 PMMA 及 PEDOT:PSS 這兩種透光度好的材料來製作可撓式的裝置，製作完成後，經過 200 次的彎曲，仍有相當好的導電情形。未來可以針對這方面再更深一步討論。

陸、參考資料及其他

- 一、江書賢，新型透明導電薄膜 LFTO，泛科學科技新聞，
<http://pansci.tw/archives/55530>，2014 年 01 月 10 日。
- 二、傅兆章，透明導電膜，
<http://www2.nkfust.edu.tw/~johnfu/mold%20teaching%20materials/7%20transparent%20film.pdf>。
- 三、郭倩丞、李正中，透明導電薄膜特性及光電元件應用，智庫文章引述，
http://www.dahyoung.com/thinktank_article.php?id=24。
- 四、『銀』在起跑『線』～探討提升第二代自製可撓式染料敏化太陽電池效能之研究。中華民國第54屆中小學科學展覽會作品說明書。
- 五、粉墨登場-自製導電墨水的研究中華民國第58屆中小學科學展覽會作品說明書。

【評語】 052409

本作品利用氧化還原法，有效製作導電性佳的石墨烯，再進一步與奈米銀複合，使其具有高透光性及導電的特徵，最後利用 PMMA 及 PEDOT: PSS 作為添加物材質，製成可撓式的透明導電薄膜。作者不但利用三種不同的方法(氧化還原石墨烯法、硫酸電解石墨棒法、DMF 溶劑震盪法)產生石墨烯片，比較其導電特性，也利用不同還原劑(維生素 C、葡萄糖、硼氫化鈉)進行氧化石墨烯還原。實驗目的明確，題材豐富且有相當具體的成果，值得肯定。

本作品在不同配比的研究結果發現在石墨烯 10%、奈米銀 1% 下，透明度能達到 >90%，也有良好的導電效果。然而，本研究仍有改進空間，建議對不同方法(這些方法也有一些文獻報導過)所製備的石墨烯宜進行更多物化性分析，呈現各種材料的形貌結構含顆粒大小分布及膠水成分，建立石墨烯之氧碳比與導電度的關係，實驗也宜驗證再現性，實驗數據整理的呈現宜參考正式之學術論文、報告之格式。本作品有關研究儀器設備及材料說明亦相當簡略，相關文獻應整合，部分圖表引用不恰當。而相關材料製備及複合材料組構方式，也較缺乏學生自主想法。

本研究方向與結果具商業應用性與科學趣味性，近年雖已被廣為研究，仍然是熱門研究題目，還有很多可進一步開發的應用，本作品的結果具有一定的參考價值。

作品海報

摘要

可折疊手機是目前熱門的議題，但市面上透明導電薄膜產品價格都不便宜，尤其是以銀為主的導電材料，而銀雖導電性佳但也因金屬透光性不佳，無法有效製作透明導電薄膜，因此我們想找尋便宜又有不錯導電能力的複合材料來製作相關產品。根據文獻顯示，石墨烯有著高透光性，質輕且導電性佳等優點，因此適合做此研究。本研究結果顯示：我們利用氧化還原法，有效製作導電性佳的石墨烯，再進一步與奈米銀進行複合。在10%石墨烯：1%奈米銀下，有著高透光性及高導電性的特徵。最後利用PMMA及PEDOT:PSS作為添加物，製成可撓式的透明導電薄膜。

壹、研究動機

石墨烯是一種具有韌性和超低電阻的材料，它的特殊性質使其成為學者們熱門的研究對象，也可能成為未來科技突破的先進材料。由於石墨烯比金屬有更好的透光性以及比透明導電塑膠有較佳的導電性，這使得石墨烯未來應用範圍很廣。雖然網路上資料顯示，目前許多感應觸控的位置主要是以奈米銀為材料，但奈米銀有著成本高及光的限制性，且在歐盟也有許多規範的限制，因此我們想以石墨烯的特殊性質，看是否能製備出性能類似的石墨烯透明導電薄膜，做為未來科技產品的用途。

貳、研究目的

- 一、測試市售銀膠筆與導電膠水的導電效果
- 二、探討石墨、石墨烯、金屬粉與黏著劑混合的導電情形
- 三、探討以自製石墨烯與黏著劑混合的導電情形
- 四、探討不同還原劑製作石墨烯的導電情形
- 五、探討混合不同量的奈米銀與石墨烯其導電及透光情形
- 六、探討混合不同添加物做為可撓式薄膜用途的導電情形

參、研究設備與材料

一、研究器材設備：

電腦、電子秤、烘箱、燒杯、容量瓶、試管、滴管、針筒、數位照相機、研砵、刮杓、冷凝管、燒瓶、溫度計、鱈魚夾、電源供應器、超音波震盪機、離心機、三用電錶、抽水馬達、橡皮管、攪拌棒、模板、量筒、照度計、紫外燈管。

二、研究材料：

銀粉、銅粉、石墨烯粉、石墨粉、膠水、導電膠水、銀膠筆、硫酸、二甲基甲醯胺(DMF)、硼氫化鈉、硝酸鈉、過錳酸鉀、雙氧水、鹽酸、維生素C、葡萄糖、硝酸銀、氯化鈉、乙烯吡咯烷酮、乙二醇、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚二氧乙基噻吩(PEDOT)、聚苯乙烯磺酸(PSS)。

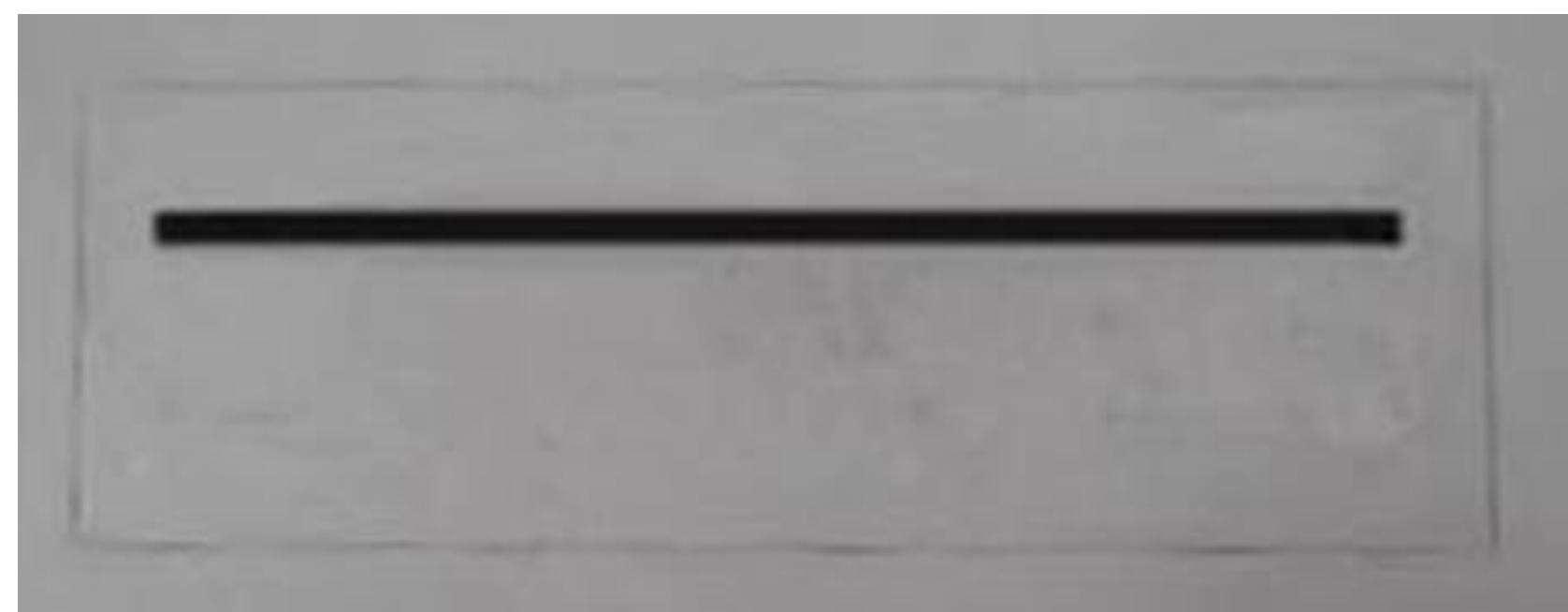
肆、實驗流程與方法

實驗一 測量銀膠筆與導電膠水的導電效果

1. 實驗步驟：

- ① 在載玻片上利用五層膠帶固定旁邊，並保持一公分的距離貼上於兩膠帶中間上相對的長度，利用銀膠筆固定寬度，並畫上銀膠及導電膠水後，於膠帶上方多餘處予以去除，待乾燥後撕去，並固定通9V電壓後，偵測其電壓及電流再算出電阻值的大小。
- ② 分別測量不同長度的銀膠筆與導電膠水，並測其電阻值。

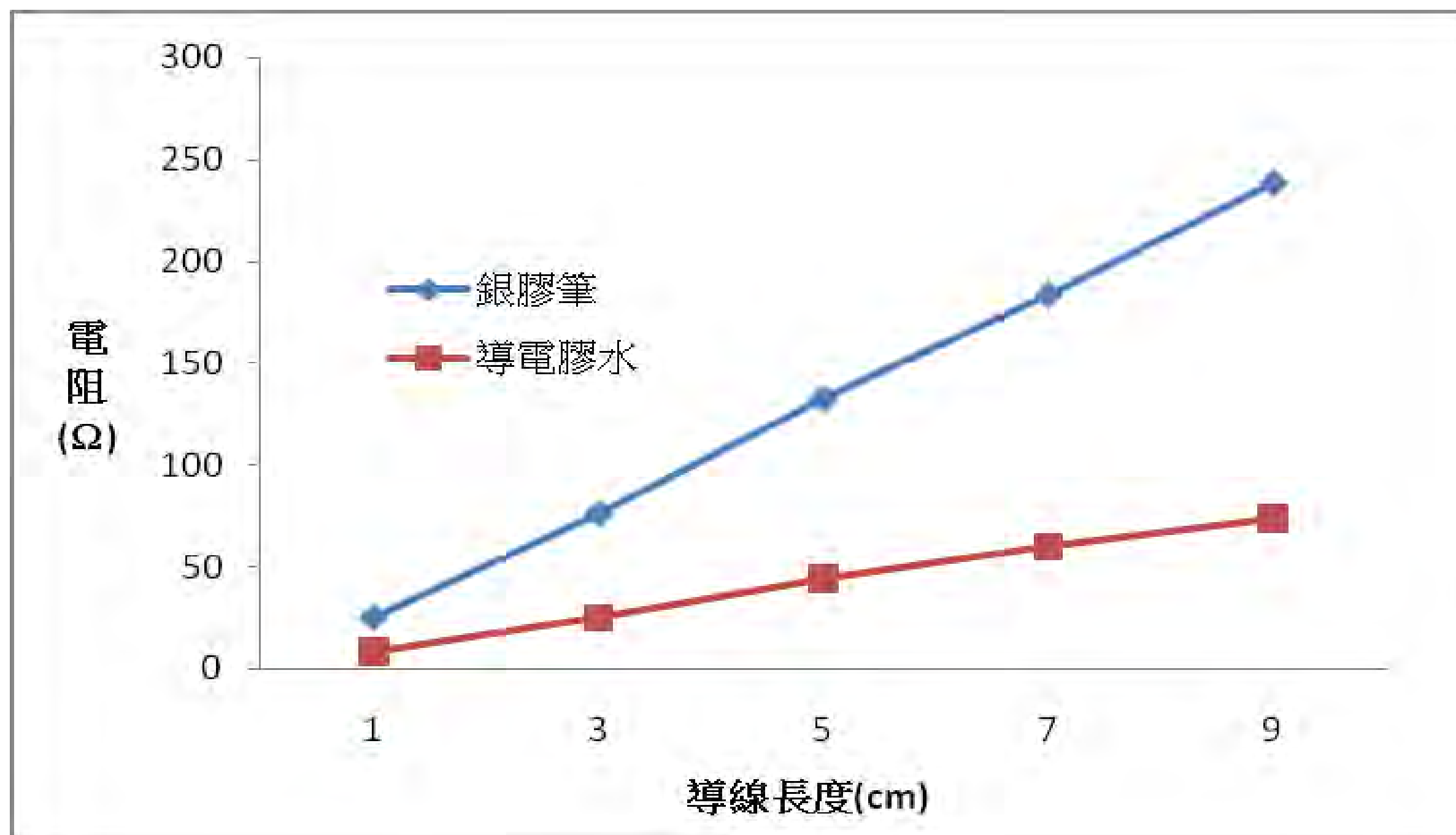
2. 實驗結果：



圖一 測量導電膠水及銀膠筆長度及其電阻

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt}$$

圖二 電阻相關公式



圖三 銀膠筆及導電膠水在不同長度時測量出的電阻值

3. 實驗討論：

- ① 市售的導電膠主要成份分別為銀與石墨，本實驗先建立偵測導電效果的方式，置於載玻片表面偵測其導電效果。
- ② 測試結果不論是導電膠水或銀膠筆其電阻都與長度成正向關係，因此我們希望自製導電複合物能有類似效果。
- ③ 為了方便偵測，我們以5cm長度做為後續偵測的依據。

實驗二 利用膠水自製簡易導電膠

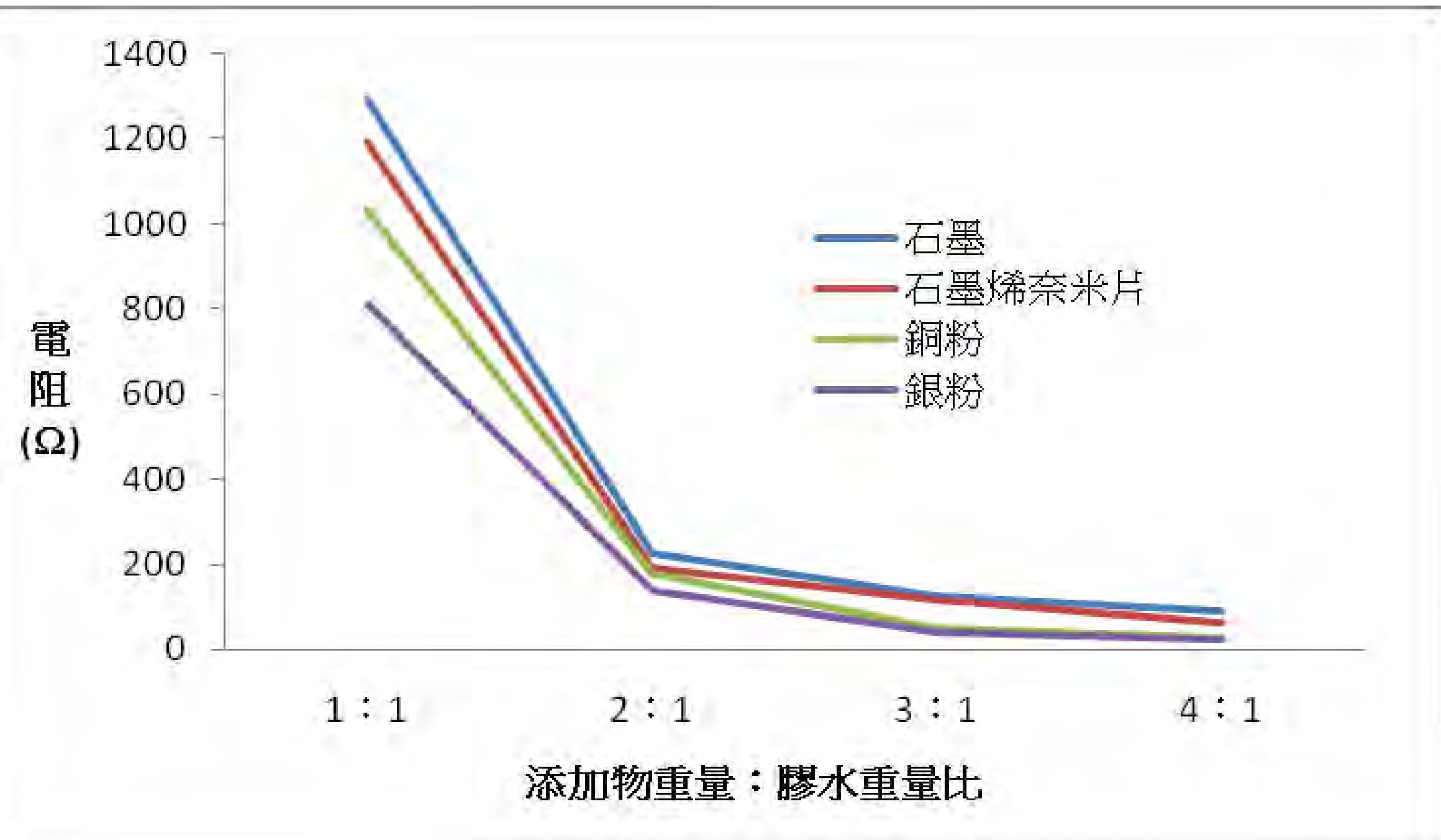
1. 實驗步驟：

- ① 石墨粉與石墨烯加入膠水以不同重量比混合。
- ② 於載玻片上以實驗一的步驟，進行上膠，固定長度為5cm，膠水乾了後撕去，並固定通9V電壓，偵測其電壓及電流後算出電阻值。
- ③ 添加不同的金屬粉(銀粉、銅粉)，並按照上面的方面進行固定後，偵測其電阻值。

2. 實驗結果：



圖四 加入石墨於膠水的情形



圖五 不同導電物質與膠水在不同比例下的導電情形

3. 實驗討論：

- ① 在添加相同重量的比例下，金屬粉的導電效果優於石墨粉，而添加含量越多，其導電效果越佳。
- ② 石墨烯奈米片的導電效果較佳，可能是因為在同重量下，石墨烯分散較為均勻，所以接觸點較多，容易導電。
- ③ 因此，我們想透過不同石墨烯奈米片的製作方法，找到石墨烯最佳導電的製備方式。

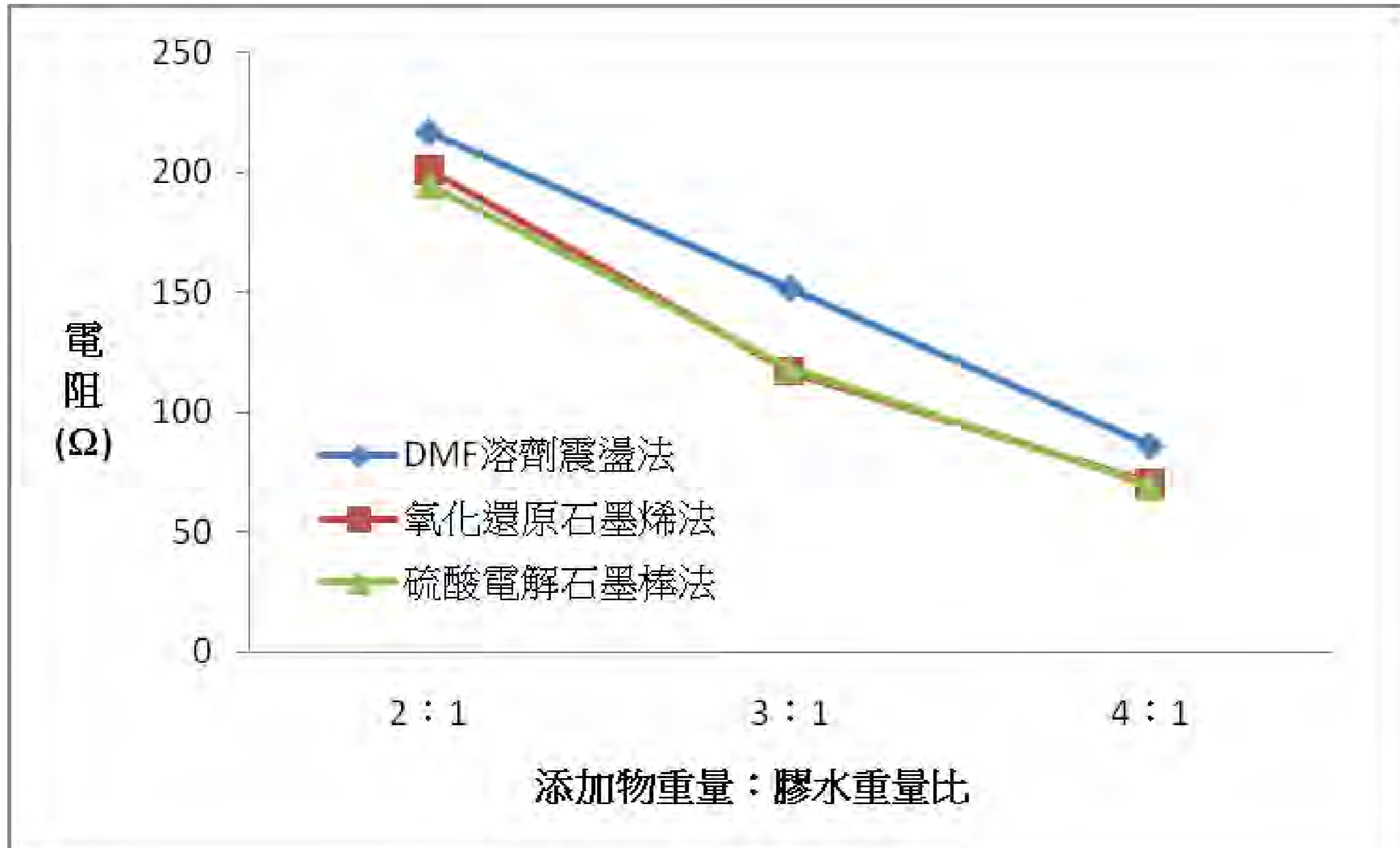
實驗三 自製石墨烯奈米片

(一)利用不同的方法製備石墨烯奈米片

1. 實驗步驟：

- ① 利用硫酸將石墨棒進行剝離，並用DMF進行超音波震盪，得到石墨烯。
- ② 取石墨粉利用DMF進行長時間超音波震盪，得到石墨烯。
- ③ 利用氧化石墨烯製作。
- ④ 將上述製成的石墨烯與膠水進行混合，並以實驗一的方法測試電阻值。

2. 實驗結果：



圖十二 不同製作石墨烯方式在不同混合下的導電情形



圖六 冰浴



圖七 加熱後並加入雙氧水



圖八 離心



圖九 超音波震盪



圖十 離心後的氧化石墨烯



圖十一 氧化石墨烯進行烘乾後

3. 實驗討論：

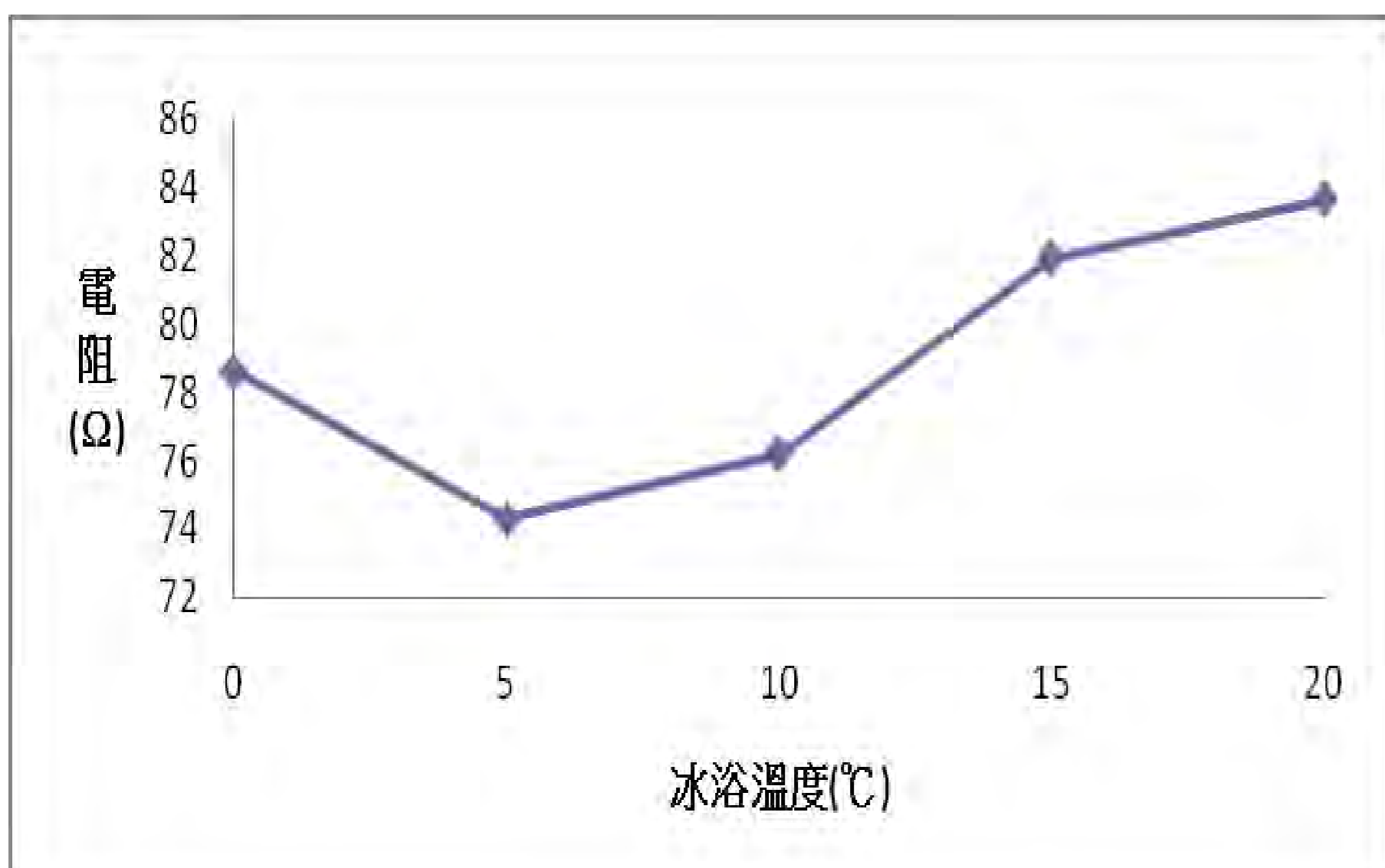
- ① 三種不同的製作方法下，我們發現**硫酸電解石墨棒法**有最佳的**導電情形**，但導電效果與氧化-還原石墨烯法也相差不多。
- ② 以產量而言，氧化-還原石墨烯法可以大量製作也比較快速，因此我們採用氧化-還原石墨烯法進行製作。

(二)氧化石墨烯的最佳化條件

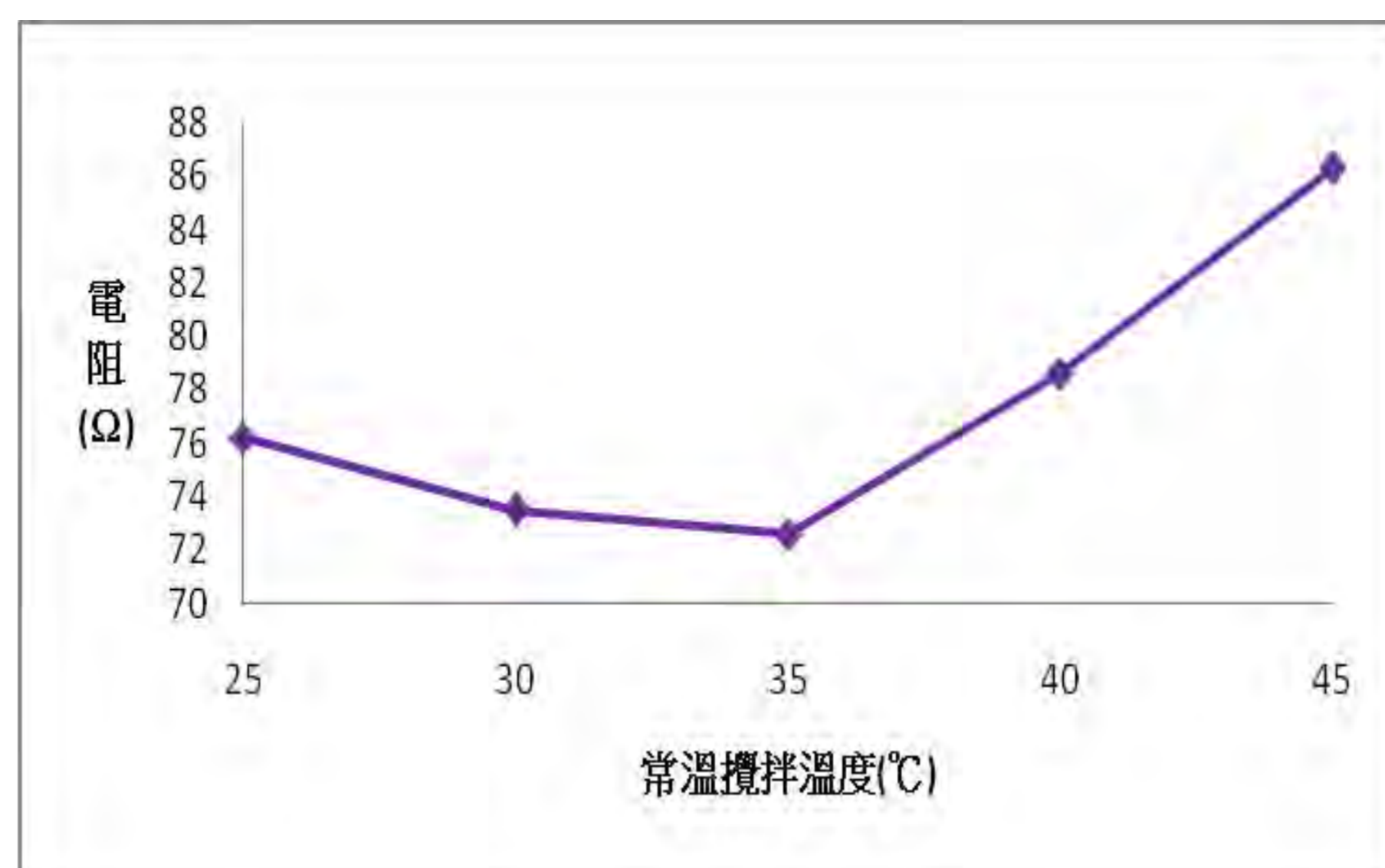
1. 實驗步驟：

- ① 調整不同溫度過程，製作氧化石墨烯。
- ② 調整不同的反應時間，製作氧化石墨烯。
- ③ 調整反應試劑的量，製作氧化石墨烯。
- ④ 上述製成的氧化石墨烯用NaBH₄還原後，與膠水以4:1方式進行混合，並以實驗一的方法進行電阻值測試。

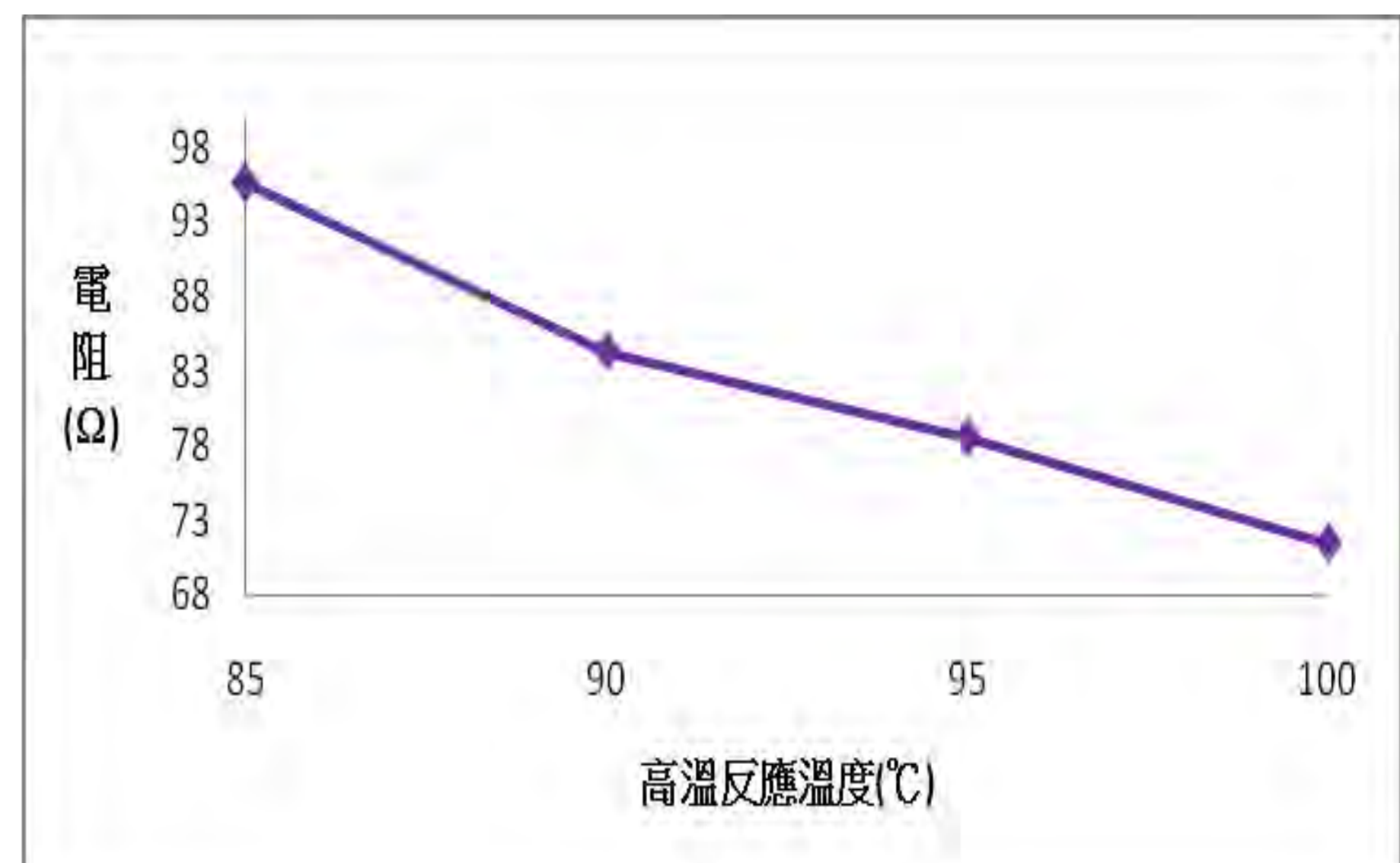
2. 實驗結果：



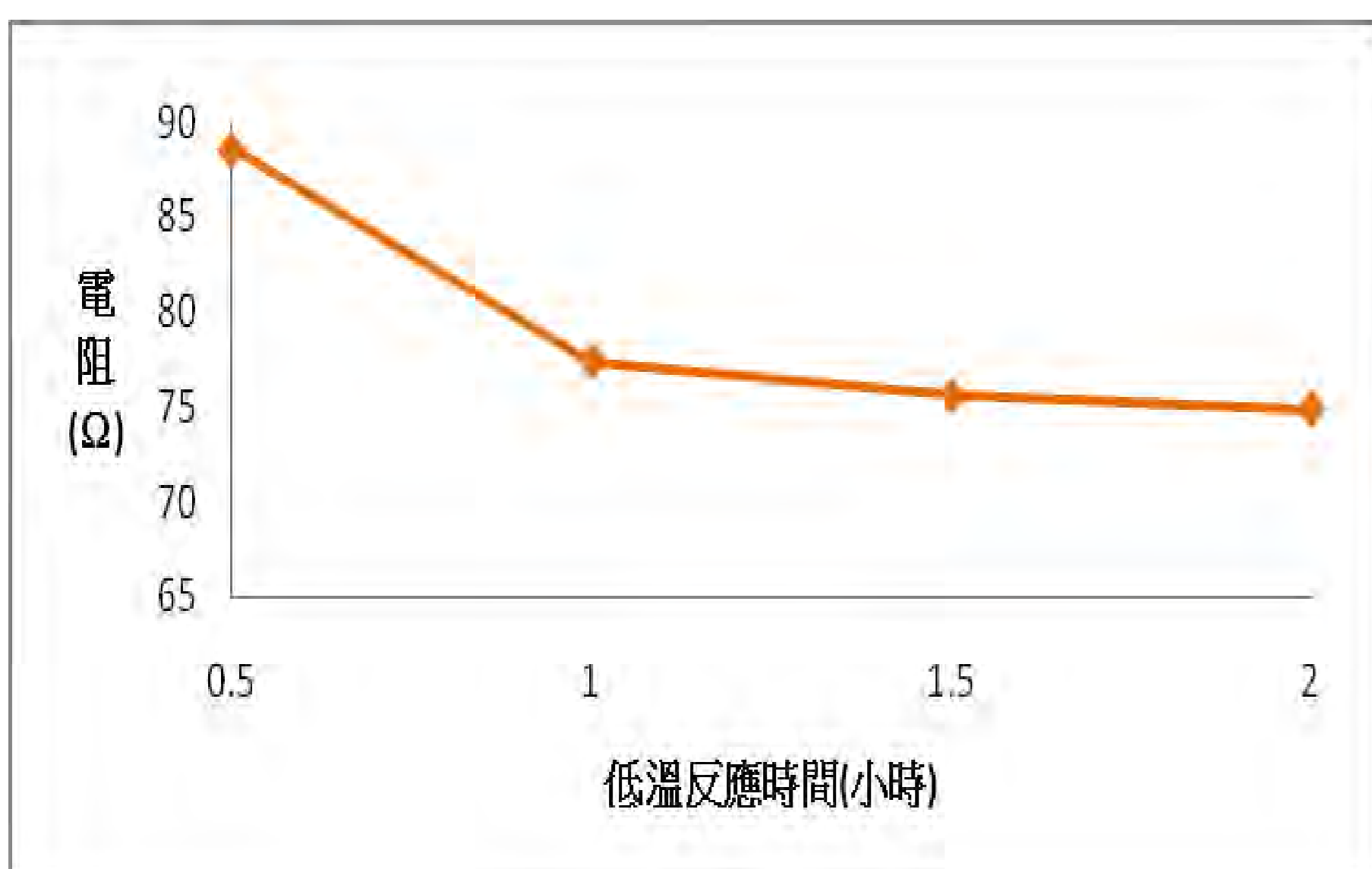
圖十三 氧化過程冰浴條件下在不同溫度時製備石墨烯的電阻值



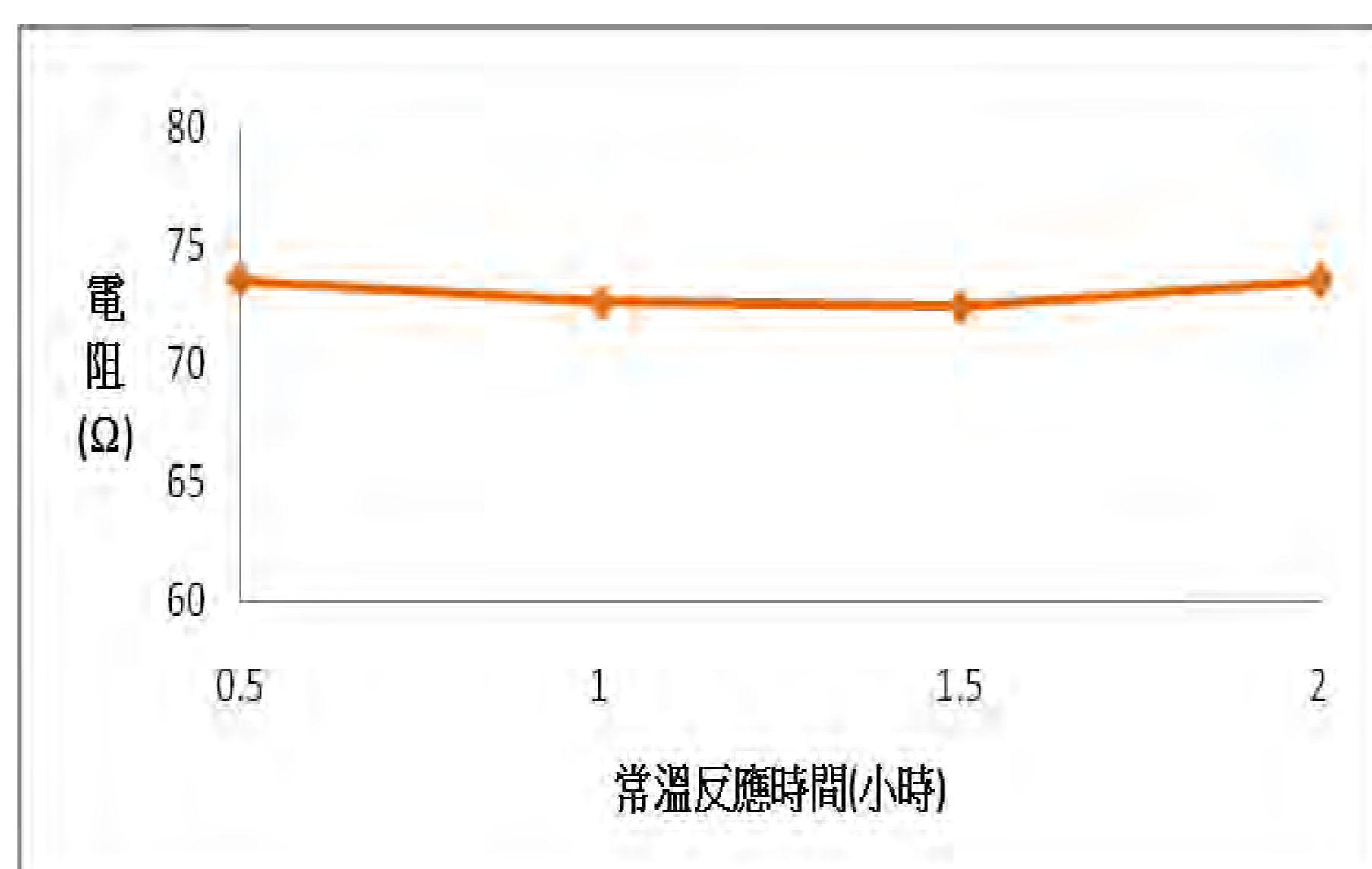
圖十四 氧化過程恆溫水浴條件下在不同溫度時製備石墨烯的電阻值



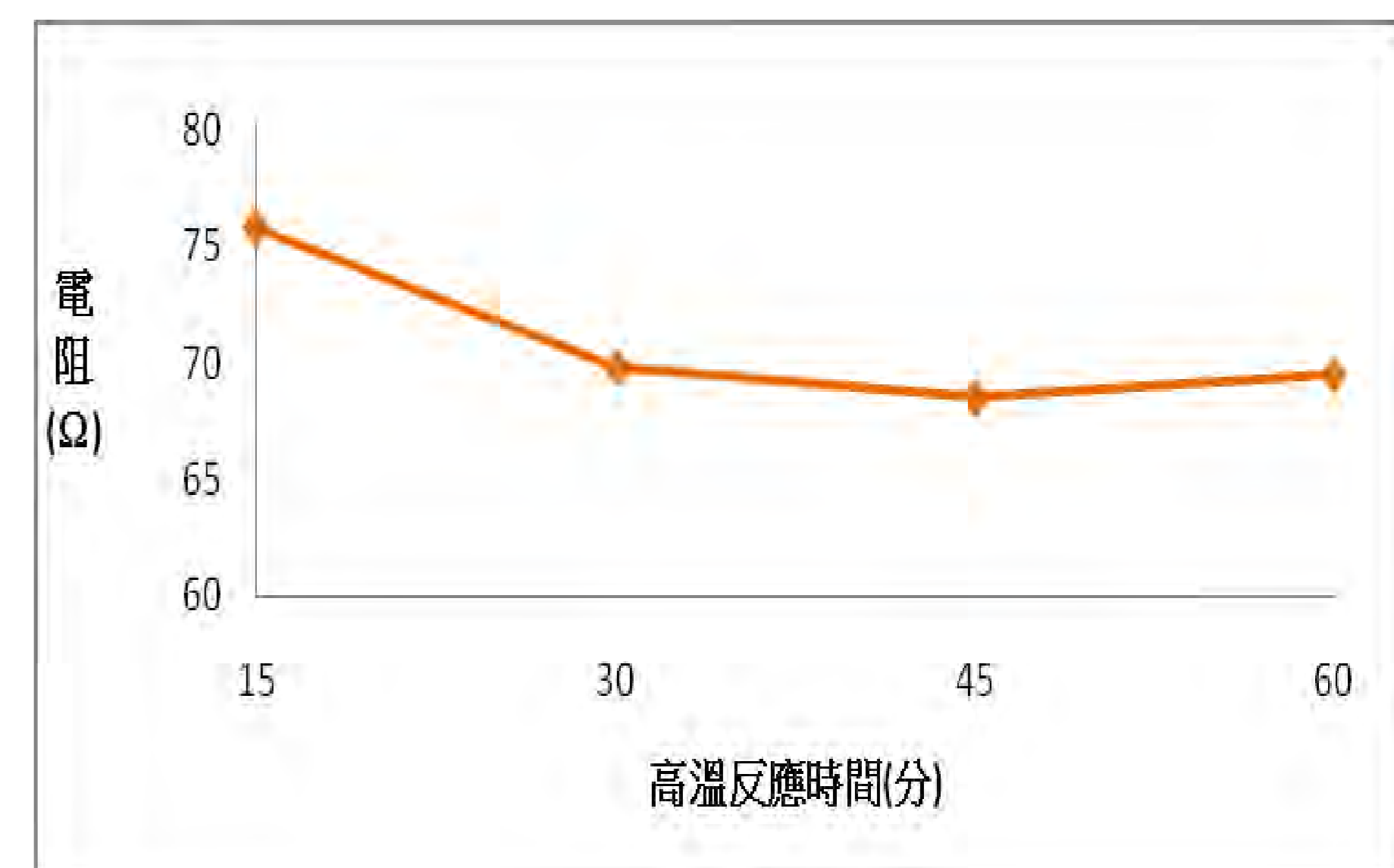
圖十五 氧化過程高溫加熱條件下在不同溫度時製備石墨烯的電阻值



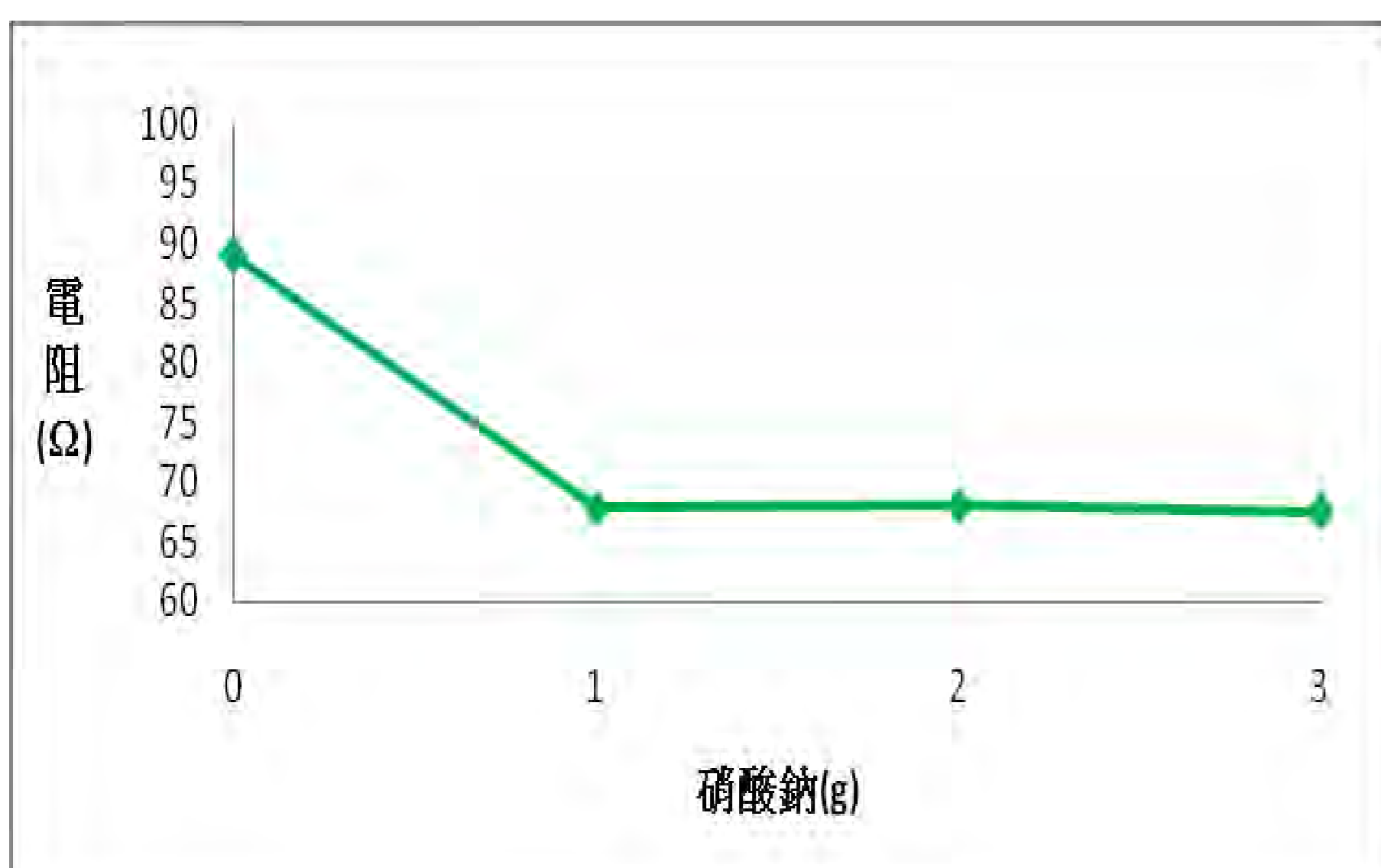
圖十六 冰浴條件下在不同反應時間製備石墨烯的電阻值



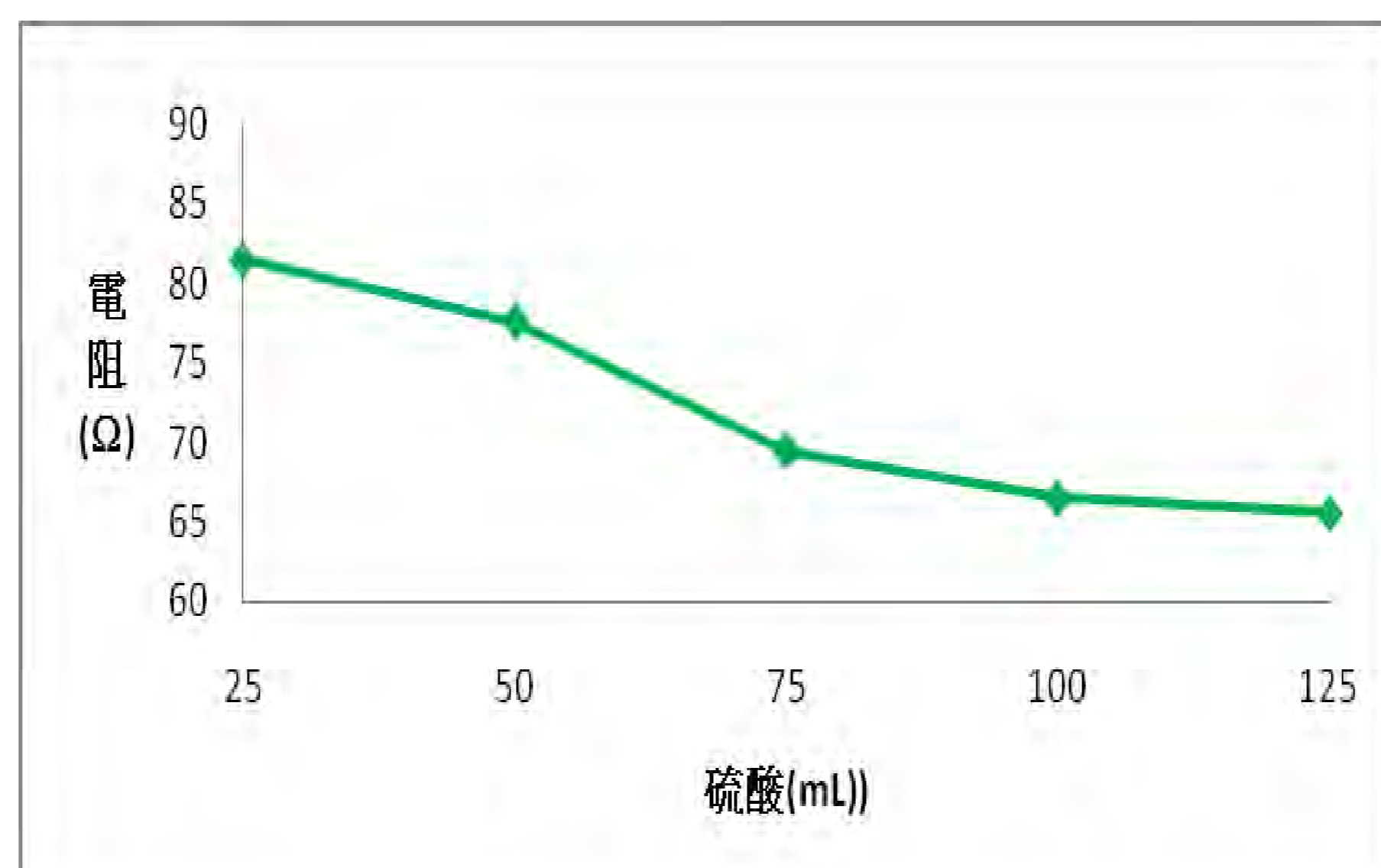
圖十七 恆溫水浴條件下在不同反應時間製備石墨烯的電阻值



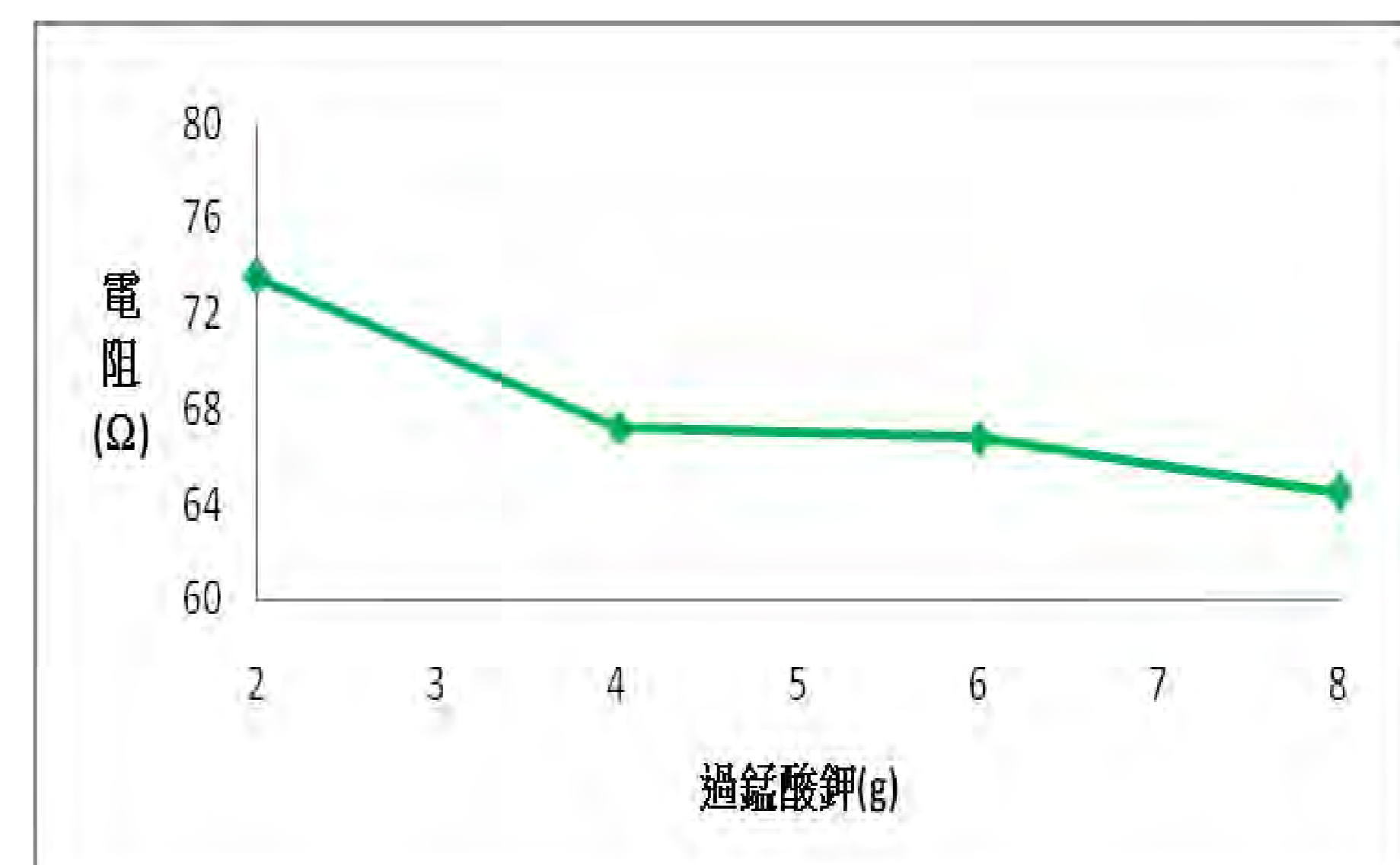
圖十八 高溫水浴條件下在不同反應時間製備石墨烯的電阻值



圖十九 不同重量的過錳酸鉀製備石墨烯的電阻值



圖二十 不同體積的硫酸製備石墨烯的電阻值



圖二十一 不同重量的過錳酸鉀製備石墨烯的電阻值

3. 實驗討論：

- ① 本實驗發現，反應溫度及反應時間均會影響製備出的石墨烯其導電效果，其中冰浴的溫度及時間造成的影響較明顯，而高溫的情況下溫度越高，效果越好。
- ② 硝酸鈉含量較不影響到製備石墨烯的效果，而硫酸及過錳酸鉀則需要適量才能有較佳的效果。
- ③ 氧化劑的含量、氧化的溫度及時間都會影響石墨烯的分離效果。

實驗四 氧化石墨烯還原

(一) 利用不同還原劑進行氧化石墨烯還原

1. 實驗步驟：

- ① 利用維生素C、葡萄糖、硼氫化鈉還原氧化石墨烯。
- ② 上述製成的石墨烯與膠水混合，以實驗一的方法測試電阻值。

3. 實驗討論：

- ① 在還原氧化石墨烯方面，以**硼氫化鈉法的效果最佳**，維生素C還原法效果也不錯，但製作時間則需要較長。
- ② 依較環保的方法而言，可以利用維生素C還原法，也有相當好的效果。但為了有效製作石墨烯奈米片，本實驗仍然使用硼氫化鈉為還原試劑。

(二) 石墨烯及氧化石墨烯其表面官能基的含量比

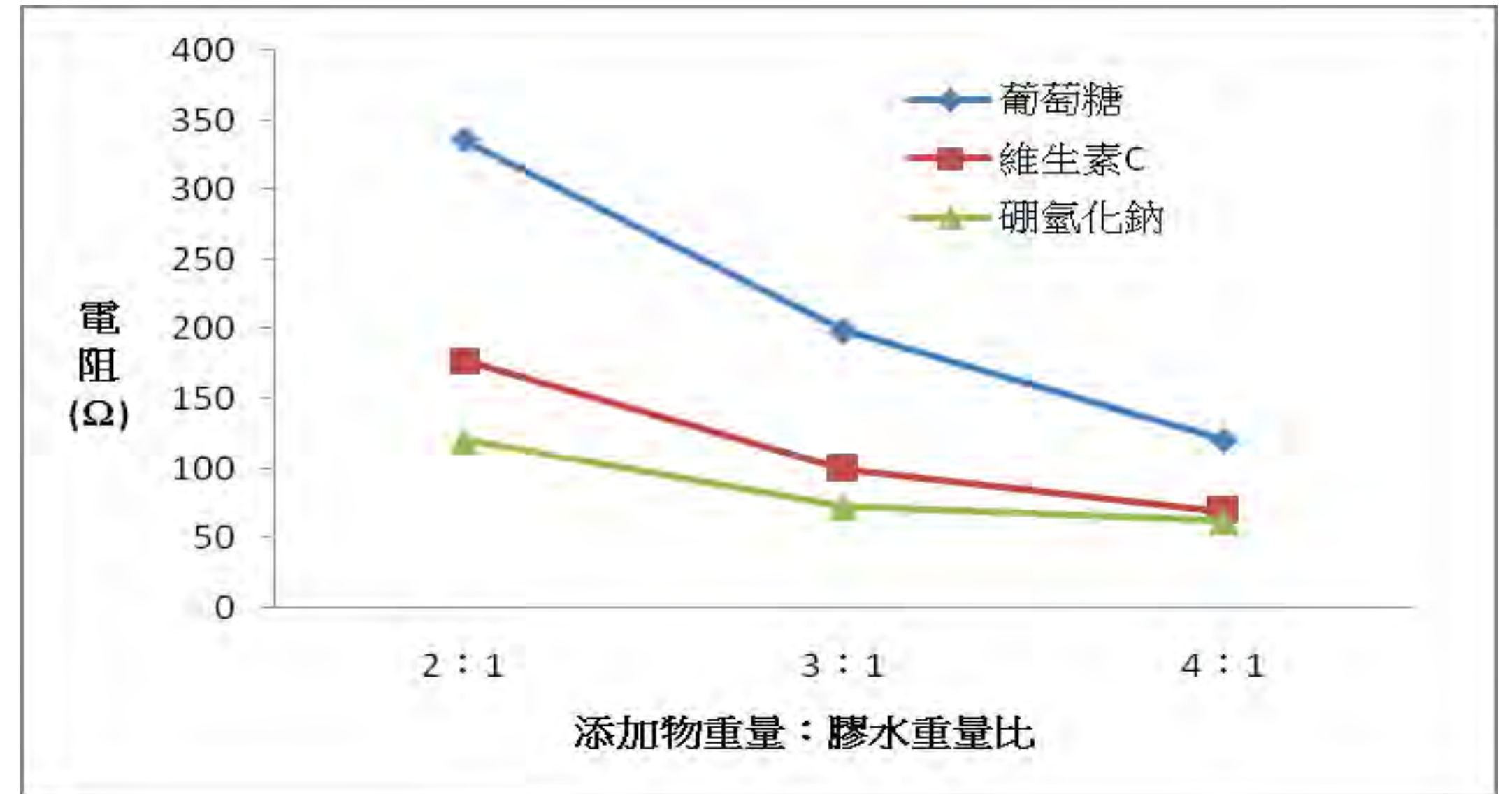
1. 實驗步驟：

- ① 取氧化石墨烯，並使用硼氫化鈉為還原劑，還原得石墨烯後與分別加入 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH 溶液中，並於常溫中攪拌混合24小時。
- ② 離心後加入100mL的0.1M HCl，並用0.1M NaOH滴定至當量點。

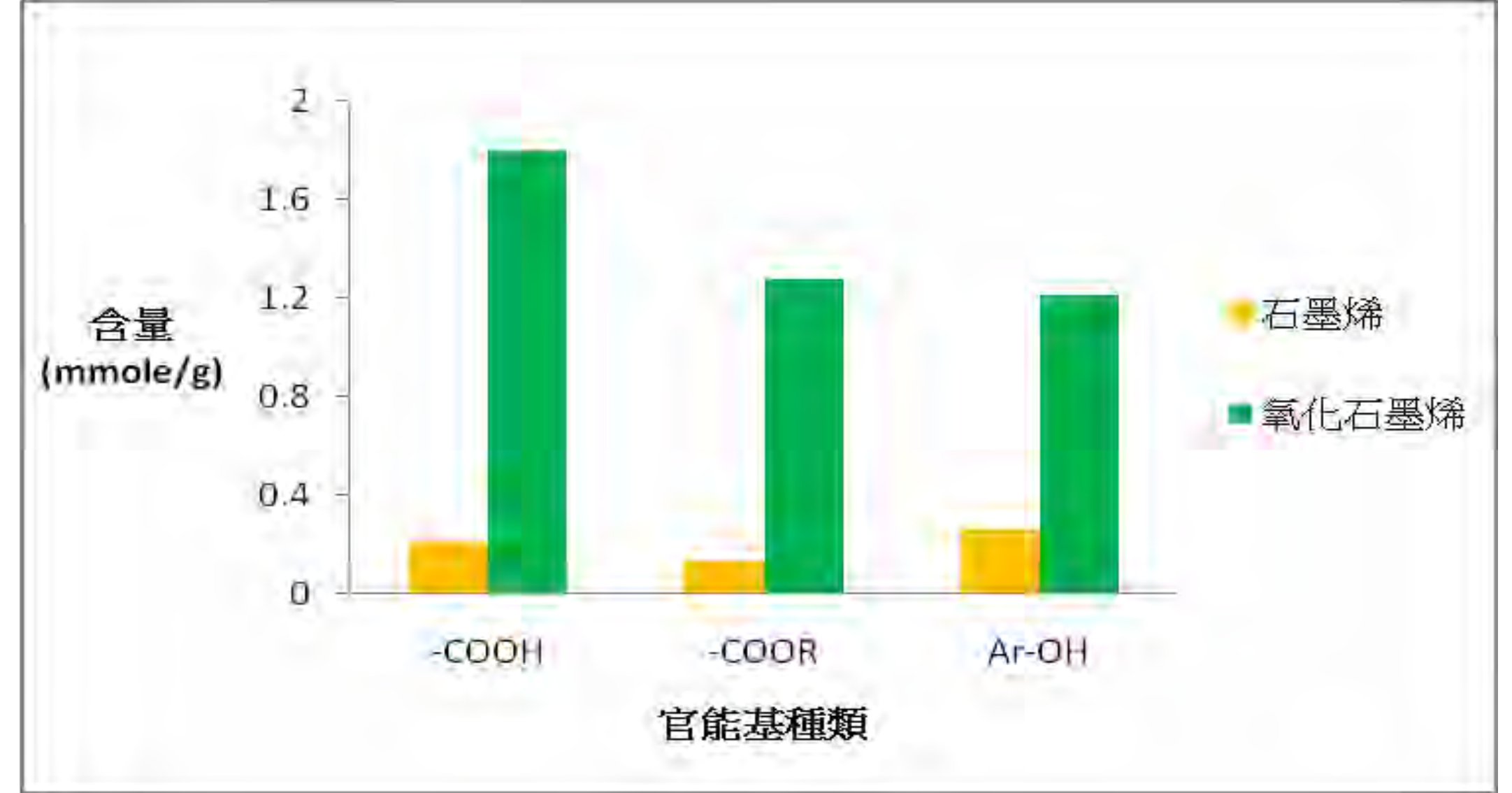
3. 實驗討論：

- ① 反應過程中， NaHCO_3 可中和氧化石墨烯表面的羧基， Na_2CO_3 可中和氧化石墨烯表面的羧基和內酯基， NaOH 可中和氧化石墨烯表面的羧基、內酯基和酚基。
- ② 根據結果顯示，在羧基、內酯基、酚基的含量大小均為氧化石墨烯>石墨烯，且在氧化石墨烯後有大量含氧官能基分佈，在還原後也有良好的還原效果。

2. 實驗結果：



圖二十二 不同的還原氧化石墨烯方法在不同添加下的導電情形



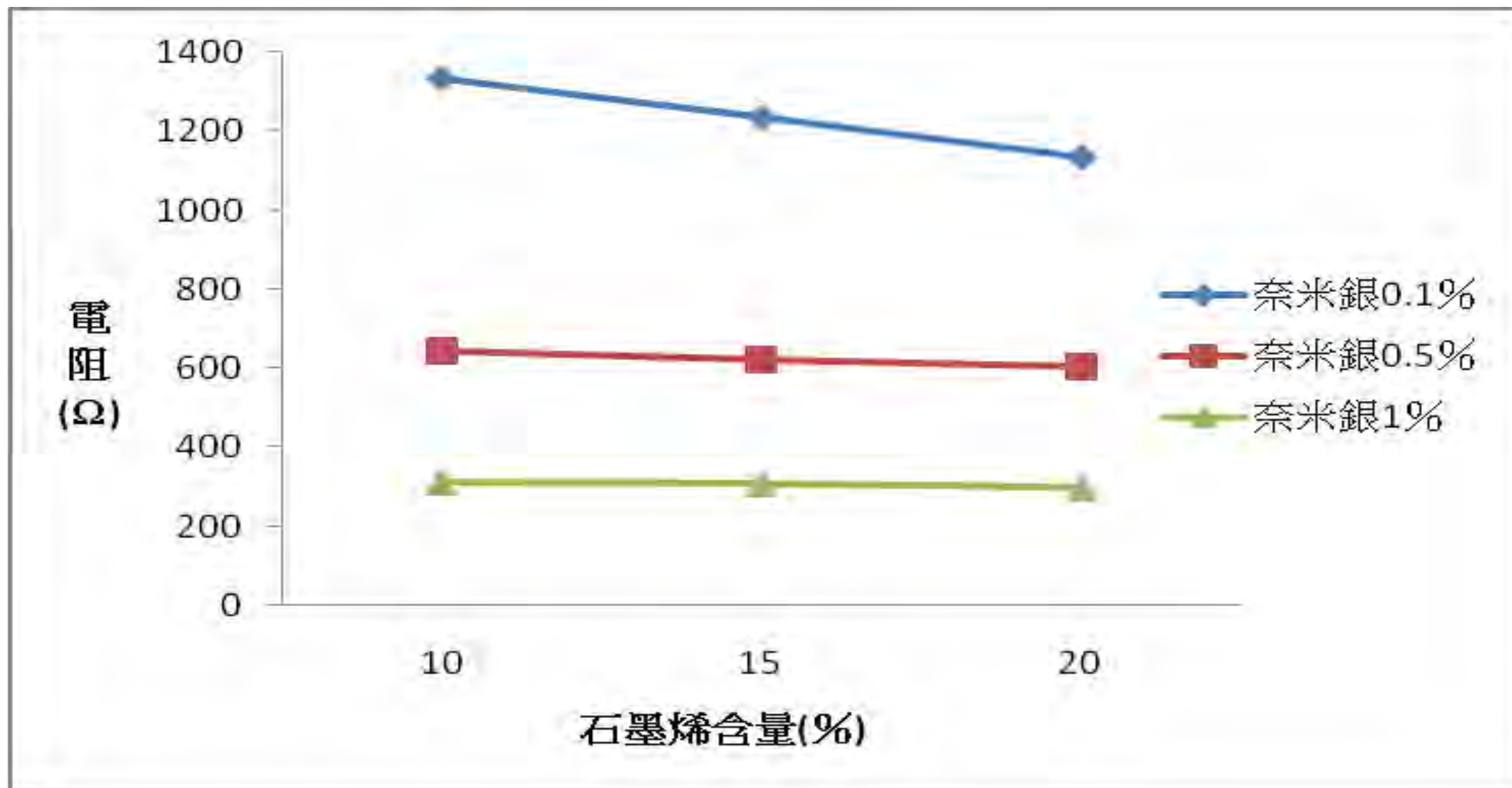
圖二十三 石墨烯及氧化石墨烯其羧基、內酯基、酚基的含量比

實驗五 複合奈米銀與石墨烯

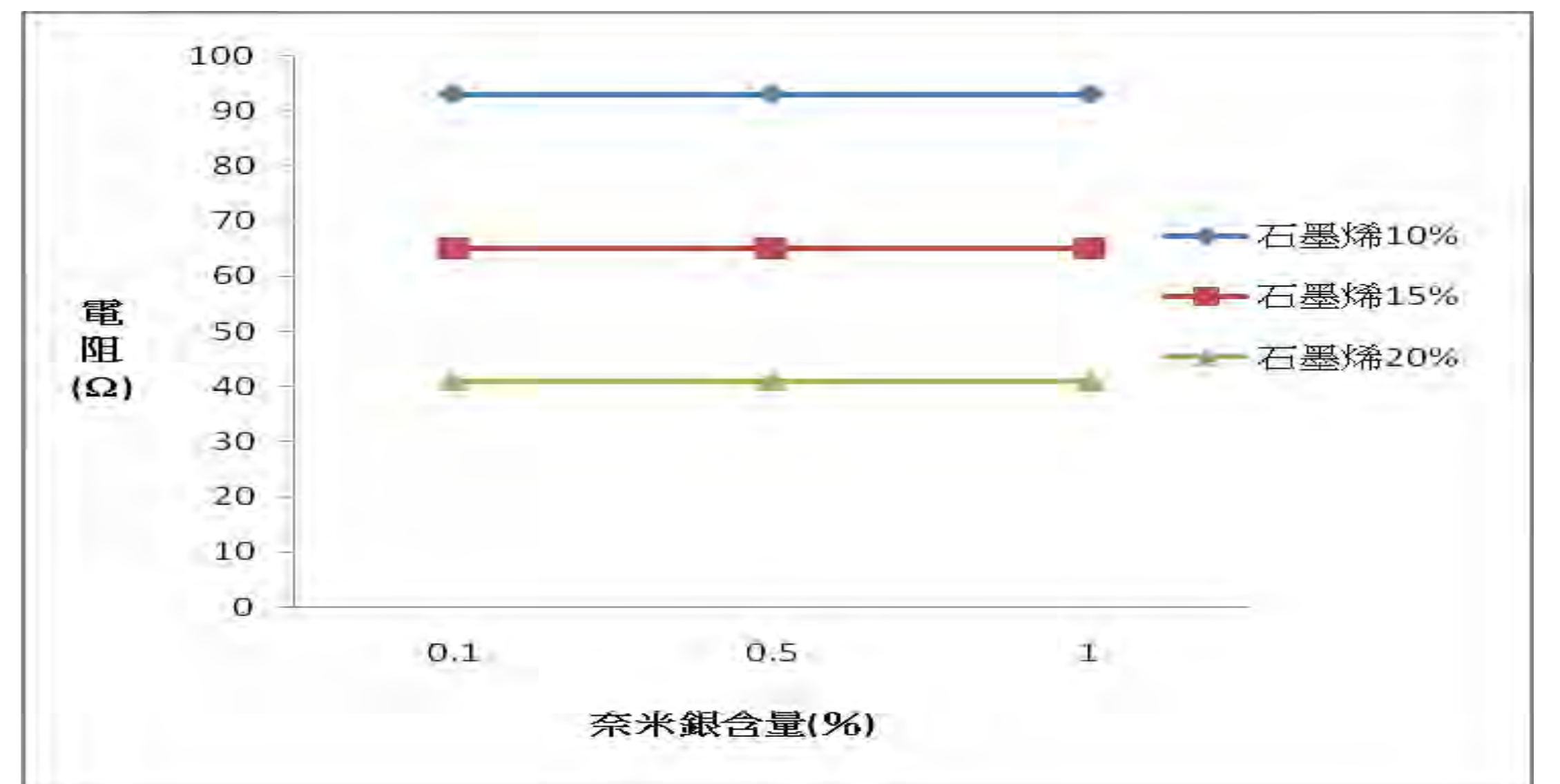
1. 實驗步驟：

- ① 混合不同比列的石墨烯與奈米銀，進行電阻的測定及透光度測定。

2. 實驗結果：



圖二十四 不同石墨烯與奈米銀含量下其電阻值情形



圖二十五 不同石墨烯與奈米銀含量下其透光度的情形

3. 實驗討論：

- ① 我們利用奈米銀來製作，並用乙醇當溶劑，將奈米銀與石墨烯依不同比例複合。其中在石墨烯含量越高的情況下，其**透明度越差，但導電度較佳**一些，因為我們以透明度最佳的情況(>90%)進行添加，因此石墨烯我們選用**10%**為主。
- ② 在奈米銀含量部分，含量越多，其導電效果越明顯，但在成本考量及金屬對光的遮蔽效應下，我們以微量添加，當奈米銀在**1%**時，即有良好的導電情形。

實驗六 複合不同的添加物，並進行彎曲測試

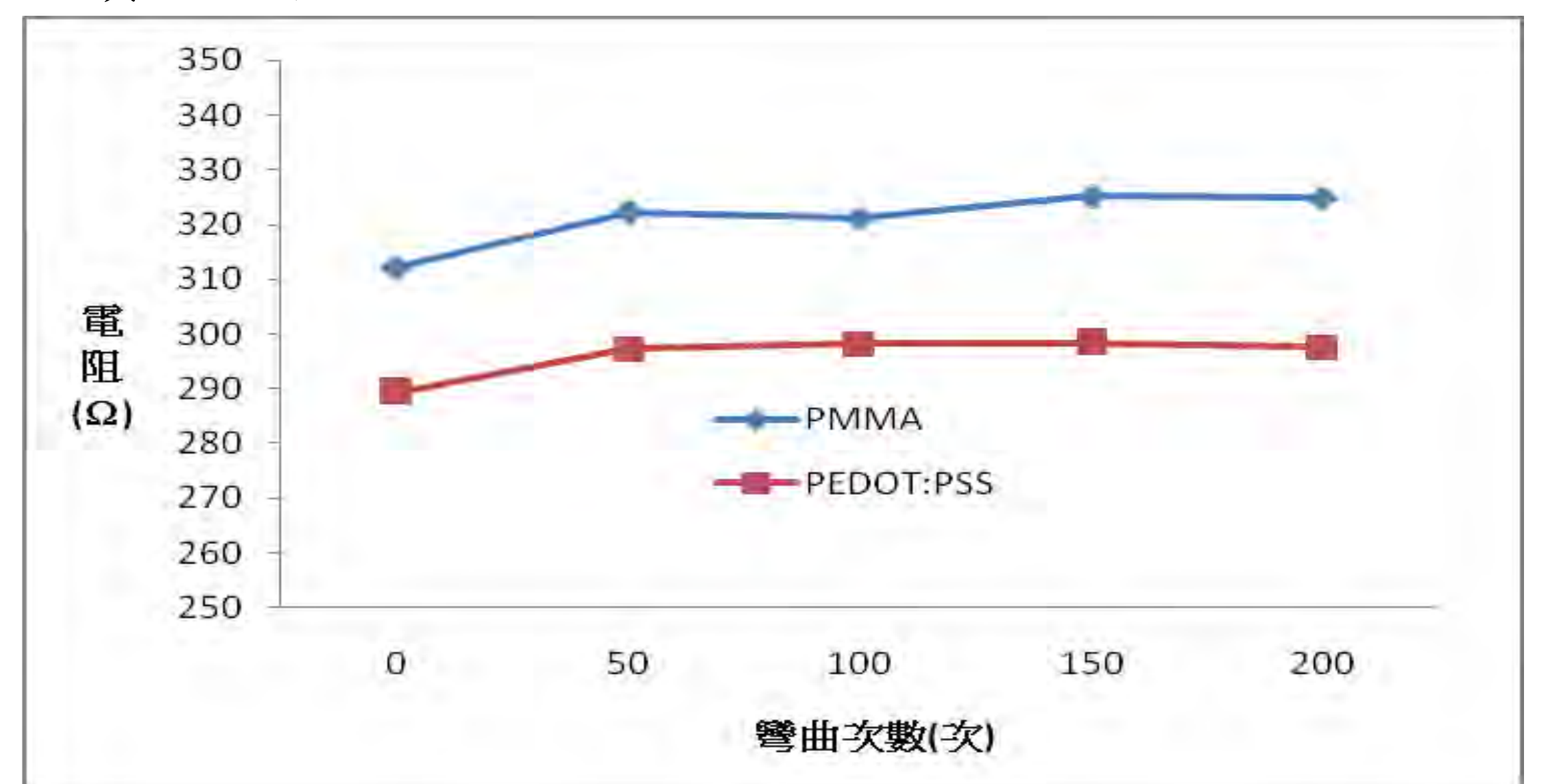
1. 實驗步驟：測試不同的溶劑添加物在彎曲處理後的電阻值

- ① 依實驗五步驟分別添加PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)與聚二氧乙基噻吩:聚苯乙烯磺酸複合物(PEDOT:PSS)於1%奈米銀及10%石墨烯進行複合。
- ② 進行彎曲次數測試後，再針對電阻值進行測試。

3. 實驗討論：

- ① 為了製作可撓式的透明導電材料，先以兩種透光度最佳的材質來進行多次彎曲，並偵測其導電情形。
- ② 短時間的處理過程中，導電效果仍沒有大幅變化，代表此材質可作為可撓式的透明導電材料發展的依據，未來希望在製作成品後經長時間的處理上，仍然可以達到一樣好的導電效果。

2. 實驗結果：



圖二十六 不同彎曲次數其電阻值的變化情形

伍、結論

- 一. 本研究先依照市售的導電膠建立偵測導電效果的方式為基準下，進行相關的導電測試。
- 二. 石墨烯的**分佈效果會直接影響導電的情形**，石墨烯的含量越多，導電效果越好，其原因可能是因為在同重量下，石墨烯分散較為均勻，所以接觸點較多，容易導電。
- 三. 製作石墨烯方法上，我們找尋最佳製備條件，發現**氧化-還原石墨烯法**在導電上及產量上都有較佳情形。
- 四. 依環保考量可以用維生素C做為還原石墨烯的方法。
- 五. 為了有效製作透明導電薄膜，以PMMA來作為初步材料，**在石墨烯10%、奈米銀1%下，有>90%透明度及良好的導電效果。**
- 六. 透過**PMMA及PEDOT:PSS**這兩種透光度好的材料來製作可撓式的裝置，製作完成後，經過200次的彎曲，仍有相當好的導電情形，未來可以針對這部分做更深入的研究及探討。

陸、參考資料

- 一. 江書賢，新型透明導電薄膜LFTO，泛科學科技新聞<http://pansci.tw/archives/55530>，2014年01月10日。
- 二. 傅兆章，透明導電膜<http://www2.nkfust.edu.tw/~johnfu/mold%20teaching%20materials/7%20transparent%20film.pdf>。
- 三. 郭倩丞、李正中，透明導電薄膜特性及光電元件應用，智庫文章引述http://www.dahyoung.com/thinktank_article.php?id=24。
- 四. 『銀』在起跑『線』~探討提升第二代自製可撓式染料敏化太陽電池效能之研究。中華民國第54屆中小學科學展覽會作品說明書。
- 五. 粉墨登場-自製導電墨水的研究中華民國第58屆中小學科學展覽會作品說明書。