

## 高性能石墨烯透明柔性加热器

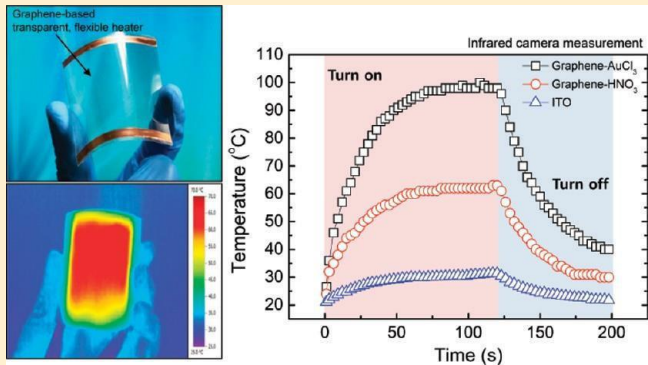
b 支持信息

**摘要：**我们演示了基于大规模石墨烯薄膜合成的高性能，柔性，透明加热器，通过在铜箔上进行化学气相沉积来定尺寸。经过多次转移和化学掺杂后，石墨烯薄膜的薄层电阻低至约  $43 \text{ Ohm} / \text{sq}$ ，光学透射率约为  $89\%$ ，非常适合作为低压透明加热器。随时间变化的温度曲线和热量分布分析表明，石墨烯基加热器的性能优于常规的基于锡锡氧化物的透明加热器。另外，我们确认

高达  $\sim 4\%$  的机械应变基本上没有影响加热器性能。因此，基于石墨烯的柔性透明加热器有望在多种应用中找到用途。

应用，包括汽车除雾/除冰系统和可加热的智能窗户。

**关键词：**石墨烯，透明，柔性，加热器，化学气相沉积，逐层掺杂



**G** 禁已引起了极大的关注  
电气，在过本，的几年中，和化学，电，声，性能，各种

已努力将这些引人入胜的特性用于宏观应用，例如可以代替氧化铟锡 (ITO) 的透明导电膜。<sup>7-10</sup> 石墨烯生长技术的最新进展已实现了卷对卷合成的高质量对角线宽达 30 英寸<sup>11</sup> 的石墨烯薄膜，该领域有望很快实现用于显示器，太阳能电池和透明加热器等宏观应用的石墨烯导电薄膜的工业化生产。

透明加热器对于清除汽车窗户，镜子和显示器以及在极端环境条件下确保电子设备的快速响应非常有用。ITO 膜已被广泛用作透明加热器，但它不仅显示出较慢的热响应，而且需要依赖稀有铟源的复杂制造工艺，从而导致更高的生产成本。<sup>12,13</sup> 努力用新型透明导电膜（例如单壁碳纳米管 (SWNT) 片）代替 ITO 膜，

Yoon 等人<sup>14</sup> 虽然透明的 SWNT 薄膜显示出快速的热敏性响应性强，并且具有比 ITO 薄膜更好的加热性能，其分散过程需要强酸处理和表面活性剂，这限制了基于 SWNT 的导电性

进行 电影。此外，移除半  
传导单壁碳纳米管阻碍了其光学性能的增强  $\sim 180 \text{ 欧姆}$  /  
给定薄层电阻 ( $R_s$ ) 下的透射率 ( $T_r$ )

( $T_r = 90\%$  时的平方)<sup>15</sup> 因此，我们建议使用通过化学气相沉积 (CVD) 合成的大规模石墨烯薄膜透明加热器的方法。石墨烯具有优异的光电性能，优于预

以前使用的透明导电材料 ( $T_{rs} = 89\%$  时  $R_s = \sim 43 \text{ Ohm} / \text{sq}$ )。<sup>16</sup> 石墨烯薄膜出色的导热性<sup>17-20</sup> 为石墨烯薄膜的制造提供了另一个优势。

透明加热器；它迅速将热量传递给环境。这导致更快的加热速率和更均匀的温度分布。另外，石墨烯的柔韧性还允许将其容易地应用于弯曲的窗户表面或可弯曲的屏幕，因为可以将其制备为与聚合物基底结合的可附着的膜结构。

用于大规模生产高质量的石墨烯薄膜对于加热器应用，使用 CVD 系统，可以在铜箔卷上合成单层石墨烯薄膜。图 1 显示了具有逐层掺杂的透明柔性石墨烯薄膜的制造过程示意图

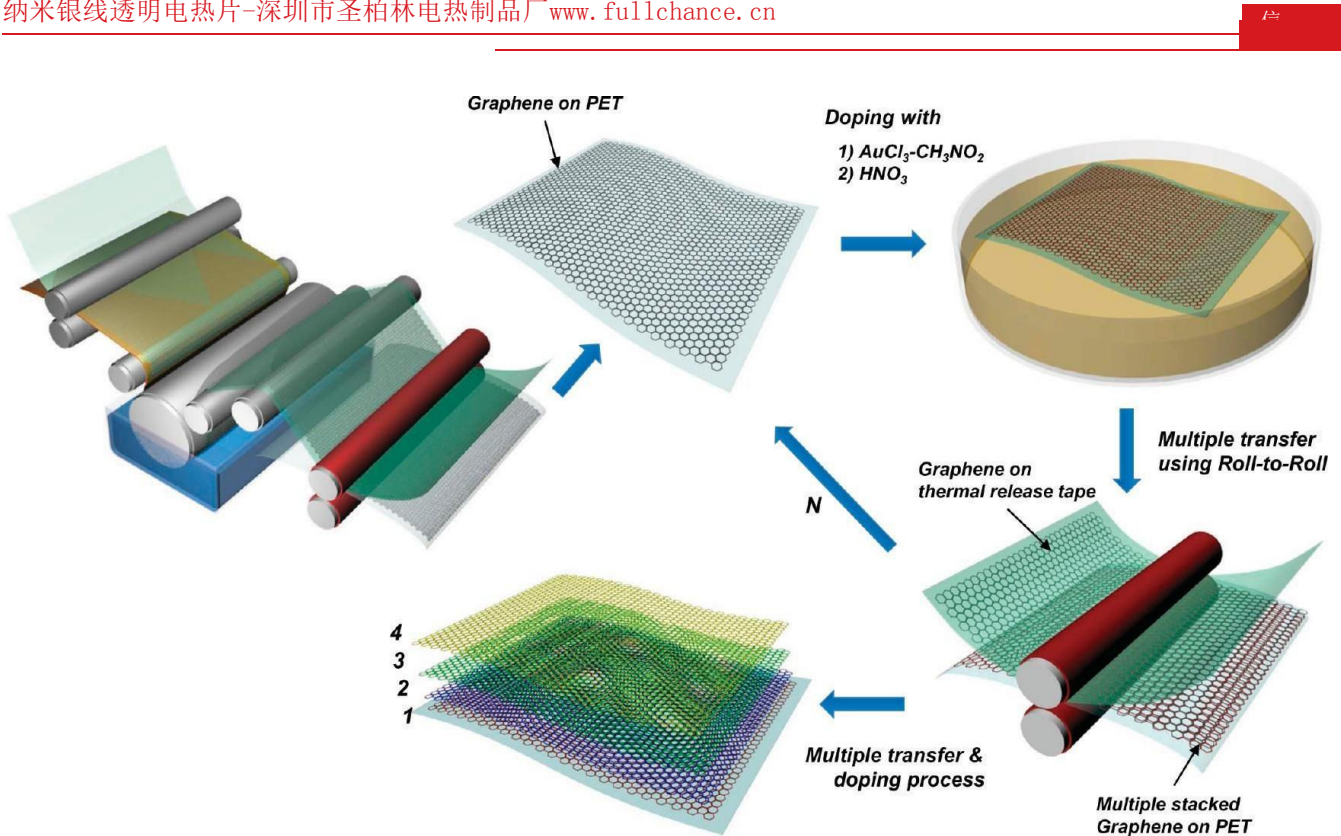


图 1. 用逐层掺杂方法制备透明柔性石墨烯薄膜的制造程序示意图。在转移每一层后，将层间掺杂的石墨烯薄膜暴露于两种湿化学 p 型掺杂剂，例如  $AuCl_3-CH_3NO_2$  和  $HNO_3$ ，薄电阻低至约 43 欧姆/平方，透光率约 89%。

方法。将一卷铜箔插入石英管中，并在 20 mTorr 的  $H_2$  以 2 sccm 的流速加热至 1000°C。在不改变流速或压力的情况下退火 30 分钟后， $CH_4$  和  $H_2$  的气体混合物以 400 mTorr 的流速分别以 28 和 2 sccm 的流速流动 30 分钟。最后，在 400 mTorr 的压力下，使用  $H_2$  和 He 的混合流将样品快速冷却至室温。生长后，如先前论文所述，通过卷对卷工艺将在 Cu 箔上生长的石墨烯膜转移到目标衬底上。<sup>11</sup> 卷对卷转移分为三个步骤：如图 1 所示。首先，将热剥离带 (Nitto Denko Co.) 粘贴到 Cu 箔上的石墨烯膜上。在充满铜蚀刻剂的浴中蚀刻铜箔之后，然后用去离子水冲洗石墨烯膜以去除残留的蚀刻剂。将聚合物支撑体上的石墨烯膜与目标衬底一起插入辊之间，并暴露于温和的热量 (140°C) 下，导致石墨烯膜从聚合物支撑体转移至目标衬底。为了提高具有高透光率的石墨烯薄膜的电气质量，我们进行了多次堆叠工艺和湿法化学掺杂工艺。我们在石墨烯薄膜上使用了氯化金 (III) - 硝基甲烷 ( $AuCl_3-CH_3NO_2$ , 0.025 M) 和硝酸 ( $HNO_3$ , 16 M) 来比较处理后其加热性能的差异。首先，将聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基材上的石墨烯膜浸入掺杂剂溶液中 5 分钟。在掺杂过程之后，将石墨烯膜与另一石墨烯膜放置在热释放带上并暴露于热，从而制造出多个堆叠的石墨烯膜。如 Bae 及其同事所证明的，通过在同一基板上重复这些步骤，可以通过卷对卷工艺制备夹层掺杂的石墨烯薄膜。<sup>11</sup> 补充图S1

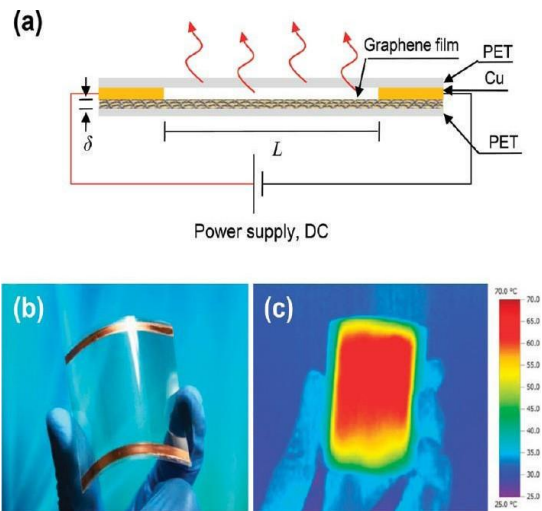


图 2. (a) 透明，柔性石墨烯加热器与塑料基板和 Cu 电极相结合的示意性结构。(b) 组装的石墨烯基加热器的光学图像显示出其出色的柔性。(c) 在弯曲条件下施加输入电压时，组装的石墨烯基加热器的红外图。

(支持信息) 显示了石墨烯薄膜的电学和光学特性，这些特性是随 (a)  $AuCl_3-CH_3NO_2$  和 (b)  $HNO_3$  逐层掺杂而变化的。对于每次附加传输， $\lambda = 550 \text{ nm}$  处的光透射率通常会降低 2.3%<sup>21</sup>。最后，我们制作了一张带有电阻低至  $\sim 43 \text{ Ohm} / \text{sq}$ ，透射率约为  $\sim 89\%$

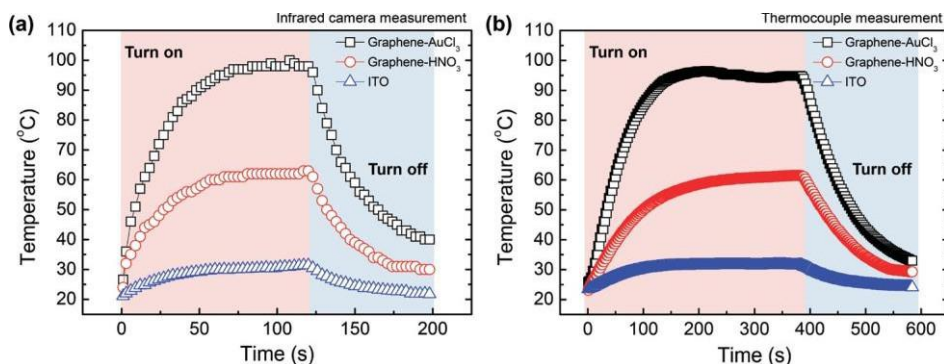


图 3. 具有两种不同掺杂剂的基于石墨烯的加热器和基于 ITO 的加热器的温度曲线，通过 (a) 红外扫描仪 (Testo 881) 和 (b) 热电偶 (K 型) 测量。

具有四层石墨烯薄膜和 AuCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 掺杂 (请参见支持信息中的补充图 S1a)。

图 2a 示出了基于石墨烯的加热器的示意性结构。石墨烯薄膜位于 PET 基板内。“封闭”结构减少了热损失，因为顶部 PET 被描述为包含石墨烯薄膜产生的热量的隔热层。<sup>14</sup> 铜层用于增强与石墨烯在边缘的接触。输入电压被提供给以距离 L 隔开的 Cu 电极之间的石墨烯基加热器。石墨烯膜加热器的功耗可以通过基本的电气公式来计算。控制石墨烯加热器工作的总功耗 P 和电阻 R 的方程可写为

$$P \propto I^2 R \tag{1}$$

$$R \propto F \frac{L}{A} \propto F \frac{L}{\delta w} \tag{2}$$

其中，I 是通过石墨烯加热器的电流，F 是电阻率，A 是石墨烯加热器的面积，由厚度  $\delta$  和宽度 W 组成。我们假设单层的厚度为 0.334 nm，与<sup>7,11</sup> 石墨烯薄膜的电阻率由  $F = G (V / I)$  给出，其中 V 为电压，几何因子 G 为  $G = 4.5324 \delta$ 。<sup>22</sup> 由四点探针法，我们测量了电阻 R，如支持信息图 S1a, b 所示。输入电压可提供高达 12 V 的电压。我们基于理论和实验数据计算了掺杂有 AuCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (3.24 W) 或 HNO<sub>3</sub> (1.42 W) 和 ITO 膜 (0.58 W) 的石墨烯的功耗值 (补充表 1 在支持信息中)。图 2b 显示了所制造的石墨烯基加热器的照片，该照片显示了出色的柔韧性。图 2c 是当石墨烯经历弯曲变形时由红外照相机拍摄的石墨烯加热器的图像。这种石墨烯基加热器在弯曲条件下表现出均匀的热性能，我们将在后面讨论。

图 3a, b 描绘了用不同掺杂剂处理过的两种类型的基于石墨烯的加热器和基于 ITO 的加热器随时间的温度。加热器的尺寸为 4 x 4 cm<sup>2</sup>。加热器的温度响应通过红外摄像机测量 (图 3a)。我们使用直流电源 (Agilent, 33250A) 向石墨烯加热器和 ITO 加热器施加 12 V 电压，该直流电源可以监视流过加热器的电流。我们收集了

每三秒钟加热器的温度响应。响应时间 (加热器从室温达到稳态温度所花费的时间) 与加热器的类型无关。响应时间可以归因于额外的热质量<sup>14</sup>，在这种情况下，它是覆盖薄膜加热器的 PET 层。PET 层覆盖了基于石墨烯的加热器和基于 ITO 的加热器，起到了抵御大气环境的隔热作用。在这些实验结果中，与掺杂 HNO<sub>3</sub> 的石墨烯加热器的 65°C 相比，掺杂 AuCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 的加热器在更高的稳态温度 (在 12 V 时高达 100°C) 下表现出更好的性能。该比较表明，石墨烯薄膜的电导率对于实现石墨烯加热器的更好性能很重要。为了比较石墨烯加热器的热性能和分布，我们制造了 ITO 加热器

薄层电阻约为 392 Ohm / sq，并具有吸收率为 95.6%。ITO 的最高温度加热器在稳定状态和 12 V 下为 31.4°C。我们还对石墨烯基温度分布进行了统计分析

如支持信息图 S2 所示，以及基于 ITO 的加热器。石墨烯加热器的温度分布比 ITO 加热器的温度分布更均匀。另外，我们测量了工作在 12 V 的 HNO<sub>3</sub> 掺杂的石墨烯加热器和 20 V 的 ITO 基加热器的功耗，分别为 1.42 和 1.56W。尽管两个不同加热器的功耗相似，但是基于石墨烯的加热器显示出更高的稳态温度和更好的加热性能。图 3b 显示了用热电偶测得的温度响应。尽管由于热传播缓慢，基于热电偶的测量显示出较慢的响应，但是热电偶测量和基于红外的测量之间几乎没有差异，这验证了从红外测量获得的数据。随时间变化的温度曲线和热分布分析表明，石墨烯基加热器的性能优于传统的透明 ITO 加热器。我们制作了另一个更大的设备来演示更大区域内的温度分布 (支持信息图 S4)。大型石墨烯的尺寸

加热器为 9 x 9 厘米<sup>2</sup>。总体温度响应为比薄型器件低，这是因为薄层电阻高于掺杂的石墨烯加热器，而且加热面积增加；器件在 30 V 电压下达到 55°C。但是，大型加热器中石墨烯上方的大部分区域显示出非常均匀的颜色分布，表明石墨烯薄膜上的温度分布均匀。表面温度可以

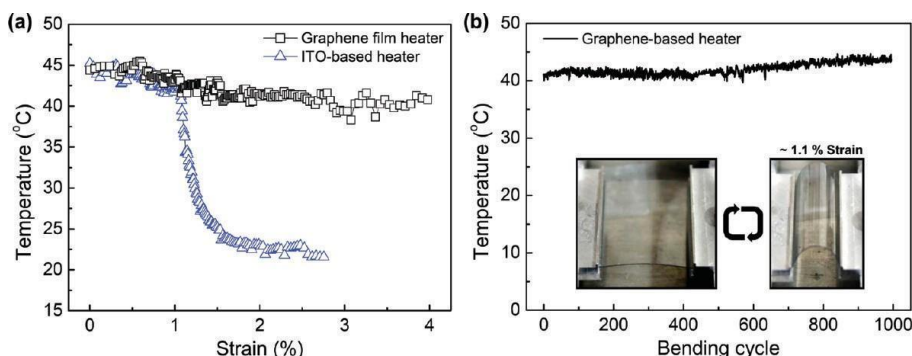


图 4. 石墨烯基加热器的机械特性，包括 (a) 与基于 ITO 的加热器相比，石墨烯基加热器的温度随弯曲应变的变化，以及 (b) 石墨烯的机械稳定性测试结果型加热器。将 188 μm 厚的 PET 基板上的四层石墨烯膜弯曲 1000 次，应变为 1.1%。

随着加热面积的增加而减小。然而，当可以通过使用化学掺杂和多次转印工艺改变薄层电阻来设定所需温度时，可以将石墨烯制成大型加热器。这些结果表明，基于石墨烯的加热器可以用作车辆或智能车窗系统的透明加热器。

了解石墨烯薄膜加热器的热性能在弯曲条件下，我们描述了在机械应变和弯曲循环下通过改变石墨烯基加热器和 ITO 基加热器的温度获得的实验结果。图 4a 展示了基于石墨烯的加热器和基于 ITO 的加热器的机电性能。将弯曲应变施加到转移到 PET (188 μm) 上的 ITO 的四层石墨烯薄膜上 (130 μm)。应变可通过以下公式计算<sup>23</sup>

$$\epsilon \approx \frac{\delta s \delta f}{2R_c} \sim \frac{(1) 2\epsilon(x) \epsilon^2}{\delta 1 p \epsilon - \gamma - \frac{\chi \chi}{\eta^2 p}} \quad \delta 3 p$$

低压加热器的理想选择。温度响应和热分布结果表明，石墨烯基加热器的性能优于常规 ITO 基透明加热器。尤其是，基于石墨烯的加热器在机械上稳定，不会出现大的弯曲变形，适用于汽车除雾/除冰系统和可加热的智能窗户。

■ 相关内容

[www.fullchance.cn](http://www.fullchance.cn)  
0755-27749405

其中  $\eta = \delta f / \delta s$ ,  $\chi = Y_f / Y_s$ ,  $RC$  为弯曲半径。Y 是杨氏模量。下标 s 和 f 表示基材 (PET) 和薄膜 (石墨烯)。通常, 对于厚度为  $130\mu\text{m}$  的 ITO 涂层 PET 样品, 大约 1.2% 的应变被认为是失效应变。<sup>24</sup> 与基于 ITO 的加热器不同, 在我们的实验中, 其容易在大约 1.1% 的应变下破裂, 石墨烯基加热器的抵抗力高达 4%。<sup>7</sup> 石墨烯基加热器的温度变化了 9%, 观察到高达 ~4% 的应变范围 (对应于弯曲半径为 2.36 毫米)。除了实验中

对于石墨烯基加热器的机械稳定性, 我们进行了弯曲稳定性测试 (图 4b)。在施加输入电压期间, 弯曲试验重复了 1000 次。弯曲速率是每 20 s (0.05 Hz) 1 个循环。图 4b 中的下插图显示了弯曲设备的光学图像在约 1.1% 的应变下, 这是 ITO 涂层的阈值应变

宠物。在整个机械稳定性实验中, 仅检测到约  $1.02^\circ\text{C}$  的温度偏差小变化。因此, 石墨烯薄膜的优异机械性能可用于生产透明, 柔性的加热器。

总而言之, 我们开发了一种由石墨烯薄膜组成的柔性透明加热器。我们使用卷对卷方法制造了多个堆叠的石墨烯薄膜, 并使用两种湿化学掺杂剂  $\text{AuCl}_3\text{-CH}_3\text{NO}_2$  和  $\text{HNO}_3$  制备了层间掺杂石墨烯薄膜, 从而降低了薄层电阻