



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104374486 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 25

(21) 申请号 201410658276. 9

(22) 申请日 2014. 11. 13

(71) 申请人 中国科学院重庆绿色智能技术研究  
院

地址 400714 重庆市北碚区方正大道 266 号

(72) 发明人 褚金 杨俊 魏大鹏 宋雪芬  
李占成 史浩飞 杜春雷

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有  
限公司 11275

代理人 赵荣之

(51) Int. Cl.

G01K 7/16(2006. 01)

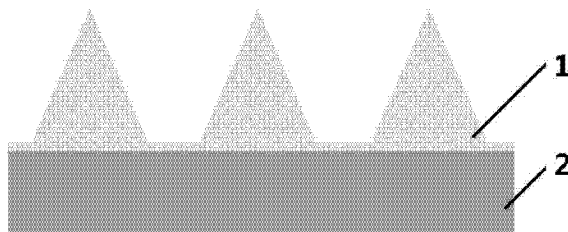
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器及其制备方法,该温度传感器包括聚合物和石墨烯纳米墙,聚合物复合在石墨烯纳米墙的下表面或嵌入在石墨烯纳米墙的上表面。其制备方法是将由管式 CVD 制备的石墨烯纳米墙用聚合物复形转移的方法转移后,形成石墨烯纳米墙/聚合物双层结构,然后用银浆刷涂等方法连接石墨烯纳米墙两端和银或其他金属导线作为电极,还可以旋涂上层聚合物,形成聚合物/石墨烯纳米墙/聚合物三层结构。本发明提供的石墨烯纳米墙/聚合物复合材料温度传感器具有结构简单、加工方便、灵敏度高、重量轻,柔性和生物兼容性好等优点,在仪器仪表、光电器件、柔性电子皮肤等领域有着非常好的应用前景。



1. 一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器,其特征在于:该温度传感器包括:聚合物和石墨烯纳米墙,聚合物复合在石墨烯纳米墙的下表面或嵌入在石墨烯纳米墙的上表面。

2. 根据权利要求1所述的一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器,其特征在于:所述聚合物复合在石墨烯纳米墙的下表面同时又嵌入在石墨烯纳米墙的上表面。

3. 一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的制备方法,其特征在于:该制备方法包括以下步骤:

S1:制备石墨烯纳米墙:在金属或柔性基底上采用管式CVD制备石墨烯纳米墙;

S2:转移石墨烯纳米墙:将制备的石墨烯纳米墙用聚合物转移,形成石墨烯纳米墙/聚合物双层结构;

S3:制作电极:将金属导线与石墨烯纳米墙两端连接作为电极。

4. 根据权利要求3所述的一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的制备方法,其特征在于:该制备方法还包括步骤S4:将上述所得的温度传感器与电源、仪表连接,逐渐改变温度进行传感特性的测试。

5. 根据权利要求3所述的一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的制备方法,其特征在于:所述S1采用铜箔作为基底。

6. 根据权利要求3所述的一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的制备方法,其特征在于:所述制作电极采用的方法包括热蒸镀、直流磁共溅射、丝网印刷、光刻。

7. 根据权利要求3所述的一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的制备方法,其特征在于:该制备方法中的S2包括以下步骤:

S21:将所得的石墨烯纳米墙置于腐蚀液中,将金属基底完全去除掉;

S22:用厚度为50um的聚合物从下方将石墨烯纳米墙捞起并结合;

S23:将所得的结构用去离子水、盐酸反复清洗;

S24:氮气吹干获得石墨烯纳米墙/聚合物两层结构温度传感器。

8. 根据权利要求3所述的一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的制备方法,其特征在于:该制备方法中的S2包括以下步骤:

S21:将所得的石墨烯纳米墙上旋涂一层厚度为50um的聚合物;

S22:固化聚合物,获得聚合物/石墨烯纳米墙/二维金属结构;

S23:将所得的结构用去离子水、盐酸反复清洗;

S24:氮气吹干获得石墨烯纳米墙/聚合物两层结构温度传感器。

9. 根据权利要求8所述的一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的制备方法,其特征在于:该制备方法中的S2还包括以下步骤:

S25:在石墨烯纳米墙上再旋涂一层厚度为50um的聚合物,形成聚合物/石墨烯纳米墙/聚合物三层结构的温度传感器。

10. 根据权利要求8所述的一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的制备方法,其特征在于:所述固化聚合物是根据聚合物种类采用热固化或紫外固化法来进行固化。

## 一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于传感器领域,涉及一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 温度传感器是指能感受温度并转换成可用输出信号的传感器。按照传感器材料及电子元件特性可分为热电阻式和热电偶式两类。热电阻温度传感器是利用导体或半导体的电阻值随温度变化而变化的原理进行测温的一种传感器温度计。热电阻温度传感器分为金属热电阻和半导体热敏电阻两大类。它会随温度的上升而改变电阻值,如果它随温度的上升而电阻值也跟着上升就称为正电阻系数,如果它随温度的上升而电阻值反而下降就称为负电阻系数。热电阻广泛用于测量  $-200 \sim +850^{\circ}\text{C}$  范围内的温度,少数情况下,低温可测至 1K,高温达  $1000^{\circ}\text{C}$ 。大部分电阻式温度传感器是以金属制作的,目前最常用的热电阻有铂热电阻和铜热电阻,其中以白金 (Pt) 制作的电阻式温度传感器,最为稳定:耐酸碱、不会变质、相当线性,最受工业界采用。但是这些传感器的灵敏度还有待提高,而且大都是非柔性且生物兼容性不好。例如 PT100 温度传感器是一种以 Pt 制作的电阻式温度传感器,属于正电阻系数,其电阻和温度变化的关系式如下: $R = R_0(1 + \alpha T)$ ,其中  $\alpha = 0.00392$ ,  $R_0$  为  $100\ \Omega$  (在  $0^{\circ}\text{C}$  的电阻值),  $T$  为摄氏温度。

[0003] 石墨烯作为一种二维的单原子层薄膜材料,是已知的世上最薄、最坚硬的纳米材料,因其电阻率极低,电子迁移的速度极快,并具有良好的透明度和导热性,被期待可用来发展更薄、导电速度更快的新一代电子元件。石墨烯纳米墙是由垂直于基底生长的微小石墨烯片层组成的网状结构,伸缩会引起非常明显的电阻变化,同时其高度开放的边界结构以及丰富的边缘位点,可以有效防止石墨烯片层间由于  $\pi - \pi$  键作用引起的团聚,片层的垂直有序排列也可以防止片层堆叠而引起的边缘相互掩盖,暴露更多的缺陷以提供更多的活性位点,在传感器领域可以发挥更大的优势。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器及其制备方法,该温度传感器具有结构简单、加工方便、灵敏度高、重量轻,柔性和生物兼容性好等优点。

[0005] 本发明的目的之一是提供一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器;本发明的目的之二是提供一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的制备方法。

[0006] 本发明的目的之一是通过以下技术方案来实现的:

[0007] 一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器,该温度传感器包括:聚合物和石墨烯纳米墙,聚合物复合在石墨烯纳米墙的下表面或嵌入在石墨烯纳米墙的上表面。

[0008] 进一步,所述聚合物复合在石墨烯纳米墙的下表面同时又嵌入在石墨烯纳米墙的上表面。

- [0009] 本发明的目的之二是通过以下技术方案来实现的：
- [0010] 一种基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的制备方法，该制备方法包括以下步骤：
- [0011] S1：制备石墨烯纳米墙：在金属或柔性基底上采用管式 CVD 制备石墨烯纳米墙；
- [0012] S2：转移石墨烯纳米墙：将制备的石墨烯纳米墙用聚合物转移，形成石墨烯纳米墙 / 聚合物双层结构；
- [0013] S3：制作电极：采用银浆刷涂法将银或其他金属导线与石墨烯纳米墙两端连接起来作为电极。
- [0014] 进一步，该制备方法还包括步骤 S4：将上述所得的温度传感器与电源、仪表连接，逐渐改变温度进行传感特性的测试。
- [0015] 进一步，该制备方法中的 S1 采用铜箔作为基底。
- [0016] 进一步，所述制作电极采用的方法包括热蒸镀、直流磁共溅射、丝网印刷、光刻。
- [0017] 进一步，该制备方法中的 S2 包括以下步骤：
- [0018] S21：将所得的石墨烯纳米墙置于腐蚀液中，将金属基底完全去除掉；
- [0019] S22：用厚度为 50um 的聚合物从下方将石墨烯纳米墙捞起并结合；
- [0020] S23：将所得的结构用去离子水、盐酸等反复清洗；
- [0021] S24：氮气吹干获得石墨烯纳米墙 / 聚合物两层结构温度传感器。
- [0022] 进一步，该制备方法中的 S2 包括以下步骤：
- [0023] S21：将所得的石墨烯纳米墙上旋涂一层厚度为 50um 的聚合物；
- [0024] S22：固化聚合物，获得聚合物 / 石墨烯纳米墙 / 二维铜结构；
- [0025] S23：将所得的结构用去离子水、盐酸等反复清洗；
- [0026] S24：氮气吹干获得石墨烯纳米墙 / 聚合物两层结构温度传感器。
- [0027] 进一步，该制备方法中的 S2 还包括以下步骤：S25：在石墨烯纳米墙上再旋涂一层厚度为 50um 的聚合物，形成聚合物 / 石墨烯纳米墙 / 聚合物三层结构的温度传感器。
- [0028] 进一步，所述固化聚合物是根据聚合物种类采用热固化或紫外固化法来进行固化。
- [0029] 本发明的有益效果在于：本发明提供的基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的灵敏度是 PT100 的 50 多倍，该传感器生物兼容性好，重量轻，柔性好，可随意折叠。该传感器结构简单，加工方便，温度传感器只有两层或三层结构，可通过石墨烯纳米墙制备转移后直接得到。

#### 附图说明

- [0030] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合附图对本发明作进一步的详细描述，其中：
- [0031] 图 1 为基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的结构及其工作原理图；
- [0032] 图 2 为一种图 1(a) 结构的温度传感器的温度传感特性；
- [0033] 其中，1 为石墨烯纳米墙，2 为聚合物，3 为金属电极。

#### 具体实施方式

[0034] 下面将结合附图,对本发明的优选实施例进行详细的描述。

[0035] 本发明提供了一种结构简单、灵敏度高的石墨烯纳米墙 / 聚合物复合材料温度传感器,该温度传感器包括:聚合物和石墨烯纳米墙;其组成结构只有两层或三层,如图 1 所示,分别为聚合物和复合其上或嵌入其中的石墨烯纳米墙组成的两层结构,或由上、下聚合物层以及中间的与电极连接的石墨烯纳米墙组成的三层结构。

[0036] 本发明还提供了一种石墨烯纳米墙 / 聚合物复合材料温度传感器的制作方法和工艺,将用管式 CVD 制备的石墨烯纳米墙用聚合物(例如 PDMS、PU、PET 等)复形转移的方法转移后,形成石墨烯纳米墙 / 聚合物双层结构,然后用银浆刷涂等方法连接石墨烯纳米墙两端和银或其他金属导线作为电极,最后旋涂上层聚合物(只针对三层结构),形成聚合物 / 石墨烯纳米墙 / 聚合物三层结构。

[0037] 所述制作工艺按照如下步骤:

[0038] (1) 制备石墨烯纳米墙:在金属或柔性基底上采用管式 CVD 制备石墨烯纳米墙;

[0039] (2) 转移石墨烯纳米墙:将制备的石墨烯纳米墙用聚合物转移,形成石墨烯纳米墙 / 聚合物双层结构;

[0040] (3) 制作电极:采用银浆刷涂法将银或其他金属导线与石墨烯纳米墙两端连接起来作为电极;

[0041] (4) 制备上层聚合物:采用旋涂法沉积上层聚合物,此步骤只针对三层结构;

[0042] (5) 固化聚合物层:根据聚合物种类采用热固化或紫外固化法固化聚合物层。

[0043] 本发明提供的基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器的灵敏度是 PT100 的 50 多倍,该传感器生物兼容性好,重量轻,柔性好,可随意折叠。该传感器结构简单,加工方便,温度传感器只有两层或三层结构,可通过石墨烯纳米墙制备转移后直接得到。

[0044] 实施例一:制作石墨烯纳米墙 / PDMS 复合材料温度传感器及其传感特性测试

[0045] 步骤 1:石墨烯纳米墙的制备

[0046] 先将基材铜箔置于丙酮、95vol% 乙醇、纯水中各超声清洗 2min,用氮气吹干,然后放置于管式 CVD 系统真空腔体中进行石墨烯纳米墙的制备,获得石墨烯纳米墙。

[0047] 步骤 2:基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器热电阻的制作

[0048] 将所得的石墨烯纳米墙置于硝酸铁腐蚀液中,将铜完全去除掉,然后用准备好的厚度为 50um 的 PDMS 从下方将石墨烯纳米墙捞起并结合,再将所得的结构用去离子水、盐酸等反复清洗,氮气吹干获得石墨烯纳米墙 / 聚合物 (PDMS) 两层结构温度传感器(如图 1(a) 所示)。

[0049] 步骤 3:制作电极

[0050] 采用银浆刷涂法将银或其他金属导线与石墨烯纳米墙两端连接起来作为电极(如图 1(d) 所示)。

[0051] 步骤 4:温度传感器的制作及传感性能的测试

[0052] 将上述所得的温度传感器与电源、仪表连接(如图 1(e) 所示),逐渐改变温度进行传感特性的测试。图 2 为图 1(a) 结构的一个温度传感器的在不同温度下测得的电流值以及相应的电阻变化率,其电阻变化率高达 45% 每摄氏度。

[0053] 实施例二:制作 PDMS / 石墨烯纳米墙复合材料温度传感器及其传感特性测试

[0054] 步骤 1:石墨烯纳米墙的制备

[0055] 先将基材铜箔置于丙酮、95vol%乙醇、纯水中各超声清洗 2min,用氮气吹干,然后放置于管式 CVD 系统真空腔体中进行石墨烯纳米墙制备,获得石墨烯纳米墙。

[0056] 步骤 2:基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器热电阻的制作

[0057] 将所得的石墨烯纳米墙上旋涂一层厚度为 50um 的 PDMS,置于 80℃烘箱中固化 PDMS,获得 PDMS/石墨烯纳米墙/二维铜结构。再将所得的结构用去离子水、盐酸等反复清洗,氮气吹干获得 PDMS/石墨烯纳米墙两层结构的温度传感器(如图 1(b)所示)。

[0058] 步骤 3:制作电极

[0059] 采用蒸发喷镀法将银或其他金属导线与石墨烯纳米墙两端连接起来作为电极(如图 1(d)所示)。

[0060] 步骤 4:温度传感器的制作及传感性能测试

[0061] 将上述所得的温度传感器与电源、仪表连接(如图 1(e)所示),逐渐改变温度进行传感特性的测试。

[0062] 实施例三:制作 PDMS/石墨烯纳米墙/PDMS 复合材料温度传感器及其传感特性测试

[0063] 步骤 1:石墨烯纳米墙制备

[0064] 先将基材铜箔置于丙酮、95vol%乙醇、纯水中各超声清洗 2min,用氮气吹干,然后放置于管式 CVD 系统真空腔体中进行石墨烯纳米墙制备,获得石墨烯纳米墙。

[0065] 步骤 2:基于石墨烯纳米墙的柔性温度传感器热电阻的制作

[0066] 将所得的石墨烯纳米墙上旋涂一层厚度为 50um 的 PDMS,置于 80℃烘箱中固化 PDMS,获得 PDMS/石墨烯纳米墙/二维铜结构。再将所得的结构用去离子水、盐酸等反复清洗,氮气吹干获得 PDMS/石墨烯纳米墙两层结构,最后在石墨烯纳米墙上再旋涂一层厚度为 50um 的 PDMS,形成 PDMS/石墨烯纳米墙/PDMS 三层结构的温度传感器(如图 1(c)所示)。

[0067] 步骤 3:制作电极

[0068] 采用喷墨打印法将银或其他金属导线与石墨烯纳米墙两端连接起来作为电极(如图 1(d)所示)。

[0069] 步骤 4:温度传感器的制作及传感性能测试

[0070] 将上述所得的温度传感器与电源、仪表连接(如图 1(e)所示),逐渐改变温度进行传感特性的测试。

[0071] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

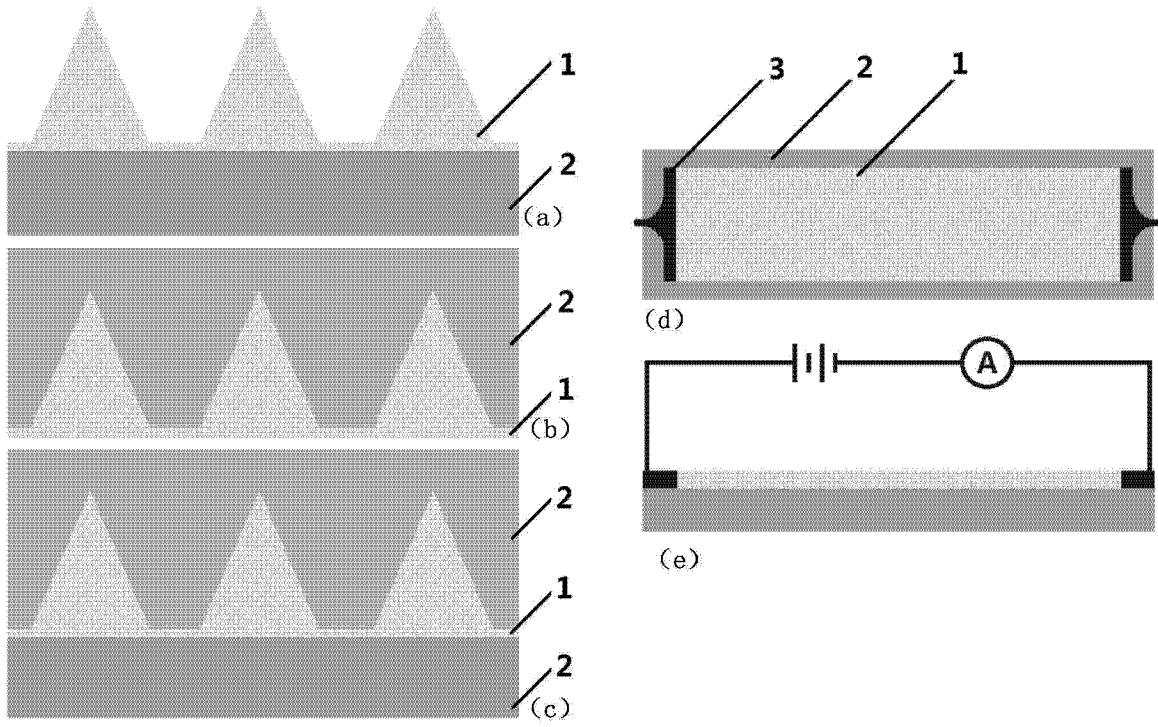


图 1

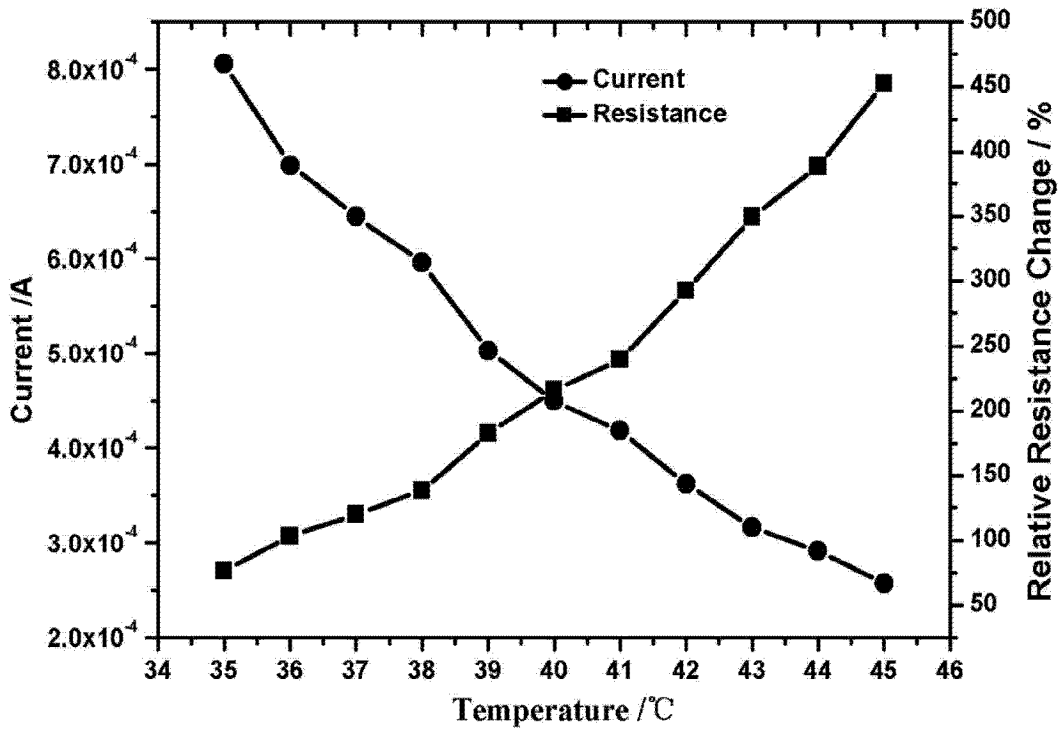


图 2