



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113418552 B

(45) 授权公告日 2022.10.04

(21) 申请号 202110641991.1

CN 110676332 A, 2020.01.10

(22) 申请日 2021.06.09

CN 109825816 A, 2019.05.31

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 109216483 A, 2019.01.15

申请公布号 CN 113418552 A

KR 20160097656 A, 2016.08.18

(43) 申请公布日 2021.09.21

JP 2016151558 A, 2016.08.22

(73) 专利权人 海南大学

US 2015241386 A1, 2015.08.27

地址 570000 海南省海口市美兰区人民大道58号
Woo Sung Lee; Jungwook Choi. Highly Sensitive, Foldable, and Twistable Gas Sensor Based on Tungsten Disulfide-Functionalized Carbon Nanotubes on Cellulose Paper.《2019 IEEE 32nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)》. IEEE, 2019, 311-314.

(72) 发明人 秦梓喻 尹学琼 李萌婷

(74) 专利代理机构 北京慕达星云知识产权代理事务所(特殊普通合伙)
11465

专利代理人 崔自京

(51) Int.Cl.

G01D 21/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107492456 A, 2017.12.19

审查员 李培

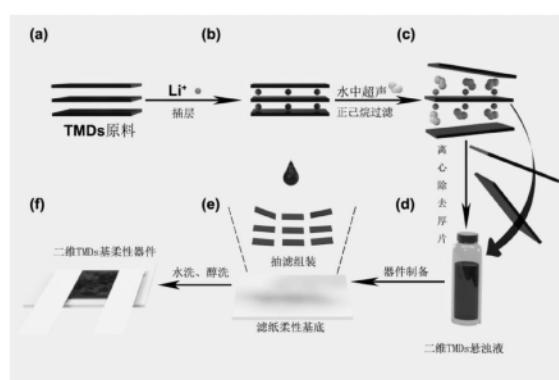
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器及其制备方法

(57) 摘要

一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器，包括电极、导线和半导体材料；其中，所述电极和所述半导体材料通过所述导线连接，所述半导体材料包括基底、二维过渡金属硫化物，以及与所述基底和所述二维过渡金属硫化物连接的导电带。本发明器件结构简单，二维材料与纸基柔性基底易于结合，导电电极搭建方便，整体制备成本低；同时本发明整体器件制备流程对二维材料无特殊要求，不引入其他难以除去物质，柔性传感器器件制备方法具备普适性，性能稳定，可适用于规模化生产。



1. 一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器，其特征在于，包括电极、导线和半导体材料；其中，所述电极和所述半导体材料通过所述导线连接，所述半导体材料包括滤膜基底、二维过渡金属硫化物，以及与所述滤膜基底和所述二维过渡金属硫化物连接的导电带；

所述半导体材料的制备方法为：

(1) 将过渡金属硫化物粉末与正丁基锂溶液混合，在40-60℃加热搅拌24-48h后，过滤，在沉淀物中加入去离子水进行超声剥离1-1.5h，即得悬浊液；

(2) 将所述悬浊液离心，去沉淀，即得二维过渡金属硫化物悬浊液；

(3) 将所述二维过渡金属硫化物悬浊液抽滤至滤膜基底，然后经水洗、醇洗、干燥后即得二维过渡金属硫化物复合薄膜；

(4) 将导电带与所述二维过渡金属硫化物表面与所述滤膜基底表面连接，即得半导体材料。

2. 根据权利要求1所述的一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器，其特征在于，所述滤膜基底为孔径尺寸低于0.22μm的滤膜。

3. 根据权利要求1所述的一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器，其特征在于，所述滤膜基底为聚偏二氟乙烯滤膜、亲水聚碳酸酯微孔滤膜和混合纤维素滤膜中的任意一种。

4. 根据权利要求1所述的一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器，其特征在于，步骤(1)中所述过渡金属硫化物粉末为硫化钼或者硫化钨，所述正丁基锂溶液的浓度为1.8-2.2mol/L。

5. 根据权利要求1所述的一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器，其特征在于，步骤(1)中所述过渡金属硫化物粉末和所述正丁基锂溶液的质量体积比为0.3-0.8g:10-20mL。

6. 根据权利要求1所述的一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器，其特征在于，步骤(1)中所述过渡金属硫化物粉末与所述去离子水的质量体积比为0.3-0.8g:80-100mL。

7. 根据权利要求1所述的一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器，其特征在于，步骤(2)中所述离心的条件为：1500-3000r/min离心10-15min。

8. 根据权利要求1所述的一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器，其特征在于，步骤(3)中所述干燥的条件为：45-55℃下真空干燥1.5-2h。

9. 如权利要求1-8任一项所述一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器的制备方法，其特征在于，包括以下具体步骤：将导线一端与电极连接，另一端贴合在导电带末端，形成电极到半导体材料的导电通路，即得一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器。

一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体柔性器件制备技术领域,具体涉及一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器的制备方法与应用。

背景技术

[0002] 过渡金属硫化物(TMDs)是指过渡金属族元素M(例如:钼、钨、钛)与硫族元素X(例如:硫、硒、碲)形成的一种化学式为MX₂的层状结构材料,层间以弱范德瓦尔斯力结合,易于剥离。当过渡金属硫化物剥离至少层乃至单层时,将由间接带隙半导体转变成直接带隙半导体,并因其层状结构从三维转变成二维,使得二维过渡金属硫化物可具备优异的电学、光学及弯折性能,在应用制备新型柔性电子器件上极具潜力。

[0003] 目前,二维TMDs材料因其制备方法(机械剥离法、液相剪切法和气相沉积法等)和传统柔性基底材料(PET,PDMS,PI等)的限制,往往需要复杂的材料转移技术和高成本的蒸镀电极来制备柔性器件,从而无法得到器件结构简单、低成本且性能可靠的柔性传感器元件,需要设计合理得器件结构,找到合适的柔性器件基底与二维TMDs材料制备互相契合的制备方法,才能得到稳定可靠的二维TMDs材料基柔性传感器器件。

[0004] 为此,能够提供一种结构简单、成本低廉的柔性传感器及其制备方法是本领域技术人员亟需解决的问题。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器及其制备方法,本发明通过合理可行的器件结构设计,成功解决了二维过渡金属硫化物难以制备结构简单、成本低廉的柔性传感器器件的难题。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器,包括电极、导线和半导体材料;其中,所述电极和所述半导体材料通过所述导线连接,所述半导体材料包括基底、二维过渡金属硫化物,以及与所述基底和所述二维过渡金属硫化物连接的导电带。

[0008] 本发明器件结构简单,二维材料与纸基柔性基底易于结合,导电电极搭建方便,整体制备成本低。

[0009] 优选地,所述基底为孔径尺寸低于0.22μm的滤膜。

[0010] 优选地,所述基底为聚偏二氟乙烯、亲水聚碳酸酯膜微和混合纤维素中的任意一种。

[0011] 该滤膜基底能通过简便抽滤法紧密吸附二维材料成膜,这是其他柔性基底无法达到的;且具备较好的力学弯折强度,制备结合方法简单。

[0012] 优选地,所述半导体材料的制备方法为:

[0013] (1) 将过渡金属硫化物粉末与正丁基锂溶液混合,在40-60℃加热搅拌 24-48h后,过滤,在沉淀物中加入去离子水超声剥离1-1.5h,即得悬浊液;

- [0014] (2) 将所述悬浊液离心,去沉淀,即得二维过渡金属硫化物悬浊液;
- [0015] (3) 将所述二维过渡金属硫化物悬浊液抽滤至基底,然后经水洗、醇洗、干燥后即得二维过渡金属硫化物复合薄膜;
- [0016] (4) 将导电带与所述二维过渡金属硫化物表面与所述滤膜表面连接,即得半导体材料。
- [0017] 本发明方法相比于机械剥离法、气相沉积法等制备二维过渡金属硫化物的方法,其制备简单、产量高,无难以除去杂质,易于后续抽滤吸附处理;且导电通路易于搭建,将导电胶带贴合材料与基底即可。
- [0018] 优选地,步骤(1)中所述过渡金属硫化物粉末为硫化钼或者硫化钨中的任意一种,所述正丁基锂溶液的浓度为1.8-2.2mol/L。
- [0019] 本发明采用原材料易于制备,购买来源广、相对成本低。
- [0020] 优选地,步骤(1)中所述过渡金属硫化物粉末和所述正丁基锂溶液的质量体积比为0.3-0.8g:10-20mL。
- [0021] 本发明比例中过渡金属硫化物粉末加入量大,制备二维材料产量高。
- [0022] 优选地,步骤(1)中所述过渡金属硫化物粉末与所述去离子水的质量体积比为0.3-0.8g:80-100mL。
- [0023] 优选地,步骤(2)中所述离心的条件为:1500-3000r/min离心10-15min。
- [0024] 优选地,步骤(3)中所述干燥的条件为:45-55℃下真空干燥1.52h。
- [0025] 上述所述一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器的制备方法,包括以下具体步骤:将导线一端与电极连接,另一端贴合在导电带末端,形成电极到半导体材料的导电通路,即得一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器。
- [0026] 本发明中电极搭建非常简易可行,无封装难度,可确保器件制备高成功率。
- [0027] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:
- [0028] 1) 本发明器件结构简单,二维材料因与纸基柔性基底通过抽滤而紧密结合故粘合度高,导电电极搭建方便,整体制备成本低;
- [0029] 2) 本发明整体器件制备流程对二维材料无特殊要求,不引入其他难以除去物质,柔性传感器器件制备方法具备普适性,性能稳定,可适用于规模化生产。

附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

- [0031] 图1为本发明实施例一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器的制备流程图;
- [0032] 图2为本发明实施例1二维二硫化钨基柔性器件结构图;
- [0033] 图3为本发明应用例得到的响应曲线图;
- [0034] 图4为本发明对比例柔性传感器的制备流程图。

具体实施方式

[0035] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0036] 实施例1

[0037] 如图1，一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器的制备方法，包括以下具体步骤：

[0038] (1) 取0.6g层状二硫化钨粉末置于30mL锥形瓶内，移入惰性气体保护的手套箱内；将15mL正丁基锂溶液(浓度：2M，溶剂：正己烷)加入锥形瓶内，密封后60℃加热搅拌24h；用正己烷过滤正丁基锂处理后的二硫化钨粉末，除去表面正丁基锂，置于三口烧瓶内加入100mL去离子水超声剥离1h，收集超声后的悬浊液；

[0039] (2) 将悬浊液于1500r/min离心15min，除去未剥离厚片，得到二维二硫化钨悬浊液；

[0040] (3) 将30mL悬浊液抽滤至聚偏二氟乙烯滤膜(默克Millipore公司，孔径0.22um，GVHP04700)上，水洗醇洗三遍后除去杂质，后置于45℃下，真空干燥2h，得到紧密贴合滤膜且分散均匀的二维二硫化钨复合薄膜。

[0041] (4) 根据器件形状需求，修剪二维二硫化钨复合薄膜，将合适双面导电带(单面胶)贴紧在二维过渡金属硫化物表面与滤膜表面，再使用杜邦导线贴合在导电胶带末端，形成电极到半导体材料的导电通路，最终制备出器件结构简单且结合紧密的二维二硫化钨基柔性传感器器件(如图2所示)。

[0042] 实施例2

[0043] 如图1，一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器的制备方法，包括以下具体步骤：

[0044] (1) 取0.3g层状二硫化钨粉末置于30mL锥形瓶内，移入惰性气体保护的手套箱内；将10mL正丁基锂溶液(浓度：1.8M，溶剂：正己烷)加入锥形瓶内，密封后60℃加热搅拌24h；用正己烷过滤正丁基锂处理后的二硫化钨粉末，除去表面正丁基锂，置于三口烧瓶内加入80mL去离子水超声剥离1h，收集超声后的悬浊液；

[0045] (2) 将悬浊液于1500r/min离心10min，除去未剥离厚片，得到二维二硫化钨悬浊液；

[0046] (3) 将30mL悬浊液抽滤至聚偏二氟乙烯滤膜(默克Millipore公司，孔径0.22um，GVHP04700)上，水洗醇洗三遍后除去杂质，后置于45℃下，真空干燥1.5h，得到紧密贴合滤膜且分散均匀的二维二硫化钨复合薄膜。

[0047] (4) 根据器件形状需求，修剪二维二硫化钨复合薄膜，将合适双面导电带(单面胶)贴紧在二维过渡金属硫化物表面与滤膜表面，再使用杜邦导线贴合在导电胶带末端，形成电极到半导体材料的导电通路，最终制备出器件结构简单且结合紧密的二维二硫化钨基柔性传感器器件(如图2所示)。

[0048] 实施例3

[0049] 如图1，一种二维过渡金属硫化物材料柔性传感器的制备方法，包括以下具体步

骤：

[0050] (1) 取0.8g层状二硫化钨粉末置于30mL锥形瓶内,移入惰性气体保护的手套箱内;将20mL正丁基锂溶液(浓度:2.2M,溶剂:正己烷)加入锥形瓶内,密封后40℃加热搅拌48h;用正己烷过滤正丁基锂处理后的二硫化钨粉末,除去表面正丁基锂,置于三口烧瓶内加入100mL去离子水超声剥离1.5h,收集超声后的悬浊液;

[0051] (2) 将悬浊液于3000r/min离心15min,除去未剥离厚片,得到二维二硫化钨悬浊液;

[0052] (3) 将30mL悬浊液抽滤至聚偏二氟乙烯滤膜(默克Millipore公司,孔径0.22um, GVHP04700)上,水洗醇洗三遍后除去杂质,后置于55℃下,真空干燥2h,得到紧密贴合滤膜且分散均匀的二维二硫化钨复合薄膜。

[0053] (4) 根据器件形状需求,修剪二维二硫化钨复合薄膜,将合适双面导电带(单面胶)贴紧在二维过渡金属硫化物表面与滤膜表面,再使用杜邦导线贴合在导电胶带末端,形成电极到半导体材料的导电通路,最终制备出器件结构简单且结合紧密的二维二硫化钨基柔性传感器器件(如图2所示)。

[0054] 应用例

[0055] (1) 将实施例1制备的器件置于上唇和鼻子之间时,得到二维二硫化钨柔性传感器器件对相对微弱和深呼吸信号的响应曲线图,即图3中的(a);通过检测传感器电流信号强度的改变,本发明产品可以检测分辨出微弱与深呼吸的情况,主要原理是呼气强度不同,导致气流强度和水氧流量的存在差异,从而会引发传感器敏感材料二硫化钨载流子浓度的变化,最终反映在电流信号强度的变化。

[0056] (2) 将实施例1制备的器件在实际环境中检测500ppm浓度连续脉冲NH₃气体,得到响应曲线图,即图3中的(b);NH₃分子与WS₂会吸附作发生电子交互作用,引发WS₂基线电流的变化,可以看到室温下WS₂对500ppm的脉冲NH₃气体的响应强度约为6%。

[0057] (3) 将实施例1制备的器件同时弯曲响应和对密闭腔体下200ppmNH₃气体的响应,得到响应曲线图,即图3中的(c),插图显示了弯曲响应曲线的放大图(弯曲半径为10mm);通过在通入NH₃气体时同时对传感器进行弯折实验,可以看到,传感器在整体响应下显示出对NH₃气体有6%的响应强度,而放大信号图可以看到,器件对弯折也呈现规律性电流变化的现象。这表明本柔性传感器能同时实现对气体响应和弯曲响应多信号的采集和呈现。

[0058] (4) 检测实施例1制备的器件弯曲8000次前后传感器对500ppm NH₃的响应曲线,得到响应曲线图,即图3中的(d)。通过重复多次弯折实验,可以看到本柔性传感器依旧能保持很好的电流响应情况,证明本方法制备的二维过渡金属硫化物柔性传感器,材料与柔性基底结合紧密,未出现脱落现象,故器件电学性能表现稳定。

[0059] 对比例

[0060] 当前文献报道中制备二维过渡金属硫化物基柔性传感器较为先进的方法如图4所示,Zhao等人报道了(参考文献:Zhao Y,Song J G,Ryu G H,et al. Low-temperature synthesis of 2D MoS₂ on a plastic substrate for a flexible gas sensor[J]. Nanoscale,2018,10(19):9338-9345)一种气相沉积方法(CVD),在相对较低温度(200℃)下生长二维硫化钼材料于传统柔性基底PI上,然后通过热蒸镀方法将钛(Ti,2nm)/金(Au,40nm)电极通过掩模版蒸镀至长有二维硫化钼材料的PI基底上,从而制备出二维硫化钼基

柔性气体传感器；该方法在材料制备手段上实验条件要求高，需要在高温管式炉下进行，且基底PI材料需经过严格的清洗步骤后才能用来进行材料生长，材料生长实验随机性较大，成品率无法保证；此外电极则需通过复杂且昂贵的掩模板来热蒸镀金属电极的办法才能黏附于材料上，制备复杂且成本较高，无法成规模化制备二维金属硫化物基柔性传感器器件。

[0061] 各个实施例采用递进的方式描述，每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处，各个实施例之间相同相似部分互相参见即可。

[0062] 对所公开的实施例的上述说明，使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的，本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下，在其它实施例中实现。因此，本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例，而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

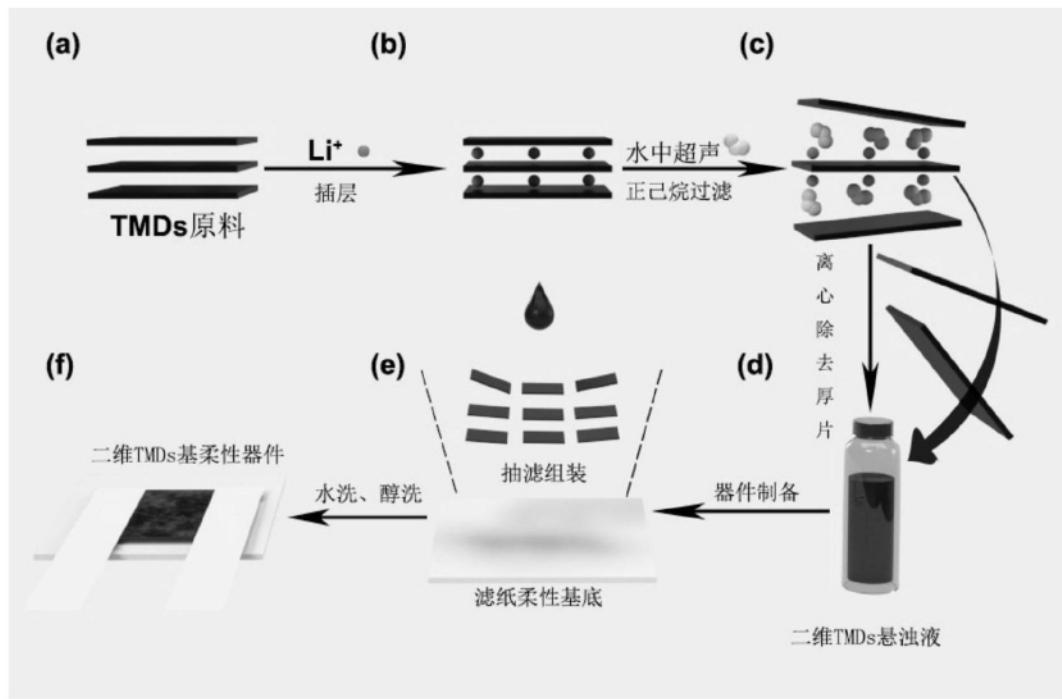


图1

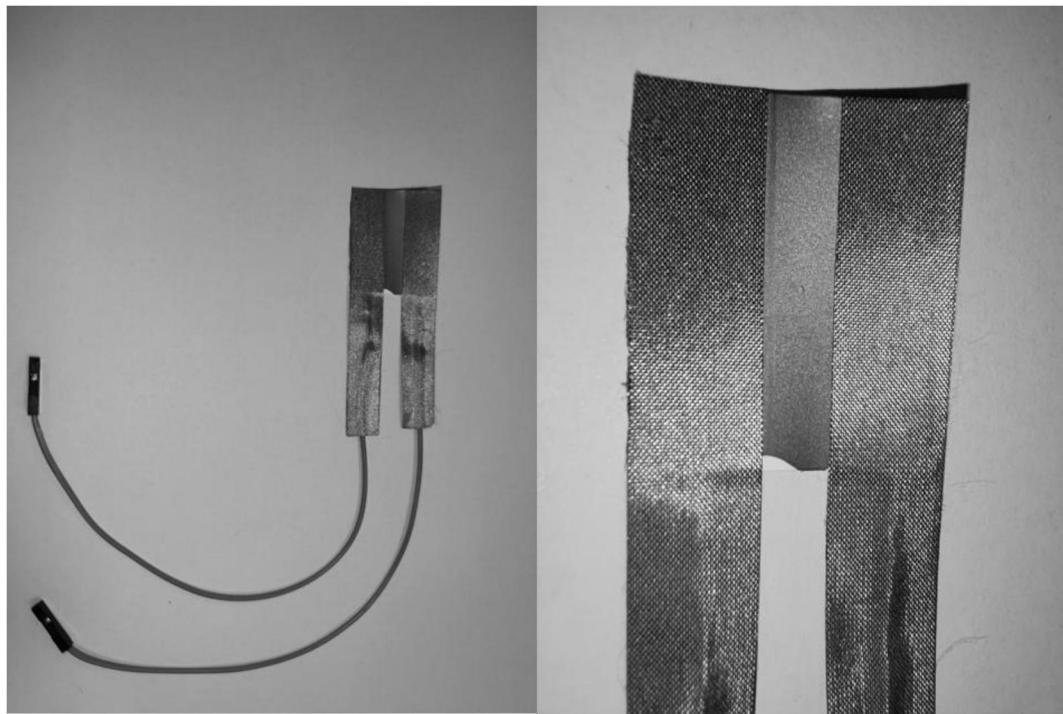


图2

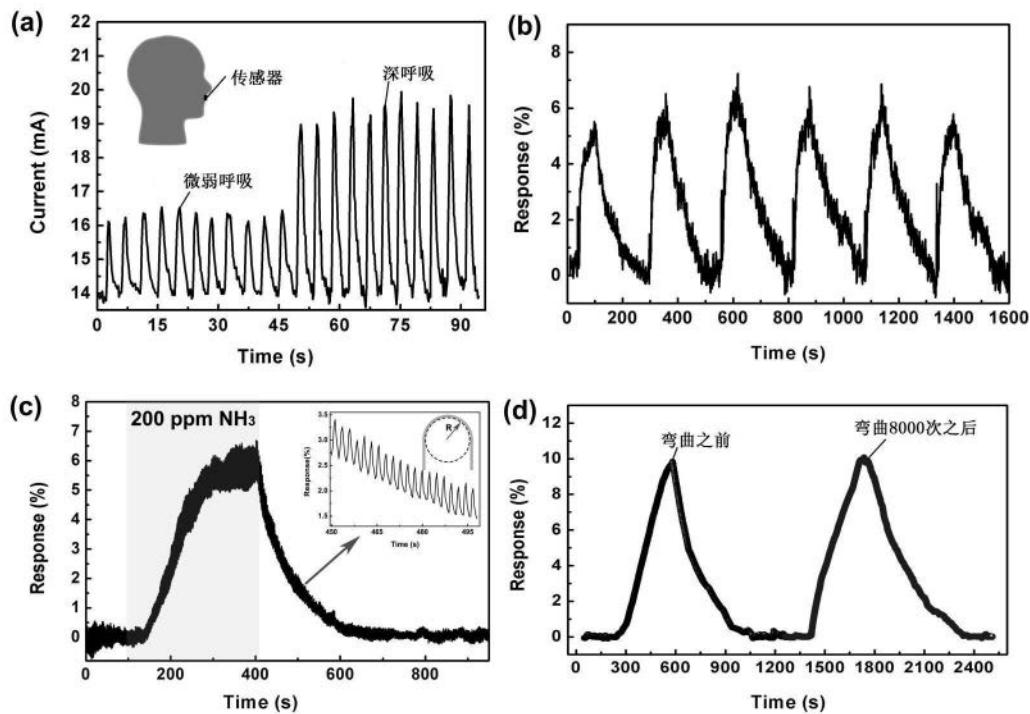


图3

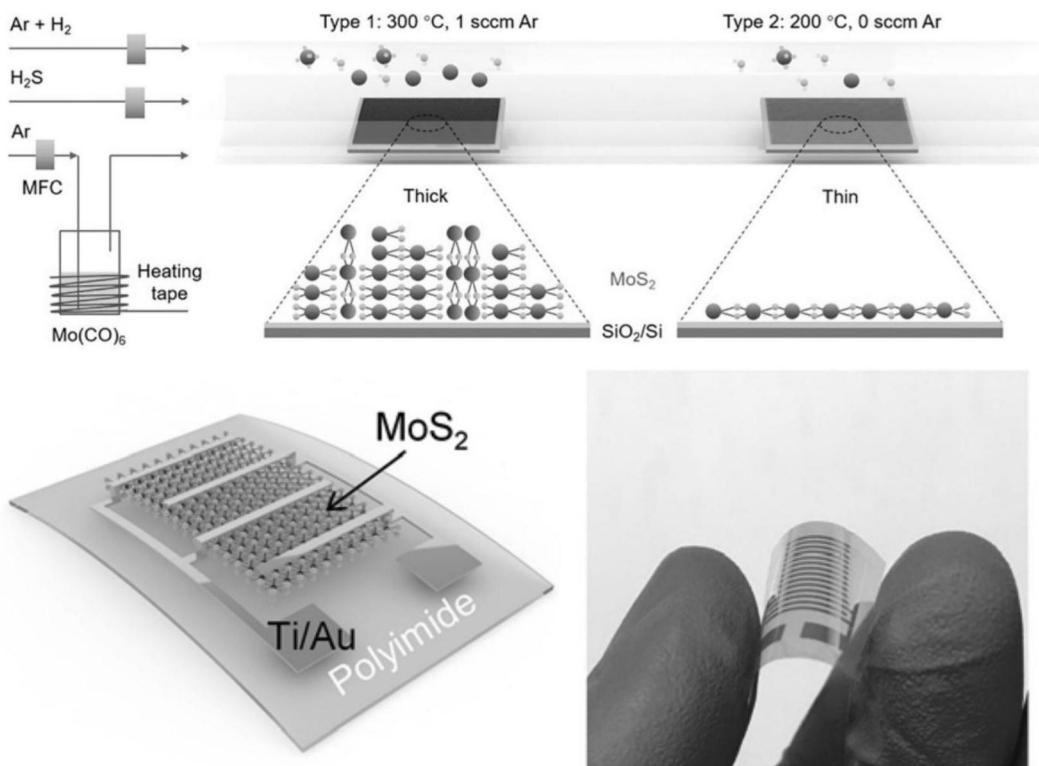


图4