



Mittuniversitetet

MID SWEDEN UNIVERSITY

Liquid-phase exfoliation of two-dimensional materials

Applications, deposition methods
and printed electronics on paper

Viviane Forsberg

Faculty of Science, Technology and Media
Thesis for Doctoral Degree in Chemical Engineering
Mid Sweden University
Sundsvall, Sweden, 2019

Akademisk avhandling som med tillstånd av Mittuniversitetet i Sundsvall framläggs till offentlig granskning för avläggande av teknologie doktorexamen i kemiteknik **fredagen den 18 oktober 2019**, klockan **10.15** i sal **O102**, Mittuniversitetet Sundsvall. Seminariet kommer att hållas på engelska.

Liquid-phase exfoliation of two-dimensional materials

Viviane Forsberg

Supervisor Prof. Magnus Norgren

Printed by Mid Sweden University, Sundsvall, Sweden, 2019

ISSN 1652-893X

ISBN 978-91-88947-19-2

Copyright © 2019 Viviane Forsberg

Paper I © 2016 Public Library of Science

Paper II © 2016 Society for Imaging Science and Technology

Paper III Manuscript

Paper IV © 2018 Springer Nature Publishing AG

Paper V © 2019 Royal Society of Chemistry

Department of Natural Sciences

Faculty of Science, Technology and Media

Mid Sweden University, SE-851 70 Sundsvall Sweden

Telephone: +46 (0)10-142 80 00

Mid Sweden University Doctoral Thesis 305

Abstract

After the unprecedented success of graphene research, other materials that can also be exfoliated into thin layers, like transition metal dichalcogenides (TMDs) such as molybdenum disulfide (MoS_2), have also become the subjects of extensive studies. As one of the most promising methods for large scale production of such materials, liquid-phase exfoliation (LPE) has also been the subject of extensive research and is maturing as a field to the point that devices using additive manufacturing and printed nanosheets are often reported. The stability of the nanosheets in environmentally friendly solvents, particularly in water, with or without stabilizers, is still a focus of great interest for sustainable and commercial production. In this thesis, different methods of LPE in water with and without stabilizers are investigated and discussed. Stabilizers such as surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) and modified cellulose 2-hydroxyethyl cellulose (HEC), were employed. Because water does not have surface energy parameters that match those of 2D materials, the dispersions in water do not usually have a high yield. Therefore, to circumvent the use of organic solvents that are known to be able to successfully exfoliate and stabilize nanosheets of two-dimensional materials, this thesis focuses on water as the solution-process medium for exfoliation and the assisting stabilizers used to keep the exfoliated nanomaterials in dispersion with a long shelf life. SDS-assisted dispersions are discussed together with test-printing results using inkjet to deposit the material. Process parameters for the LPE method using HEC as a stabilizer are presented together with thin nanosheets characterized by Raman spectroscopy. Dispersions using HEC presented the longest shelf life among the studied methods, higher than previously reported values for methods using mixed low-boiling-point solvents. Devices using exfo-

liated nanosheets have been fabricated and presented in the present study. The photoconductivity of MoS₂ using a device fabricated with LPE MoS₂ nanosheets and the cathodoluminescence of LPE MoS₂ are discussed. Although fabricated with mechanically exfoliated nanosheets and not LPE ones, another photodetector fabricated with one of the MoS₂ grades used in this thesis is presented to highlight the excellent photoresponse of this material. A method of producing thin nanosheets without stabilizers by pre-processing the MoS₂ grades with sand papers is introduced. With this method, nanosheets with a lateral size of around 200 nm and a concentration around 0.14 g L⁻¹ - that is half the concentration at the same processing conditions in solvent n-methyl pyrrolidone (NMP) - are discussed. Inkjet printing as a deposition method is discussed together with the requirements for the 2D inks. Printed organic electronics using the conductive polymer PEDOT:PSS are compared to those using commercially-available graphene ink, with a focus on printing on paper substrates. In order to bring the thesis into perspective from materials to device fabrication, I study the suitability of inkjet paper substrates for printed electronics, by extensively characterizing the chemical and physical properties of their ink-receiving layers (IRLs) and their impact on the electronic properties of the conductive printed lines.

Key words: MoS₂, TMD, thin films, inkjet printing, 2D inks, liquid-phase exfoliation, shear exfoliation, printed electronics, organic electronics, PEDOT:PSS, photoresponse, photocurrent, cathodoluminescence (CL) for liquid-phase exfoliated MoS₂.

Sammanfattning

Enastående framgångar inom grafenforskning har medfört att andra material som också kan exfolieras i tunna skikt, exempelvis övergångsmetall-dikalkogenider (TMD) som molybdendisulfid (MoS_2), blivit intressanta objekt för omfattande studier. En av de mest lovande metoderna för storskalig produktion av sådana material, vätskebaserad exfoliering (LPE), har också varit föremål för omfattande forskning. Applikationer som rapporterats och mognat fram genom LPE innefattar olika enheter framställda via additiv tillverkning och tryckning med nanoflak av MoS_2 . Nanoflakens stabilitet i miljövänliga lösningsmedel, särskilt i vatten, med eller utan stabilisatorer är fortfarande i fokus och av stort intresse för framtida hållbar och kommersiell produktion. I denna avhandling har olika metoder för LPE i vatten med och utan stabilisatorer undersökts. Stabilisatorer som det ytaktiva ämnet, natriumdodecylsulfat (SDS), och modifierad cellulosa, 2-hydroxyetylcellulosa (HEC), har använts. På grund av att vatten och 2D-materialen inte har matchande ytenergier blir utbytet vanligtvis inte så högt som när organiska lösningsmedel används. Denna avhandling fokuserar på vatten som lösningsmedium under exfolieringen och för att hålla de exfolierade nanomaterialen dispergerade och stabila under längre tid så används tillsatser av stabilisatorer. SDS stabiliserade MoS_2 -dispersioner presenteras och resultat från testutskrifter med bläckstråleskrivare för att avsätta materialet diskuteras. Resultat från studier av olika processparametrar för LPE-metoden där HEC använts som stabilisator av nanoflak som sedan karakteriserats med hjälp av Raman-spektroskopi presenteras. Tillsatser av HEC visade sig ge de stabilaste dispersionerna bland de som studerades, och gav högre hållbarhet än vad som rapporterats tidigare i litteraturen för metoder baserade på lösningsmedelsblandningar med låg kokpunkt.

Några applikationer där dispersioner från vätskebaserad exfoliering av nanoflak presenteras i avhandlingen. Utnyttjande av fotokonduktiviteten hos MoS₂ för en applikation tillverkad med LPE MoS₂, och katodoluminescensen för LPE MoS₂ diskuteras. Egenskaper hos ytterligare en fotodetektor tillverkad av mekaniskt exfolierade nanoflak från en av de MoS₂-kvaliteter som studerats i denna avhandling diskuteras för att belysa den utmärkta fotoresponen för detta material. En metod för att producera tunna nanoflak utan stabilisatorer genom förbehandling av MoS₂-kvaliteten med sandpapper introduceras. Med denna metod kan nanoflak framställas med en sidostorlek av cirka 200 nm och en koncentration runt 0.14 g L⁻¹, vilket är hälften så koncentrerade som vid samma processbetingelser i lösningsmedlet n-metylpyrrolidon (NMP). Bläckstråleskrivning som appliceringsmetod och kritiska egenskaper hos 2D-bläck diskuteras. En jämförelse mellan tryckt organisk elektronik med den ledande polymeren PEDOT:PSS och ett kommersiellt tillgängligt grafenfärg presenteras och diskuteras med fokus på utskrift på papperssubstrat. För att föra avhandlingen i perspektiv från material till applikationer undersöks lämpligheten hos bläckstrålepapperssubstrat för tryckt elektronik, och en omfattande karakterisering av bläckmottagande skikt (IRL: er) har utförts för dessa substrat med avseende på deras kemiska och fysikaliska egenskaper, samt påverkan på de elektroniska egenskaperna hos de tryckta ledande linjerna.

Nyckelord: MoS₂, TMD, tunna filmer, bläckstråletryckning, 2D bläck, vätskebaserad exfoliering, mekanisk exfoliering, tryckt elektronik, organisk elektronik, PEDOT:PSS, fotorespon, fotoström, katodluminescens