



新型二维材料 $Ti_3C_2T_x$ MXene制备及其气敏性能研究

韩丹 刘志华 刘碌碌 韩晓美 刘东明 嵯凯 桑胜波

Preparation and gas sensing properties of a novel two-dimensional material $Ti_3C_2T_x$ MXene

Han Dan Liu Zhi-Hua Liu Lu-Lu Han Xiao-Mei Liu Dong-Ming Zhuo Kai Sang Sheng-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 010701 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211048

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211048>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型二维材料 $Ti_3C_2T_x$ MXene 制备及其气敏性能研究*

韩丹 刘志华 刘碌碌 韩晓美 刘东明 嵯凯† 桑胜波‡

(太原理工大学, 信息与计算机学院, 微纳系统研究中心, 太原 030600)

(2021年6月2日收到; 2021年9月5日收到修改稿)

随着石墨烯材料的发现, 二维材料被人们广泛认识并逐渐应用, 相比于传统二维材料, 二维过渡金属碳化物 (MXene) 的力学、磁学和电学性能更加优异. 本文分别利用 HF 溶液和 LiF/HCl 溶液刻蚀 Ti_3AlC_2 获得了 $Ti_3C_2T_x$ 样品, 通过电子扫描显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和气敏特性分析, 研究了刻蚀剂对 $Ti_3C_2T_x$ 材料结构和气敏性能的影响. 材料结构分析表明: HF 和 LiF/HCl 刻蚀剂均对 $Ti_3C_2T_x$ 材料具有良好的刻蚀效果; 气敏性能结果表明: LiF/HCl 刻蚀剂制备的 $Ti_3C_2T_x$ 的气敏性能优于 HF 刻蚀剂, 并实现了室温下宽范围、较高灵敏和较高稳定地检测 NH_3 . 分析认为: LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $Ti_3C_2T_x$ 材料表面具有较高比例的—O 和—OH 官能团, 是其高传感性能的主要原因. 本实验研究可为 $Ti_3C_2T_x$ 基传感器件的气敏研究和实际应用奠定一定的理论基础.

关键词: 二维材料, MXene, $Ti_3C_2T_x$, 气体传感器

PACS: 07.07.Df, 81.07.-b, 81.05.Zx, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.71.20211048

1 引言

随着单原子层石墨材料的成功分离, 以石墨烯为代表的二维材料得到了迅速发展和广泛研究. 二维材料中的电子仅可在两个维度上自由运动, 具有独特的物理和化学性质. 近年来, 随着对二维材料的不断研究和探索, 二维材料家族逐渐丰富起来, 包括石墨烯、MXene、黑磷、过渡金属硫化物等等. 2011年, MXene 材料由美国 YuryGogotsi 教授和 MichelBarsoum 教授团队共同发现^[1], MXene 材料一般是由层状过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物组成, 具有比表面积高、电导率高、良好的光学和机械性等优点. MXene 材料一般用 $M_{n+1}X_nT_x$ 来表示, 其中, M 为过渡金属 (Ti, Sc, Mo, V, Cr

等), X 为碳、氮或碳氮; T 为表面基团 (—O, —OH, —F 等); n 值通常为 1, 2 或 3, n 值与材料稳定性呈正相关关系^[2].

MAX 相是制备 MXene 的前驱体, 其中 A 为第三或第四主族元素^[1], 迄今为止, MAX 相家族成员已经达到了 100 多种^[3,4], 传统 MAX 相材料包括 Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , V_2AlC 和 Cr_2AlC 等. MAX 相具有六方层状结构, 由 MX 层和 A 原子层交替排列组成, 其中 MX 层之间是以金属键结合的, 与 A 原子层之间存在范德华力, 所以, 在 MAX 相中, M—A 键比 M—X 键有更强的化学活性, 使得 M—A 键的结合力较弱, 因而可以选择性刻蚀掉 A 层原子, 最终获得多层叠状 MXene 材料^[5]. 图 1 为 MAX 相及其对应 MXene 的结构图, MXene 材料已经在诸多领域得到了广泛的应用, 如太阳能电池、超级

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 62031022) 和国家自然科学基金 (批准号: 51975400, 61971301) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhuokai@tyut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: sunboa-sang@tyut.edu.cn

电容器、气体分离^[6]、能量存储^[7]、环境污染治理^[8]和生物传感器等^[2],在气体传感领域也有很大的发展空间。

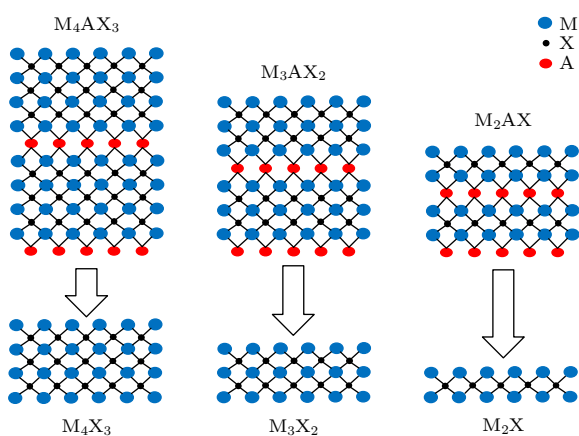


图1 MAX相及其对应的MXene结构

Fig. 1. MAX phase and its corresponding MXene structure.

气体分子通常通过表面吸附与二维材料表面发生相互作用,导致电荷转移,引起二维材料表面电荷载流子浓度的变化,从而使二维材料表面的导电性发生变化,实现多种气体浓度的检测^[9]。对于n型(电子供体)传感材料,当检测到氧化性气体时,电阻一般会升高,当检测到还原性气体时电阻会降低。对于p型(电子受体)传感材料,会得到相反的电阻变化。理论上,基于纯二维MXene纳米片的气体传感器比其他二维材料气体传感器(如石墨烯和黑磷)具有更高的信噪比^[10],此外,有研究表明, $Ti_3C_2T_x$ 的传感器对丙酮、乙醇、氨气^[11,12]有较高的选择性。因此,本文利用不同溶液刻蚀 $Ti_3C_2T_x$ MXene,研究了刻蚀剂对 $Ti_3C_2T_x$ MXene结构和气敏特性的影响,探讨了LiF/HCl溶液刻蚀出的 $Ti_3C_2T_x$ 材料对 NH_3 具有良好检测性能的内在机制。

2 实验部分

2.1 $Ti_3C_2T_x$ MXene 的制备

MXene材料主要通过HF溶液、氟化锂和盐酸混合液、强碱等溶液来选择性刻蚀MAX相中的A原子层的方法得到。随着对制备MXene材料研究的进一步深入,氟化盐溶液^[13]、 NH_4HF_2 溶液^[14]、二元水体系无氟溶液^[15]等刻蚀剂也被用于MXene材料的制备。本文中, $Ti_3C_2T_x$ 材料的前驱

体为 Ti_3AlC_2 ,通过HF溶液和LiF/HCl混合溶液将 Ti_3AlC_2 中的Al原子从外表面移除,进而获得 $Ti_3C_2T_x$ 材料。

2.1.1 HF刻蚀制备

参考文献^[16]制备 $Ti_3C_2T_x$,将 Ti_3AlC_2 (1 g)粉末缓慢加入40%的HF溶液(20 mL)中,在冰浴中持续5 min,以避免由于反应放热而导致温度升高。将上述混合物在35 °C下,以600 rad/min搅拌48 h。用去离子水冲洗反应溶液,置于离心机中以3500 rad/min离心5 min,倒出上清液,再加去离子水并手动摇匀 $Ti_3C_2T_x$ 分散液,重复这个洗涤过程,直至上清液的pH值约为5—6。将水分散液冷冻干燥,得到 $Ti_3C_2T_x$ 粉末。

2.1.2 LiF/HCl刻蚀制备

参考文献^[16]制备 $Ti_3C_2T_x$,向36%的HCl(15.46 mL)中添加去离子水到20 mL制成9 M HCl溶液,将9 M HCl(20 mL)和LiF(1.60 g)混合并搅拌5 min以上使LiF溶解,完成刻蚀剂的制备。在冰浴环境中向刻蚀剂中缓慢添加1.00 g的 Ti_3AlC_2 粉末,并将混合液在35 °C下连续搅拌24 h。反应结束后,用去离子水冲洗反应溶液,置于离心机中3500 rad/min离心5 min,倒出上清液,再加去离子水并手动摇匀 $Ti_3C_2T_x$ 分散液。重复这个洗涤过程,直至上清液的pH值约为5—6。冷冻干燥得到 $Ti_3C_2T_x$ 粉末。

2.2 气敏分析器件制备

为了研究制备获得的 $Ti_3C_2T_x$ 样品的气敏特性,需要将样品涂敷到电极片上进行测试。将Pt电极片依次浸于99.9%的乙醇溶液和去离子水中,最后用超声波进一步去除电极片表面的污染物^[17]。取少量制备的 $Ti_3C_2T_x$ 样品粉末,加入适量去离子水以分散粉末,然后将分散液滴到电极上,并在较低的温度下进行烘干,以避免高温破坏 $Ti_3C_2T_x$ 的样品结构。

2.3 样品表征与测试

利用日本JEOL公司的JSM-7000F型扫描电子显微镜(SEM)对制备的 $Ti_3C_2T_x$ 样品进行了形貌和结构表征;采用X射线光电子能谱(XPS)对 $Ti_3C_2T_x$ 样品进行了表面化学性质表征。将传感

器放置在封闭的气室中, 并利用干燥空气彻底清扫气室 24 h, 以清除可能的污染物. 在气体传感器达到稳定状态时, 通过微型注射器在气室内引入一定浓度的特定气体, 以检测传感器的传感性能. 利用源/测量单元实时记录由于气体传感器和特定气体间发生的电子转移而引起的电信号变化. 测量结束后, 通过吹入干燥空气将残余气体带出. 传感器响应度 (S), 定义为注入气体后通道电阻相对于基线电阻的相对变化 ($\delta R/R_0(\%)$). 在注入目标气体之前, 传感器暴露在干燥的空气中以稳定基线电阻 (R_0), 并对传感器的重复性进行了研究.

3 实验结果分析与讨论

3.1 $Ti_3C_2T_x$ 材料表征分析

利用 SEM 分别对两种刻蚀剂制备的 $Ti_3C_2T_x$ 材料进行了形貌表征, 如图 2(a)–(d) 所示. 图 2(a) 和 2(b) 为 HF 溶液刻蚀得到的 $Ti_3C_2T_x$ 表面形貌, 从图中可以清楚的看出, 制备出的 $Ti_3C_2T_x$ 样品具有类似手风琴的形态, 这是由于 HF 溶液与 Al 反应产生大量热量的同时也释放了大量的溢出气体 (H_2)^[18], 导致 $Ti_3C_2T_x$ 样品膨胀, 形成手风琴状结构, 增加了比表面积. 图 2(c) 和 2(d) 为通过 LiF/HCl 混合溶液刻蚀得到的 $Ti_3C_2T_x$ 样品的 SEM 照片, 与 HF 溶液刻蚀的结果不同, LiF/HCl 混合溶液刻蚀的 $Ti_3C_2T_x$ 样品具有致密的层状结构, 能够明显看到即将剥离分开的片层, 表面刻蚀深度在数十纳

米 (如图 2(d) 层间距所示). 为了研究两种不同刻蚀剂对 $Ti_3C_2T_x$ 材料比表面积的影响, 采用 N_2 吸附法进行了比表面积 (BET) 分析, 结果如表 1 所示. 根据 BET 公式计算由 HF 溶液和 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $Ti_3C_2T_x$ 材料的比表面积分别为 $5.265 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $5.263 \text{ m}^2/\text{g}$. BET 分析结果表明, 两种刻蚀剂制备的 $Ti_3C_2T_x$ 材料的比表面积基本相同.

表 1 两种不同刻蚀剂制备获得的 $Ti_3C_2T_x$ 材料比表面积
Table 1. Specific surface area of $Ti_3C_2T_x$ prepared by two different etchers.

样品	刻蚀剂	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
$Ti_3C_2T_x$	HF 溶液	5.265
$Ti_3C_2T_x$	LiF/HCl 溶液	5.263

图 3 是利用 HF 溶液和 LiF/HCl 溶液刻蚀得到的 $Ti_3C_2T_x$ 材料的 XPS 表征图谱. 两种刻蚀剂制备的 $Ti_3C_2T_x$ 材料主要由 Ti, C, O 和 F 元素组成^[19]. 对比图 3(a) 和 3(e) 可以发现, LiF/HCl 溶液制备的 $Ti_3C_2T_x$ 材料中 F 衍射峰相对强度明显减弱. 图 3(b) 和 3(f) 分别是两种刻蚀剂制备的 $Ti_3C_2T_x$ 材料中 Ti 的 2p 高分辨率 XPS 光谱, HF 溶液刻蚀制备 $Ti_3C_2T_x$ 材料窄扫描 Ti 的 2p XPS 光谱可以分为 4 个峰 (如图 3(b) 所示), 峰位分别是 455.1, 456.4, 461.1, 465.6 eV, 相对应的结合能分别归属于 Ti—C, C—Ti—(OH)_x, C—Ti—F_x 和 TiO_2 ; LiF/HCl 溶液刻蚀制备 $Ti_3C_2T_x$ 材料窄扫描 Ti 2p XPS 光谱可以分为 4 个峰 (如图 3(f) 所示), 峰位分别是 455.5, 458.6, 461.1, 462.5 eV, 相对应的结合能分别归属于 C—Ti—(OH)_x, TiO_2 , C—Ti—O_x 和 C—Ti—F_x^[20,21]. 两种刻蚀剂制备的 $Ti_3C_2T_x$ 中 C 的 1s 高分辨率 XPS 光谱如图 3(c) 和 3(g) 所示, HF 溶液刻蚀制备 $Ti_3C_2T_x$ 材料窄扫描 C 的 1s XPS 光谱可以分为 2 个峰 (见图 3(c)), 282.7 eV 和 284.8 eV 的结合能分别归属于 C—Ti 和 C—C; LiF/HCl 溶液刻蚀制备 $Ti_3C_2T_x$ 材料窄扫描 C 的 1s XPS 光谱可以分为 4 个峰 (图 3(g)), 281.6, 284.6, 286.4 和 288.3 eV 的结合能分别归属于 C—Ti, C—C, C—O 和 O—C=O^[21–23]. 两种刻蚀剂制备的 $Ti_3C_2T_x$ 的 O 1s 高分辨率 XPS 光谱如图 3(d) 和 3(h) 所示, HF 溶液刻蚀制备 $Ti_3C_2T_x$ 材料窄扫描 O 1s XPS 光谱可以分为 2 个峰 (图 3(d)),

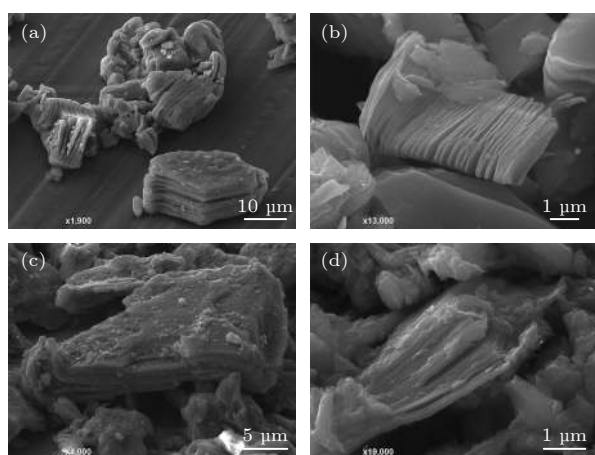


图 2 (a) 和 (b) HF 溶液刻蚀制备 $Ti_3C_2T_x$ 材料 SEM 图像; (c) 和 (d) LiF/HCl 溶液刻蚀制备 $Ti_3C_2T_x$ 材料 SEM 图像

Fig. 2. (a) and (b) SEM images of $Ti_3C_2T_x$ prepared by HF solution etching; (c) and (d) SEM image of $Ti_3C_2T_x$ prepared by LiF/HCl solution etching.

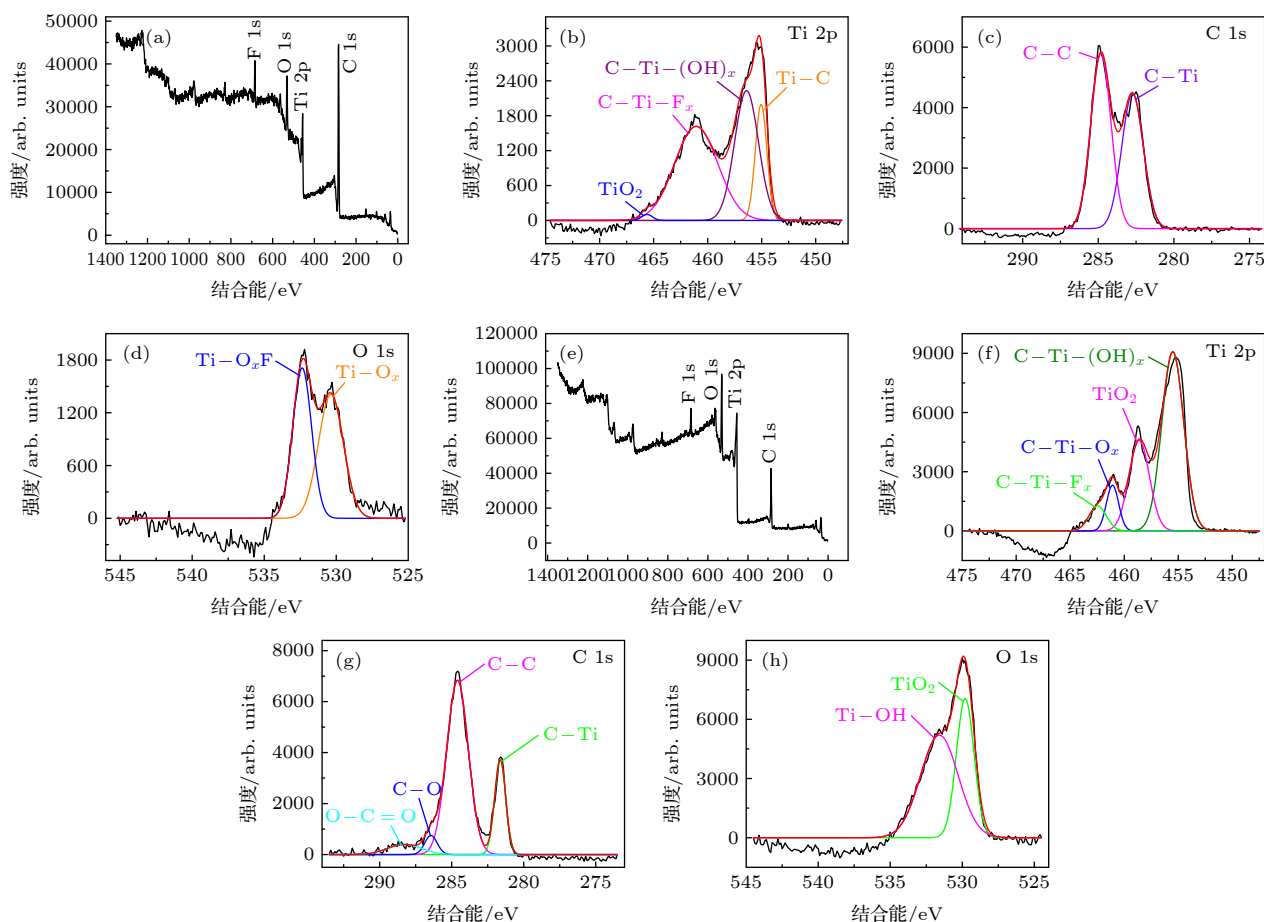


图 3 HF 溶液刻蚀制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的 (a) XPS 光谱图; (b) Ti 2p 光谱; (c) C 1s 光谱和 (d) O 1s 光谱; LiF/HCl 溶液刻蚀制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的 (e) XPS 光谱图; (f) Ti 2p 光谱; (g) C 1s 光谱和 (h) O 1s 光谱

Fig. 3. (a) XPS spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ prepared by HF solution etching; (b) Ti 2p spectrum; (c) C 1s spectrum and (d) O 1s spectrum; (e) XPS spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ prepared by LiF/HCl solution etching; (f) Ti 2p spectrum; (g) C 1s spectrum; (h) O 1s spectrum.

530.4 eV 和 532.4 eV 的结合能分别归属于 $\text{Ti}-\text{O}_x$ 和 $\text{Ti}-\text{O}_x\text{F}$; LiF/HCl 溶液刻蚀制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料窄扫描 O 1s XPS 光谱可以分为 2 个峰 (图 3(h)), 529.8 和 531.6 eV 的结合能分别归属于 TiO_2 和 $\text{Ti}-\text{OH}$ 。

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料中 O 和 F 元素主要与 Ti 和 C 元素相连, O 和 F 元素相对含量的变化可通过 Ti 和 C 元素的价键来测量. HF 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料 $\text{C}-\text{Ti}-\text{F}_x$ 对应的峰面积比例为 47.43%, 而 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的 $\text{C}-\text{Ti}-\text{F}_x$ 对应的峰面积比例为 6.41%. 与 HF 溶液相比, LiF/HCl 溶液制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料 Ti 的 2p XPS 光谱中 $\text{C}-\text{Ti}-\text{F}_x$ 对应的峰面积所占的比例明显降低. 此外, 两种刻蚀剂制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的 $\text{C}-\text{Ti}-(\text{OH})_x$ 对应的峰面积比例也存在明显差别, 由 LiF/HCl 溶液制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料 $\text{C}-\text{Ti}-(\text{OH})_x$ 对应的峰面积比例为 57.90%, 由 HF 溶液制备

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料 $\text{C}-\text{Ti}-(\text{OH})_x$ 对应峰面积比例为 36.15%. 总结起来, XPS 结果表明了由 LiF/HCl 溶液制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料表面存在着大量的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{O}$ 官能团, 且其表面 $-\text{F}$ 官能团的比例远小于由 HF 溶液制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料。

3.2 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 气敏特性测试与分析

在室温下, 通过两种刻蚀剂制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器气敏性能如图 4 所示. 图 4(a) 为 HF 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器对不同浓度 NH_3 的响应情况, 其在室温下对 NH_3 的最低检测限可以达到 10 ppm, 响应度为 2.7%. 图 4(b) 为 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器对不同浓度 NH_3 的响应情况, 室温下对 NH_3 的最低检测下限可以达到 1 ppm, 响应度为 2.2%. 同时, LiF/HCl 溶液制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料对 10 ppm (1 ppm = 0.0001%) 浓度 NH_3 的响应度 (5.1%) 也高

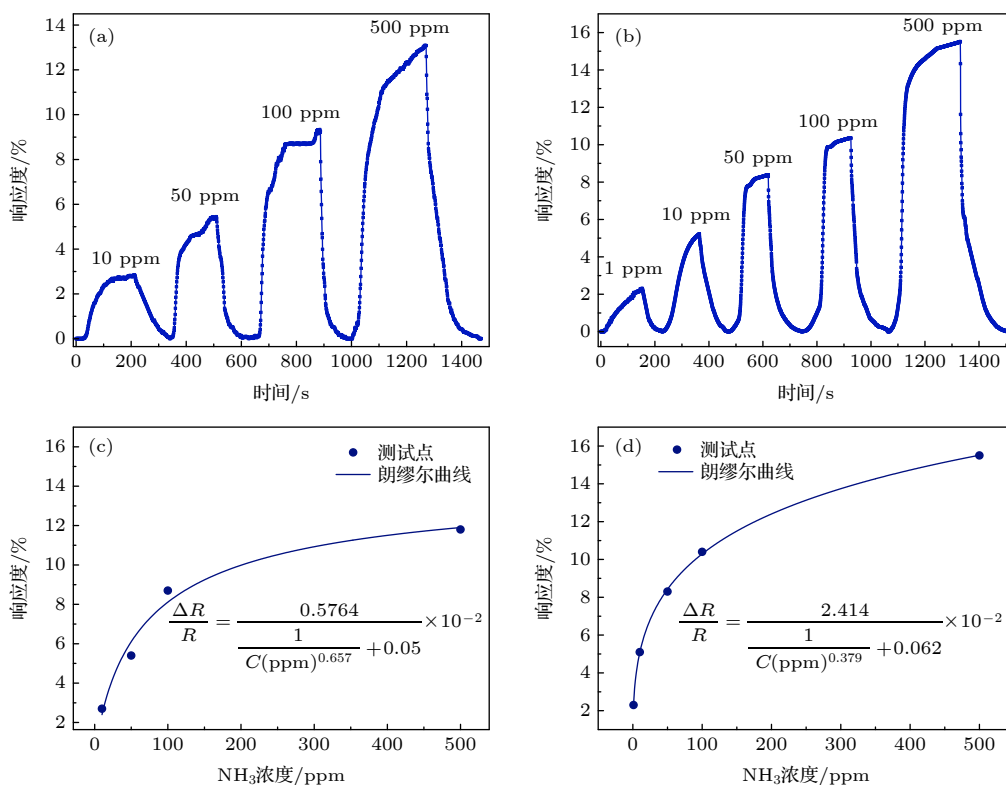


图 4 室温下, (a) HF 溶液, (b) LiF/HCl 溶液刻蚀制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器对不同浓度 NH_3 的响应度; (c) HF 溶液, (d) LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器的响应度随 NH_3 浓度变化的朗缪尔等温线

Fig. 4. Response of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ based gas sensor prepared by etching: (a) HF solution and (b) LiF/HCl solution to NH_3 with different concentrations at room temperature; Langmuir isotherm of the responsivity of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ based gas sensor prepared by the etching of (c) HF solution and (d) LiF/HCl solution.

于 HF 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料 (2.7%). 图 4(c) 和 4(d) 分别为 HF 溶液和 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器的响应度随 NH_3 浓度变化的朗缪尔等温线, 右下角为依据等温线拟合出的函数. 从图中的朗缪尔等温线可以看出, 测试值大部分都落在等温线上, 证明了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器与 NH_3 反应的主要机理为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料与 NH_3 发生电荷转移. 表 2 是图 4(c) 和 4(d) 所对应的朗缪尔等温线系数. 其中, a 是该传感器对 NH_3 检测上限的响应度 (%/ppm) 的预测、 b 为反应的平衡常数, 其值大小与气敏材料本身、目标气体和温度的高低有关, b 值越大, 则传感器灵敏度越高. 结果表明, LiF/HCl 溶液制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器具有更宽的检测范围和更高的灵敏度.

两种刻蚀剂制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器重复性测试响应结果如图 5(a) 和 5(b) 所示, 当 NH_3 浓度为 10 ppm, 重复检测 5 个周期时, 两种刻蚀剂制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器响应-恢复曲线波动较小, 具有良好的重复性.

表 2 图 4(c) 和图 4(d) 朗缪尔等温线系数
Table 2. Figs. 4(c) and 4(d) Langmuir isotherm coefficients.

刻蚀剂	LiF/HCl	HF
工作温度	室温	室温
a	38.94405	14.41327
b	0.06246	0.3099

气敏材料的稳定性和选择性也是气敏材料的重要指标. 为了考察样品的稳定性, 在室温下, 对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器对 10 ppm NH_3 的响应值进行了为期 30 d 的长期稳定性实验. 如图 5(c) 所示. 由 LiF/HCl 溶液制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器稳定性更高, 在第 30 天响应度仅降低到第 1 天的 74%. 而 HF 溶液刻蚀获得的材料在第 30 天对 NH_3 的响应度降低到第 1 天的 32.8%. 分析认为, 由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的传感机理是典型的表面主导过程, 利用 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料刻蚀深度在纳米级别, 表面为致密的层状结构, 与 HF 溶液制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 样品表面膨胀的手风琴状结构相比, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料表面的活性位点更易稳定存

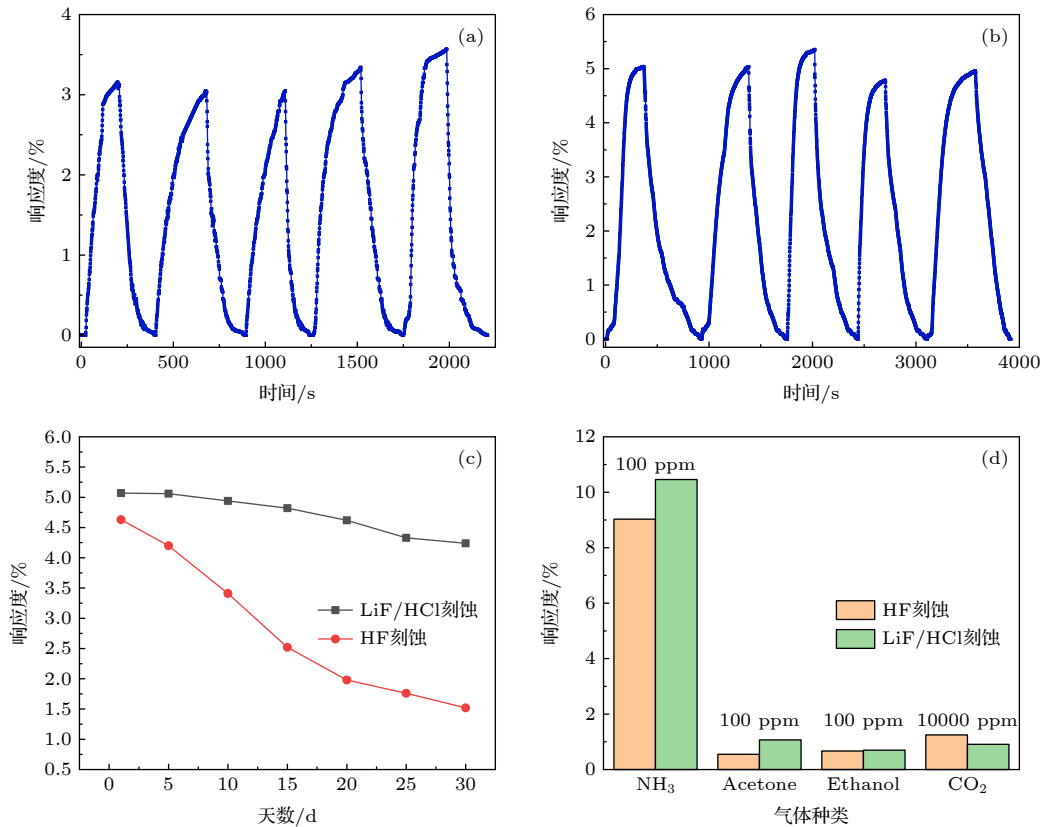


图5 室温下, (a) HF溶液刻蚀制备和(b) LiF/HCl溶液刻蚀制备的 $Ti_3C_2T_x$ 基气体传感器对 10 ppm NH_3 的重复性; (c) 室温下, 两种刻蚀剂刻蚀制备的 $Ti_3C_2T_x$ 基气体传感器对 10 ppm NH_3 的稳定性; (d) 室温下, 两种刻蚀剂刻蚀制备的 $Ti_3C_2T_x$ 基气体传感器对不同气体的响应度

Fig. 5. At room temperature, (a) $Ti_3C_2T_x$ based gas sensor prepared by etching HF solution and (b) $Ti_3C_2T_x$ based gas sensor prepared by etching LiF/HCl solution was repeatable to 10 ppm NH_3 . (c) at room temperature, the stability of $Ti_3C_2T_x$ based gas sensor prepared by two etching agents for 10 ppm NH_3 ; (d) response of $Ti_3C_2T_x$ based gas sensor etched by two etching agents to different gases at room temperature.

在, 表面材料不易塌陷, 提高了 $Ti_3C_2T_x$ 基气体传感器的稳定性.

为了研究 $Ti_3C_2T_x$ 传感器的选择性, 测定了两种刻蚀剂制备的 $Ti_3C_2T_x$ 基气体传感器在室温下对 100 ppm 的 NH_3 、丙酮和乙醇以及 10000 ppm CO_2 的响应情况, 测量结果如图 5(d) 所示. 基于两种刻蚀剂制备的 $Ti_3C_2T_x$ 气体传感器对 NH_3 的响应明显高于对其他气体的响应, 即对 NH_3 表现出良好的选择性. 理论研究表明, NH_3 与 $Ti_3C_2T_x$ 的结合能大于其他 3 种气体^[24], 且 $Ti_3C_2T_x$ 材料表面丰富的—O 和—OH 基团使得 NH_3 更容易吸附在 $Ti_3C_2T_x$ 材料表面, 进而对 NH_3 表现出高响应度. 另外, 当加入 NH_3 、丙酮、乙醇和 CO_2 时, $Ti_3C_2T_x$ 基气体传感器的电阻均增大, 无气体加入时电阻均减小, 表现出 p 型传感特性. $Ti_3C_2T_x$ 基气体传感器的 p 型传感特性可能是由于在 Al 刻蚀过程中材料表面吸附了大量的水和氧等分子, 它们对 $Ti_3C_2T_x$ 材

料起 p 型掺杂剂的作用^[25,26].

上述实验结果证明, 由 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $Ti_3C_2T_x$ 材料对 NH_3 有更低的检测下限、更高的灵敏度和稳定性, 更宽的浓度检测范围.

为了研究制备的 $Ti_3C_2T_x$ 材料对 NH_3 高灵敏度背后的物理机制, 基于密度泛函理论 (DFT) 计算了 $Ti_3C_2T_x$ 材料和 NH_3 之间的吸附能. 本文分别研究了 NH_3 与 $Ti_3C_2(OH)_2$, $Ti_3C_2O_2$ 和 $Ti_3C_2F_2$ 之间的吸附能. 图 6(a)—6(c) 分别为 $Ti_3C_2(OH)_2$, $Ti_3C_2O_2$ 和 $Ti_3C_2F_2$ 与 NH_3 具有最强吸附能的分子架构. NH_3 与 $Ti_3C_2(OH)_2$, $Ti_3C_2O_2$ 和 $Ti_3C_2F_2$ 之间的最小吸附能分别为 -0.890 eV, -0.705 eV 和 -0.467 eV, 结果表明, $Ti_3C_2(OH)_2$ 与 NH_3 表现出最强的吸附能. 本文模拟结果与之前发表的研究一致^[27]. 因此, LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $Ti_3C_2T_x$ 材料表面较大比例的—OH 和—O 官能团使 $Ti_3C_2T_x$ 基气体传感器对 NH_3 具有更好的气敏响应.

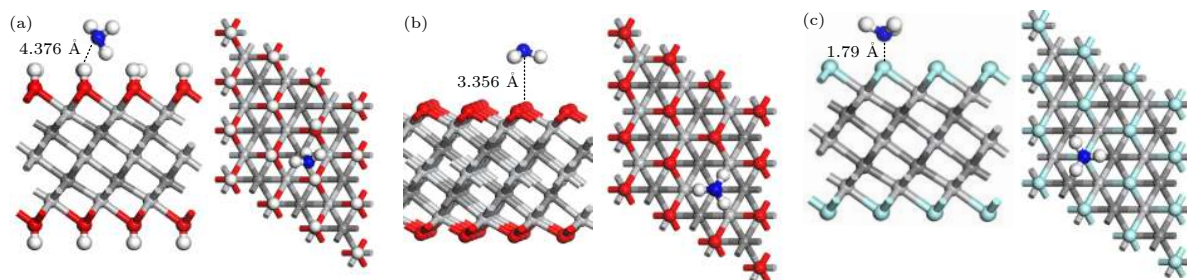


图6 气体分子吸附在不同端接官能团 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上的密度泛函理论模拟结果 (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 和 (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 上 NH_3 最小能量配置的侧面和顶部视图 ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)

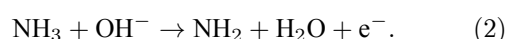
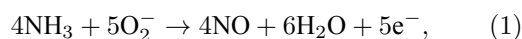
Fig. 6. DFT simulation results of gas molecules adsorbed on different terminated functional groups $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Side and top views of the minimum energy configuration for NH_3 on (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ and (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$).

3.3 气敏机理分析

由气敏测试结果可以得出, LiF/HCl 溶液制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 样品对 NH_3 的响应度高, 检测限低, 长期稳定性好. 现分析两种刻蚀剂刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器气敏性能存在差异的原因.

理论上, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料被认为具有金属性质, 然而其电学性质可以通过表面终端调整为半导体性质^[28]. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料表面官能团的存在可以将金属 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料变成窄带隙半导体^[29]. 具体来说, 官能团的存在会导致表面偶极极化, 使电阻降低到半导体水平, 从而可以在化学电阻传感器中实现气体传感. 所制备器件的传感性能归因于目标气体在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料表面的有效吸附/脱附^[27,30], 吸附/脱附过程导致 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料表面电学状态变化. 对于 MXene, 气体吸附可以发生在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料表面的活性缺陷位点, 也可以与表面官能团相互作用^[31]. 有官能团时, 气体吸附是由静电力等分散力引起的, 由于分子间力较弱, 导致阻力变化较小. 另一方面, 气体吸附可能是由于气体分子取代了表面官能团, 吸附剂与目标气体之间的载流子转移^[25], 导致 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的电阻发生显著变化.

其中, 电子施主分子主要通过目标气体分子与部分带电官能团或缺陷之间的分散力吸附在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的活性位点上. 如果吸附气体分子被—OH 等官能团吸收, 它们通过氢键结合会更强, 结合能更大^[24]. 电子从目标气体转移到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料表面上, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的多数载流子浓度降低, 导致 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器的电阻增加. 本文制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的传感机理是典型的表面主导过程, 图7显示了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料对 NH_3 的气体传感机理, NH_3 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料反应式如下:



NH_3 分子可以吸附在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的—OH 和—O 等表面官能团上, 通过 (1) 式和 (2) 式产生电子, 导致 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器电阻增大.

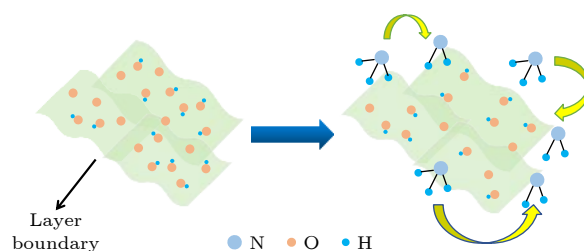


图7 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器对 NH_3 的传感机理

Fig. 7. Sensing mechanism of NH_3 by $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ based gas sensor.

大量研究表明, 半导体材料的比表面积, 表面官能团的种类和数量均可对气体传感器的气敏性能产生影响. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料表面较大的比表面积和丰富的—OH 与—O 官能团有利于提高 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器的气敏性能. 本文中, 制备的两种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料具有基本相同的比表面积, 然而由 LiF/HCl 溶液制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器却具有较高的灵敏度和稳定性, 较宽的浓度检测范围以及较低检测下限. 前文中 XPS 结果表明, 与 HF 溶液刻蚀相比, 在 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料表面, —OH 和—O 官能团占主要部分. 同时, 基于密度泛函理论计算表明, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 与 NH_3 的吸附能均大于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 与 NH_3 的吸附能. 所以, 较高比例的—OH 和—O 官能团使得 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料气敏性能优于 HF 刻蚀制备获得的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料.

因此分析认为, 传感器优异的气敏性能主要是由于 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料表面较高比例的—OH 和—O 官能团, 因此, 表面丰富的—OH 和—O 官能团在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器传感过程中占据主导地位.

4 结 论

综上所述, 本文采用了两种不同的刻蚀剂来制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料, 对所获得的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 样品进行了 SEM 和 XPS 能谱分析. SEM 结果表明, HF 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料具有更大的比表面积; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料在室温下对还原性气体 NH_3 具有优越的气敏性能. XPS 结果表明, 由 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料表面存在着更多的—OH 和—O 等官能团. 由 HF 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器对 NH_3 的最低检测限为 10 ppm, 响应度为 2.7%; 由 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器室温下对 NH_3 的最低检测下限可以达到 1 ppm, 响应度为 2.2%. 另外由 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器还具有较宽的浓度检测范围和较高的稳定性. 分析认为, 传感器优异的气敏性能主要是由于 LiF/HCl 溶液刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料表面较高比例的—OH 和—O 官能团, 因此, 表面丰富的—OH 和—O 官能团在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器传感过程中占据主导地位. 本文制作的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基气体传感器在室温下就能正常工作, 同时该传感器质量轻、体积小. 本文的实验研究对于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的制备和传感器机理研究具有一定的意义.

参考文献

- [1] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W 2011 *Adv. Mater.* **23** 4248
- [2] Deysher G, Shuck C E, Hantanasirisakul K, Frey N C, Foucher A C, Maleski K, Sarycheva A, Shenoy V B, Stach E A, Anasori B, Gogotsi Y 2020 *ACS Nano* **14** 204
- [3] Sokol M, Natu V, Kota S, Barsoum M W 2019 *Trends Environ. Anal. Chem.* **1** 210
- [4] Tao Q, Lu J, Dahlqvist M, Mockute A, Calder S, Petruhins A, Meshkian R, Rivin O, Potashnikov D, Caspi E a N, Shaked H, Hoser A, Opagiste C, Galera R M, Salikhov R, Wiedwald U, Ritter C, Wildes A R, Johansson B, Hultman L, Farle M, Barsoum M W, Rosen J 2019 *Chem. of Mater.* **31** 2476
- [5] Shein I R, Ivanovskii A L 2013 *Micro Nano Lett.* **8** 59
- [6] Ding L, Wei Y, Li L, Zhang T, Wang H, Xue J, Ding L X, Wang S, Caro J, Gogotsi Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 155
- [7] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16098
- [8] Ding L, Wei Y, Wang Y, Chen H, Caro J, Wang H 2017 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **56** 1825
- [9] Khazaei M, Ranjbar A, Ghorbani Asl M, Arai M, Sasaki T, Liang Y, Yunoki S 2016 *Phys. Rev. B* **93** 205125
- [10] Yang Z, Jiang L, Wang J, Liu F, He J, Liu A, Lv S, You R, Yan X, Sun P, Wang C, Duan Y, Lu G 2021 *Sens. Actuators B Chem.* **326** 128828
- [11] Tai H, Duan Z, He Z, Li X, Xu J, Liu B, Jiang Y 2019 *Sens. Actuators B Chem.* **298** 126874
- [12] Wu M, He M, Hu Q, Wu Q, Sun G, Xie L, Zhang Z, Zhu Z, Zhou A 2019 *ACS Sens.* **4** 2763
- [13] Feng A, Yu Y, Wang Y, Jiang F, Yu Y, Mi L, Song L 2017 *Mater. Des.* **114** 161
- [14] Halim J, Lukatskaya M R, Cook K M, Lu J, Smith C R, Naslund L A, May S J, Hultman L, Gogotsi Y, Eklund P, Barsoum M W 2014 *Chem. Mater.* **26** 2374
- [15] Yang S, Zhang P, Wang F, Ricciardulli A G, Lohe M R, Blom P W M, Feng X 2018 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **57** 15491
- [16] Huang D P 2020 *Ph. D. Dissertation*(Jinan: Shandong University) (in Chinese) [黄大朋 2020 博士学位论文(济南: 山东大学)]
- [17] Lee E, VahidMohammadi A, Prorok B C, Yoon Y S, Beidaghi M, Kim D J 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 37184
- [18] Alhabeab M, Maleski K, Anasori B, Lelyukh P, Clark L, Sin S, Gogotsi Y 2017 *Chem. Mater.* **29** 7633
- [19] Cheng Y, Ma Y, Li L, Zhu M, Yue Y, Liu W, Wang L, Jia S, Li C, Qi T, Wang J, Gao Y 2020 *ACS Nano* **14** 2145
- [20] Halim J, Cook K M, Naguib M, Eklund P, Gogotsi Y, Rosen J, Barsoum M W 2016 *Appl. Surf. Sci.* **362** 406
- [21] Wu Y, Nie P, Wang J, Dou H, Zhang X 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 39610
- [22] Kim S J, Koh H J, Ren C E, Kwon O, Maleski K, Cho S Y, Anasori B, Kim C K, Choi Y K, Kim J, Gogotsi Y, Jung H T 2018 *ACS Nano* **12** 986
- [23] Ghidui M, Halim J, Kota S, Bish D, Gogotsi Y, Barsoum M W 2016 *Chem. Mater.* **28** 3507
- [24] Choi Y R, Yoon Y G, Choi K S, Kang J H, Shim Y S, Kim Y H, Chang H J, Lee J H, Park C R, Kim S Y, Jang H W 2015 *Carbon* **91** 178
- [25] Geistlinger H 1993 *Sens. Actuators B Chem.* **17** 47
- [26] Lu G, Ocola L E, Chen J 2009 *Nanotechnology* **20** 445502
- [27] Yu X F, Li Y C, Cheng J B, Liu Z B, Li Q Z, Li W Z, Yang X, Xiao B 2015 *ACS Appl. Mater. Inter.* **7** 13707
- [28] Tang Q, Zhou Z, Shen P 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 16909
- [29] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y 2017 *Nature Reviews Materials* **2** 16098
- [30] Xiao B, Li Y C, Yu X F, Cheng J B 2016 *Sens. Actuators B Chem.* **235** 103
- [31] Ghosh R, Singh A, Santra S, Ray S K, Chandra A, Guha P K 2014 *Sens. Actuators B Chem.* **205** 67

Preparation and gas sensing properties of a novel two-dimensional material $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene*

Han Dan Liu Zhi-Hua Liu Lu-Lu Han Xiao-Mei
Liu Dong-Ming Zhuo Kai[†] Sang Sheng-Bo[‡]

(Taiyuan University of Technology, College of information and computer, MicroNano System Research Center, Taiyuan 030600, China)

(Received 2 June 2021; revised manuscript received 5 September 2021)

Abstract

Since the discovery of graphene materials, two-dimensional materials have been widely recognized and gradually applied. Two-dimensional transition metal carbides (MXenes) have better mechanical, magnetic and electrical properties than traditional two-dimensional materials. In this work, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ samples are prepared by etching Ti_3AlC_2 with different etching agents for the solutions of HF and LiF/HCl. The effects of etching agents on the structure and gas sensing properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ materials are studied by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and gas sensing properties analysis. The material structure analysis shows that both HF and LiF/HCl etching agents have good etching effect on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ material. The results of gas sensing properties show that the gas sensing properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ prepared by LiF/HCl etching agent is better than by HF etching agent, and the wide range, high sensitivity and high stability of NH_3 detection can be achieved at room temperature. The analysis shows that the high sensing performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ prepared by LiF/HCl solution etching is mainly due to the high proportion of —O and —OH functional groups on the surface of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. The experimental studies can lay a theoretical foundation for studying the gas sensing and practical application of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ based sensor.

Keywords: two-dimensional materials, MXene, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, gas sensor

PACS: 07.07.Df, 81.07.-b, 81.05.Zx, 73.40.-c

DOI: [10.7498/aps.71.20211048](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211048)

* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China(Grant No.62031022) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51975400, 61971301).

[†] Corresponding author. E-mail: zhuokai@tyut.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: sunboa-sang@tyut.edu.cn