

室温下WS₂/碳化钛MXene复合材料对正丁醇的气敏探测

李欣悫

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2024年1月18日; 录用日期: 2024年2月23日; 发布日期: 2024年2月29日

摘要

本文采用水热法制备了WS₂/碳化钛MXene纳米复合材料。通过控制TAA的加入来控制WS₂的含量。在室温下对不同比例的WS₂/碳化钛MXene复合样品进行对正丁醇敏感特性进行了研究, 发现Ti₃C₂T_x:WS₂ (5:1)传感材料对正丁醇显示出最佳的传感性能。本文提供了一种增强碳化钛MXene气敏性能的途径, 这对碳化钛MXene未来在室温下的应用具有重要意义。

关键词

WS₂/碳化钛MXene复合材料, 正丁醇, 室温, 气敏探测

Gas Sensitive Detection of N-Butanol by WS₂/Titanium Carbide MXene Composites at Room Temperature

Xinhui Li

School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Jan. 18th, 2024; accepted: Feb. 23rd, 2024; published: Feb. 29th, 2024

Abstract

In this paper, WS₂/Titanium carbide MXene nanocomposites were prepared by hydrothermal method. The content of WS₂ is controlled by controlling the addition of TAA. The sensitivity of WS₂/titanium carbide MXene composite samples to n-butanol was studied at room temperature. It was found that Ti₃C₂T_x:WS₂ (5:1) sensor material showed the best sensing performance to n-butanol.

This paper provides a way to enhance the gas sensitive performance of titanium carbide MXene, which is of great significance for the future application of titanium carbide MXene at room temperature.

Keywords

WS₂/Titanium Carbide MXene Composite, N-Butanol, Room Temperature, Gas Sensitive Detection

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 各种新型二维材料相继问世, 石墨炔、MXene、黑磷等如雨后春笋般被开发出来, 它们逐渐赶超石墨烯跃居材料界的热门前沿, 其中, MXene 还成为材料领域的又一匹黑马。MXene 是一种新型过渡金属碳/氮化物二维纳米层状材料, 它独特的理化性质使其近年来在能源存储与转换、传感器、光催化、生物医学等多个领域, 特别是在气敏传感器领域受到学界广泛关注[1] [2] [3] [4] [5]。Bu 的团队通过在 2D Ti₃C₂T_x 片上原位固化 ZIF-67 前驱体, 成功合成了新型多孔 Co₃O₄/Ti₃C₂T_x MXene 纳米复合材料[6]。Liu 等人通过简便的水热途径成功合成了 α-Fe₂O₃ 和 Ti₃C₂T_x MXene 的异质复合材料。基于 α-Fe₂O₃/Ti₃C₂T_x MXene 复合材料的传感器对丙酮表现出出色的选择性, 并显示出高响应、快速的响应和恢复和室温下突出的可重复性, 这是由于复合材料可以提高载流子传输速率, 抑制团聚, 促进气敏性能的提高[7]。在 Sahil Gasso 等人的研究中[8], 他们成功地合成了 Ti₃C₂T_x/WO₃ 纳米棒复合材料, 通过原位水热法用于在室温下检测二氧化氮气体。此项工作的结构研究表明, 复合材料中的 Ti₃C₂T_x 显著限制了三氧化钨纳米棒的聚集, 增加了界面接触, 增加了气体吸附表面积, 加快了电荷传输, 从而在室温下对二氧化氮表现出与湿度无关的稳定、可逆和可重复的传感特性。

正丁醇是一种具有危险特性的气体, 其包括燃爆、中毒、腐蚀等危险。正丁醇蒸气与空气混合物在一定范围内会形成可燃性气体。在有火源或高温情况下, 很容易燃烧或爆炸, 造成人员伤亡和财产损失。如果长期接触或大量吸入, 会造成呼吸道、眼睛和皮肤刺激。同时, 它还会对中枢神经和消化系统产生影响, 引起头痛、眩晕、恶心、呕吐等症状, 甚至引起意识混乱、昏迷等中毒反应。其次正丁醇具有一定的腐蚀性, 在接触皮肤、眼睛等部位时会引起不同程度的刺激或损伤。长期接触或大量吸入会造成慢性中毒或严重的伤害。因此, 开发一种正丁醇传感器是十分有必要的。Guo W 等人通过一步水热法成功合成了镍掺杂的 Bi₂WO₆ 与纯 Bi₂WO₆ 和其他 Ni 掺杂 Bi₂WO₆ 相比, 4 at% Ni-Bi₂WO₆ 传感器具有最高的气体响应(31.2)、快速的响应 - 恢复特性、良好的稳定性和对 325°C 30 ppm 正丁醇的独特选择性。增强的气敏性能可归因于其独特的分层绣球状结构、大的比表面积、低的带隙能量、高的电子分离效率和丰富的氧空位[9]。Chen X 等人通过简单的一锅法水热法制备了 NiO 修饰的 ZnO 纳米粒子和自组装纳米片。其对正丁醇表现除了较好的选择性, 气敏性能主要通过异质结的形成得到增强, 而 NiO 的添加也增加了表面积并为反应提供了更多的吸附位点[10]。以碳化钛 MXene 为基底的复合材料也可用于正丁醇的检测。Song X 等人通过在二维层状碳化物材料 Ti₃C₂T_x MXene 上原位生长 n 型氧化物半导体 Fe₂O₃ 纳米粒子构建异质结结构, 开发的传感器在 150°C 下对 100 ppm 正丁醇表现出优秀响应, 与纯 Fe₂O₃ 传感器相比提高了 22 倍。该传感器还表现出出色的选择性、再现性和出色的长期稳定性。气敏性能的显著增强取决于金

属氧化物与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 之间形成的肖特基异质结以及协同效应[11]。但室温下检测正丁醇的碳化钛 MXene 复合材料还有所空缺。

本文采用一步水热法制备了 WS_2 /碳化钛 MXene 纳米复合材料。在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 上生长的硫化钨纳米片是超薄的, 有利于气体传感。此外, 还实现了复合材料的高选择, WS_2 /碳化钛 MXene 纳米复合材料可在室温下选择性地检测正丁醇。这项工作为开发在室温下以碳化钛 MXene 为基底的气体传感材料提供了一个可行的途径。

2. 实验部分

2.1. 化学品和材料

六氯化钨(WCl_6 , 99.9%)、硫代乙酰胺(TAA, CH_3CSNH_2 , 99.0%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 99.0%)、盐酸(HCl , 99.0%)、氟化锂(LiF , 99.0%)、碳铝钛(Ti_3AlC_2 , 98.0%, 200 目)购自阿拉丁工业公司。

2.2. 样品的合成策略

2.2.1. 碳化钛 MXene 的合成策略

首先, 将 10 ml 浓盐酸加入聚四氟乙烯反应釜内衬中, 在缓慢搅拌下少量多次的加入 1.6 g 氟化锂。再将 1.0 g 碳铝钛少量多次加入其中, 之后把反应釜内衬放入水浴锅中, 将水浴锅温度调至 40 摄氏度、转速调至 500 rpm 反应 48 小时。然后, 将反应混合物倒入离心管中使用离心机 3500 rpm 离心 5 分钟。向剩余固体中加入 1 M 的 HCl 离心三次, 再使用去离子水离心六次。最后, 将剩余固体转移至烧杯中, 加入 100 ml 去离子水, 磁力搅拌 10 分钟, 超声一小时后离心一小时收集上清液, 放入冻干机干燥 24 小时。

2.2.2. WS_2 /碳化钛 MXene 的复合策略

首先, 将 1 mmol 六氯化钨和 10 mmol 硫代乙酰胺加入到 30 ml N,N-二甲基甲酰胺中, 搅拌 5 分钟后加入不同量的碳化钛 MXene 以控制复合比例, 分别加入 184 mg、92 mg 和 18.4 mg 的碳化钛 MXene 命名为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\cdot\text{WS}_2$ (1:1)、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\cdot\text{WS}_2$ (5:1)和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\cdot\text{WS}_2$ (10:1)。之后再对混合溶液搅拌 30 分钟和超声 30 分钟。将混合溶液转移到特氟隆内衬的不锈钢高压釜中, 并在 200°C 下保持 24 小时。最后对产物进行离心收集沉淀物, 分别用蒸馏水和乙醇离心洗涤。最后在 60°C 下干燥 12 小时得到黑色样品。将得到的复合材料和硫化钨放进管式炉中, 通氢气煅烧 400 摄氏度 2 小时冷却后收集样品。流程图如图 1 所示。



Figure 1. Synthesis diagram of WS_2 /Titanium carbide MXene nanocomposites

图 1. WS_2 /碳化钛 MXene 纳米复合材料合成示意图

2.3. 表征

针对样品的相纯度和晶体结构, 采用粉末 x 射线衍射(XRD)测量方法进行了表征。利用扫描电镜(日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜)对其形态和微观结构进行了表征。并且通过 x 射线光电子能谱测量, 对样品表面的化学性质和元素价进行了表征。

2.4. 气敏测试

采用动态测试系统对其传感性能进行了研究。采用模拟空气(80% N₂ 和 20% O₂)作为背景气体。测试系统的温度保持在 25°C ± 2°C。对模拟空气与目标气体进行了动态混合。氢离子、甲苯、丙酮、乙醇、一氧化碳和二氧化氮被用作交叉比较传感特性的目标气体。气体传感器的响应性定义为模拟空气(R_a)和混合模拟空气和目标气体(R_g)时传感器的电阻比($S = R_a/R_g$ 或 $S = R_g/R_a$)。响应恢复间定义为 90%的总电阻变化所需的时间。

3. 讨论和结果

3.1. 结构和形态特征

图 2 显示了材料的 x 射线衍射图样。图 2(a)显示了碳化钛 MXene 和 WS₂ 的特征峰, 对 4 个样品 (Ti₃C₂T_x:WS₂ (1:1)、Ti₃C₂T_x:WS₂ (5:1)、Ti₃C₂T_x:WS₂ (10:1)和 Ti₃C₂T_x MXene)的衍射峰进行比较显示, 随着硫化钨含量的增多, 在 2θ = 14.24°、33.38°、59.24°处的衍射峰强度逐渐增大, 分别对应硫化钨(002)、(101)和(112)的衍射晶面。另外如图 2(b)所示, 当 WS₂ 生长到碳化钛 MXene 上时, 碳化钛 MXene 的 x 射线衍射峰会向左偏移, 这可能是由于碳化钛 MXene 层间距的增加导致的。

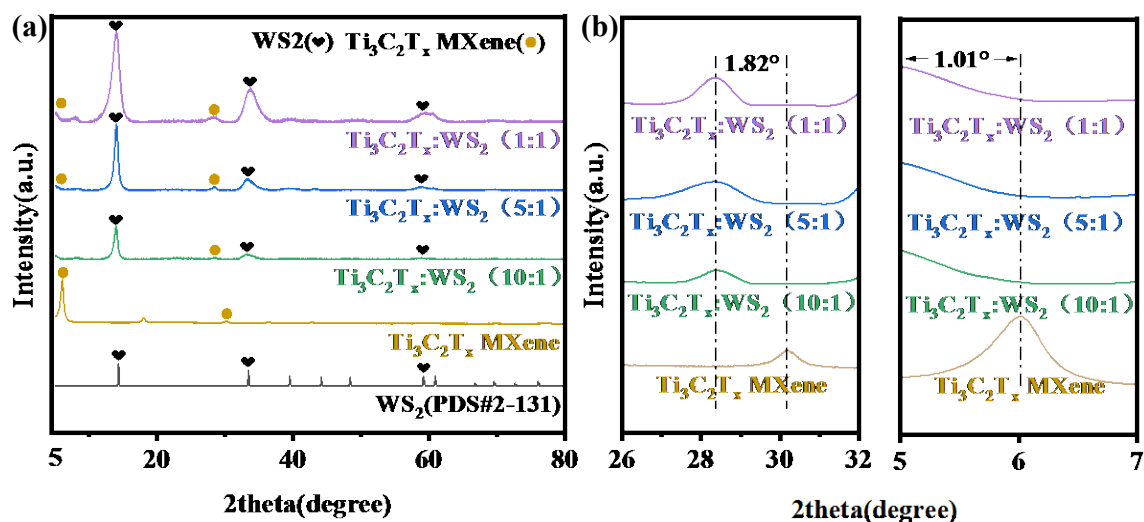


Figure 2. X-ray diffraction pattern
图 2. x 射线衍射图样

图 3 显示了材料的扫描电镜图样。可以观察到, 纯 WS₂ 呈现由小片组成的球花状, 当 WS₂ 与碳化钛 MXene 复合时, WS₂ 的小片会均匀的生长在碳化钛 MXene 上, 随着 WS₂ 比例的增加, 碳化钛 MXene 上的 WS₂ 会越来越密集。碳化钛 MXene 材料表面富含羧基、羟基等官能团。在水热过程中, 利用碳化钛 MXene 纳米片中丰富的钛缺陷和高还原能力, 通过同步自还原稳定过程将金属原子“W”负载到碳化钛 MXene 纳米片上, 并进一步硫化导致了硫化钨纳米片的形成。

图 4 为采集到的样本的 SEM 图像和元素映射图像。根据所提供的 mapping 分析, 在材料中记录了 Ti、S、W 等元素。随着 WS₂ 在复合材料中比例的增加, S 和 W 元素的含量逐渐增高。

如图 5(a)所示为原材料和不同比例复合材料对 5 ppm 气体的选择性, 从中可以看出, 在室温下复合材料对正丁醇有着很好的选择性。而且当 Ti₃C₂T_x:WS₂ 为 5:1 时, 即复合材料 Ti₃C₂T_x:WS₂ (5:1)对正丁醇有着最佳的气敏性能。图 5(b)为 Ti₃C₂T_x:WS₂ (5:1)对 5 ppm 到 1 ppm 正丁醇的动态响应恢复曲线。

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (5:1)对 1 ppm 正丁醇的响应为 1.4, 实现了室温下对低浓度正丁醇的检测并且有良好的恢复性。

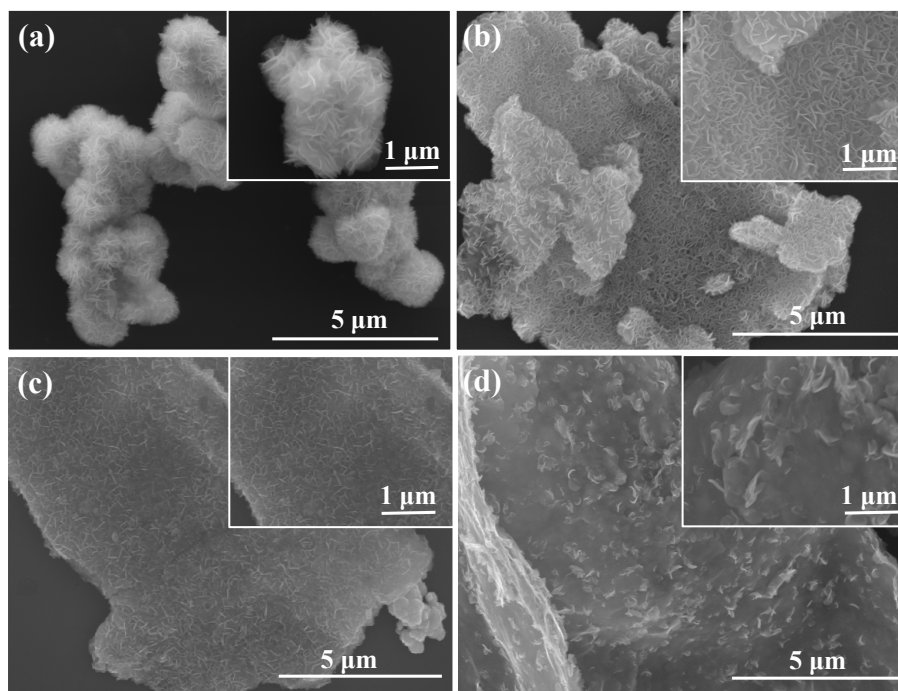


Figure 3. (a) SEM image of WS_2 nanospheres; (b) SEM images of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (1:1); (c) SEM images of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (5:1); (d) SEM image of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (10:1)

图 3. (a) WS_2 纳米球的 SEM 图像; (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (1:1) 的 SEM 图像; (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (5:1) 的 SEM 图像; (d) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (10:1) 的 SEM 图像

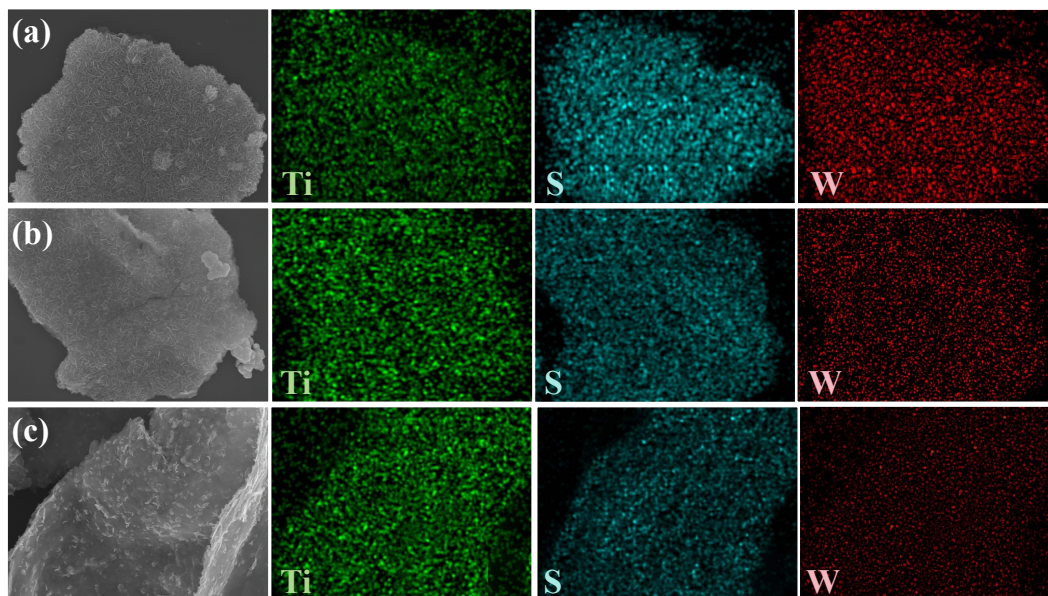


Figure 4. (a) Element mapping image of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (1:1); (b) Element mapping image of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (5:1); (c) Element mapping image of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (10:1)

图 4. (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (1:1) 的元素映射图像; (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (5:1) 的元素映射图像; (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{:WS}_2$ (10:1) 的元素映射图像

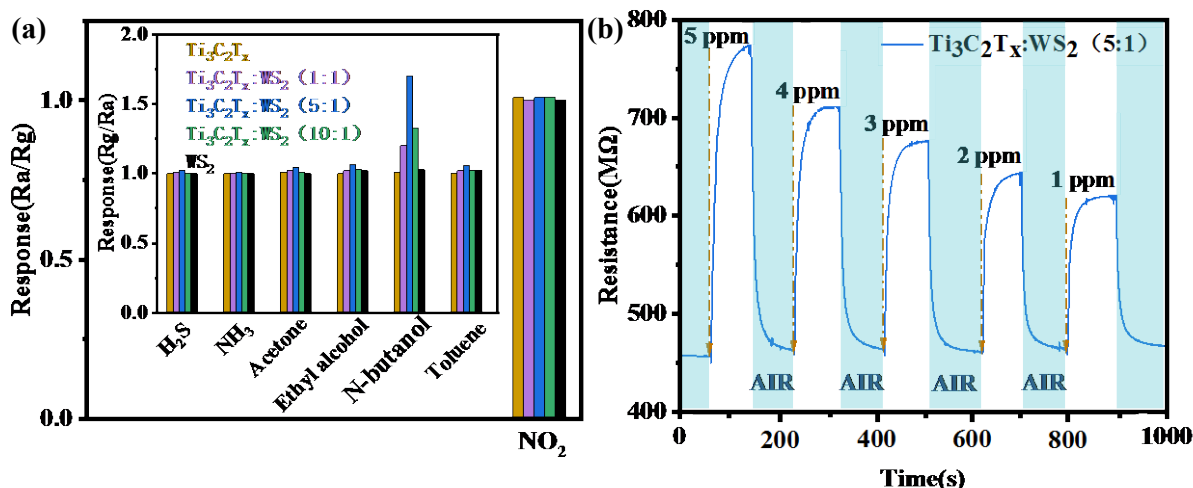


Figure 5. (a) Selectivity of raw materials and composites to different gases; (b) Recovery curve of dynamic response of Ti₃C₂T_x:WS₂ (5:1) to 5 ppm to 1 ppm N-butanol

图 5. (a) 原材料和复合材料对不同气体的选择性; (b) Ti₃C₂T_x:WS₂ (5:1)对 5 ppm 到 1 ppm 正丁醇的动态响应恢复曲线

3.2. 气敏传感机理

通过刻蚀碳铝钛而制备的碳化钛 MXene 表现出 p 型半导体的特性[12]。而硫化钨也是一种 p 型半导体材料，所以从气敏性能上复合材料表现出了 p 型半导体的电子特性。碳化钛 MXene 的加入降低了材料的电阻并提高了载流子传输速率。当 WS₂/Ti₃C₂T_x MXene 复合材料传感器在空气中时，空气中的氧分子将被吸附在 WS₂/Ti₃C₂T_x MXene 上，并从导带中捕获电子，最终形成吸附在材料表面的氧阴离子。当 WS₂/Ti₃C₂T_x MXene 暴露于正丁醇蒸气中时，正丁醇分子被吸附在表面并与被吸附的氧阴离子发生反应。这些反应将电子释放回到 WS₂/Ti₃C₂T_x MXene 材料中。之后这些电子将与 Ti₃C₂T_x MXene 中的空穴结合，导致 WS₂/Ti₃C₂T_x MXene 复合材料中的孔隙载流子会降低，所以 WS₂/Ti₃C₂T_x MXene 的电阻会升高。而碳化钛 MXene 材料上富含 O²⁻、OH⁻ 等表面基团，为气敏传感提供了更多的活性位点。此外，Ti₃C₂T_x MXene 和硫化钨的 p-p 异质结提供了电子传递通道，有利于正丁醇的传感性能。



4. 结论

本文通过简单的水热方法得到了 WS₂/Ti₃C₂T_x MXene 复合材料。超薄硫化钨纳米片均匀分布在 Ti₃C₂T_x MXene 上，相比于原材料纳米球花型的硫化钨，复合材料的比表面积增大，更有利于气体传感性能。这种 Ti₃C₂T_x MXene:WS₂ (5:1)对正丁醇的响应率高于单一材料和其他比例的 WS₂/Ti₃C₂T_x MXene 复合材料，并且有着优秀的选择性。其较好的气敏性能可能归因于复合材料的 p-p 异质结和活性位点间的协同效应。Ti₃C₂T_x MXene:WS₂ (5:1)复合材料传感器可在室温下检测 1 ppm 的正丁醇，本文为室温下检测正丁醇的研究提供了思路。

致 谢

在这篇论文的完成之际，感谢我的导师对我的指导和鼓励，感谢学院提供良好的学习环境，感谢同

学对我的帮助。在学习这段时间里，感谢导师对我在学业和生活方面的关怀和照顾，导师严谨的治学态度，一直是我学习的榜样，她不仅教会了我如何做研究，也教会了我如何做人。感谢同学和朋友对我的帮助，大家一起在紧张的学习之余度过了许多愉快的时光。感谢亲人在我读研期间对我在物质和精神上的支持，使我能顺利完成学业。最后对在这篇文章中引用到的文献作者表示感下一篇同时也感谢各位同学在论文的完成过程中对我的关照。

参考文献

- [1] Jiang, T., Wang, Y. and Chen, G.Z. (2023) Electrochemistry of Titanium Carbide MXenes in Supercapacitor. *Small Methods*, **7**, Article ID: 2201724. <https://doi.org/10.1002/smt.202201724>
- [2] Malina, T., Hamawandi, B., Toprak, M.S., *et al.* (2023) Tuning the Transformation and Cellular Signaling of 2D Titanium Carbide MXenes Using a Natural Antioxidant. *Matter*, **7**, 191-125. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2023.10.026>
- [3] Wang, Z., Guo, Y., Zhang, Q., *et al.* (2022) Alkanolamine Intercalation Assisted Liquid Phase Exfoliation of Titanium Carbide MXene Nanosheets for Highly Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction. *Journal of Molecular Liquids*, **367**, Article ID: 120578. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120578>
- [4] Han, F., Song, Z., Xu, J., *et al.* (2021) Oxidized Titanium Carbide MXene-Enabled Photoelectrochemical Sensor for Quantifying Synergistic Interaction of Ascorbic Acid Based Antioxidants System. *Biosensors and Bioelectronics*, **177**, Article ID: 112978. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.112978>
- [5] Aftab, S., Abbas, A., Iqbal, M.Z., *et al.* (2023) 2D MXene Incorporating for Electron and Hole Transport in High-Performance PSCs. *Materials Today Energy*, **36**, Article ID: 101366. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101366>
- [6] Bu, X., Ma, F., Wu, Q., *et al.* (2022) Metal-Organic Frameworks-Derived Co₃O₄/Ti₃C₂T_x MXene Nanocomposites for High Performance Ethanol Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **369**, Article ID: 132232. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132232>
- [7] Liu, M., Ji, J., Song, P., *et al.* (2021) α -Fe₂O₃ Nanocubes/Ti₃C₂T_x MXene Composites for Improvement of Acetone Sensing Performance at Room Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **349**, Article ID: 130782. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130782>
- [8] Gasso, S. and Mahajan, A. (2022) Development of Highly Sensitive and Humidity Independent Room Temperature NO₂ Gas Sensor Using Two Dimensional Ti₃C₂T_x Nanosheets and One Dimensional WO₃ Nanorods Nanocomposite. *ACS Sensors*, **7**, 2454-2464. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c01213>
- [9] Guo, W., Jian, L., Wang, X., *et al.* (2022) Hydrothermal Synthesis of Ni-Doped Hydrangea-Like Bi₂WO₆ and the Enhanced Gas Sensing Property to N-Butanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **357**, Article ID: 131396. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131396>
- [10] Chen, X., Liu, T., Han, L., *et al.* (2023) High-Response of NiO-Modified Self-Assembled Nanosheets Formed with ZnO Nanoparticles for N-Butanol Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **390**, Article ID: 134011. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134011>
- [11] Song, X., Liu, T., Gu, K., *et al.* (2024) Highly Selective and Ultra-Sensitive Gas Sensor Based on Fe₂O₃/Ti₃C₂T_x MXene Heterostructure for PPB-Level N-Butanol Detection. *Journal of Alloys and Compounds*, **976**, Article ID: 173153. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173153>
- [12] Yao, L., Tian, X., Cui, X., *et al.* (2023) Low Operating Temperature and Highly Selective NH₃ Chemiresistive Gas Sensors Based on a Novel 2D Ti₃C₂T_x/ZnO Composite with p-n Heterojunction. *Applied Physics Reviews*, **10**, Article ID: 031414. <https://doi.org/10.1063/5.0138182>