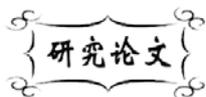


中图分类号: TB383
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 01-0113-08
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.01.004



化学还原石墨烯/MXene 泡沫膜的制备 及其在压力传感器中的应用

冯天昊, 侯成义, 王宏志, 李耀刚, 张青红

东华大学 材料科学与工程学院 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201600

摘要: 本文以氧化石墨烯溶液与 MXene 溶液为主要原料, 通过混合、抽滤、冷冻干燥, 还原等步骤制得了不同质量比的化学还原石墨烯 (rGO)/MXene 泡沫膜; 利用 X 射线衍射仪、场发射扫描电镜、X 射线光电子能谱仪和电化学工作站对其微观结构以及压力传感性能进行了表征。结果表明, MXene 的加入使得石墨烯内部堆叠的纳米片相互连接更为紧密, 在氧化石墨烯与 MXene 质量比在 5:1 时, 所制备的 rGO/MXene 泡沫膜展现出了优异的传感性能, 具有极高的灵敏度和较快的响应时间 (289 ms), 可以捕获低于 200 Pa 压力产生的信号, 具有较宽的压力测量范围。对其进行 1000 次施压和释放的循环, 证实其具有良好的循环稳定性。

关键词: rGO; MXene; 多孔结构; 压力传感器

Reduced Graphene Oxide/MXene Foams and Their Application as Pressure Sensor

Feng Tian-Hao, Hou Cheng-Yi, Wang Hong-Zhi, Li Yao-Gang, Zhang Qing-Hong

Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract: In this work, reduced graphene oxide (rGO)/MXene foams are synthesized by mixing the graphene oxide (GO) solution and MXene solution together at different weight ratios, followed with the procedures of suction filtration, freeze-drying, and reduction. The microstructure and pressure sensing performance of the as-prepared foams were characterized by scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical workstation, etc. The results show that the nanosheets of reduced graphene oxide stack more tightly with the addition of MXene nanosheets. When the mixing weight ratio of graphene oxide to MXene is 5:1, the rGO/MXene foam exhibits the optimal sensing performance as well as high sensitivity. It can capture generated signals

收稿日期: 2019-10-26

收到修改稿日期: 2020-03-05

第一作者: 冯天昊 (1996-), 男, 黑龙江伊春人, 硕士研究生。E-mail: tianhao63@163.com。

通讯作者: 侯成义 (1987-), 男, 河南洛阳人, 副研究员。E-mail: hcy@dhu.edu.cn。

from a wide pressure range even below 200 Pa pressure with a fast response speed (289 ms). Moreover, more than 1000 times pressure apply and release cycles are employed on the rGO/MXene foams, indicating excellent cycle stability.

Keyword: rGO; MXene; Porous structure; Pressure sensor

随着科技的发展, 智能化电子产品在人类活动中扮演了越发重要的作用。人们对可穿戴产品的需求也使得柔性智能电子产品展现出巨大的市场前景^[1,2]。电子皮肤作为一种新型的柔性电子设备具有可弯曲、重量轻、多功能等优点^[3], 主要功能为对外界的作用力 (压力、弯折力、剪切力、振动等) 和温度等^[4]进行测量, 有望促进人与机器、机器与环境之间的友好互动, 在智能电子产品和人工智能等领域具有潜在应用。

压力传感是电子皮肤的重要功能。压力传感器主要有压阻式^[5,6]、压电式^[7,8]、电容式^[9,10]等三种类型。其中, 压阻式传感器具有高灵敏度、快速响应能力和出色的稳定性, 并且具有简单且低成本的制造技术^[11,12]。

近年来, 关于压阻式传感材料的研究大多集中在金属纳米颗粒、导电聚合物和碳材料上^[13,14]。其中, 碳材料——特别是二维 (2D) 碳材料石墨烯——具有丰富的特性, 如具有较大的表面积, 良好的表面亲水性并且适合组装成通用结构^[15,16]。但是, 石墨烯宏观组装体的电导率有待优化, 目前其在压阻式传感器中的实际应用仍有所局限。

最近, 具有独特结构和电子特性的新型 2D 材料 MXene 在传感^[17]、能量储存^[18]、电催化^[19]和电磁屏蔽^[20]等方面展现出优异的应用价值。MXene 材料是一种金属碳化物和金属氮化物材料, 在 2011 年被美国德雷塞尔大学的 Gogotsi 教授课题组首先合成出来^[21]。MXene 材料与石墨烯类似, 具有比表面积高、导电性好且机械强度高优势^[22,23]。Ti₃C₂T_x 是已确定的 MXene 典型代表之一, 是从 Ti₃AlC₂ 相中选择性地蚀刻掉 Al 层而制成^[23], 其中 T_x 代表 O、OH 或 F^[24]。根据相似相溶理论, 较多含氧基团的 GO 可以与 Ti₃C₂T_x 很好地混合, 借助石墨烯宏观组装体构筑的便捷性, 可以设计和构造 rGO/MXene 弹性体以开发新型压阻式传感器。利用了 GO 的大表面积和 Ti₃C₂T_x 的良好电导率, 可以极大改善传统石墨烯压阻式传感器的灵敏性^[25]。此外, 具有较大表面的 rGO 将会覆盖大部分 Ti₃C₂T_x 纳米片 (小于 1 μm), 可以在一定程度上避免 Ti₃C₂T_x 的氧化^[26]。同时, 弹性体具有丰富的 3D 网络结构可以增强其几何效果^[27], 使压阻传感器具有更好的分辨能力和更宽的压力范围。

本文通过以氧化石墨烯溶液与 MXene 溶液为主要原料, 通过混合、抽滤、冷冻干燥等方法制备出了 rGO/MXene 泡沫膜, 并对其进行了相关表征与传感性能测试。结果表明 MXene 的加入使得内部堆叠的纳米片相互连接更为紧密, 产生更多的孔隙, 所制得的 rGO/MXene 泡沫膜具有较高的灵敏度和良好的压阻式传感性能。

1 实 验

1.1 氧化石墨烯分散液和 MXene 溶液的制备

氧化石墨烯粉末购自南京先丰纳米材料科技有限公司。将氧化石墨烯粉末超声分散在超纯水中, 制备氧化石墨烯分散液。

将 1 g Ti₃AlC₂ 缓慢加入 20 mL 溶解了 1 g 氟化锂的 9 M 盐酸溶液中, 在 35°C 下搅拌 24 h, 洗涤离心溶液直至溶液 pH ≥ 6。然后, 在冷浴中超声处理 120 min, 在转速在 3500 r/min 的条件下离心 5 min, 去除上层清液。MXene 溶液浓度通过抽滤、干燥和称重 MXene 薄膜重量来量化。

1.2 rGO/MXene 泡沫膜的制备

将 2 mg/mL GO 溶液与 MXene 溶液混合, 然后冷浴超声处理 20 min。为了确认 rGO/MXene 泡沫膜的最佳性能, 制备了不同质量比的 GO/MXene (10:1、5:1、2:1) 的混合溶液。通过对混合溶液进行抽滤, 将对抽滤的薄膜进行冷冻干燥, 得到多孔的 GO/MXene 泡沫膜。将 GO/MXene 泡沫膜放入管式炉中, 在 200°C 下 5% H₂ 和 95% Ar 的混合气流中还原 6 h, 获得 rGO/MXene 泡沫膜。

1.3 样品表征与传感性能测试

使用日本 Rigaku 公司的 D/max-2550 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对化学还原石墨烯粉末、MXene 粉末和 rGO/MXene 泡沫膜进行物性分析, Cu K α 为射线源 (40 KV 和 100 Ma)。使用美国 ThermoFisher Scientific 公司的 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对 rGO/MXene 泡沫膜进行物相分析。使用日本 Hitachi 公司的 ModelS-4800 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察 rGO/MXene 泡沫膜的微观形貌。测试传感性能的仪器是法国 Bio-Logic 公司的 VSP-300 型电化学工作站。

2 结果与讨论

2.1 rGO、MXene 和 rGO/MXene 泡沫膜的 X 射线衍射图谱

分别对 rGO、MXene 和 rGO/MXene 泡沫膜进行了 X 射线衍射分析, 结果如图 1 所示。

对 rGO 进行的测试发现, 在 $2\theta = 25.8^\circ$ 处出现了一个坡度较缓的宽峰, 这是 rGO 的特征峰。使用氟化锂和盐酸对 Ti₃AlC₂ 进行刻蚀制备得到的 MXene 在 $2\theta = 6.7^\circ$ 处出现了一个高强度的衍射峰, 对应于 MXene 的 (002) 晶面。而在 rGO/MXene 泡沫膜中均可观察到在 $2\theta = 25.8^\circ$ 处属于 rGO 的特征峰和在 $2\theta = 6.7^\circ$ 处属于 MXene 的特征峰, 表明经过了冷冻干燥和热处理后的 rGO/MXene 泡沫膜物相并未发生改变。

2.2 rGO/MXene 泡沫膜的 X 射线光电子能谱

对 rGO/MXene 泡沫膜的表面进行了 X 射线光电子能谱表征, 结果如图 2 所示。图 2 (a)是

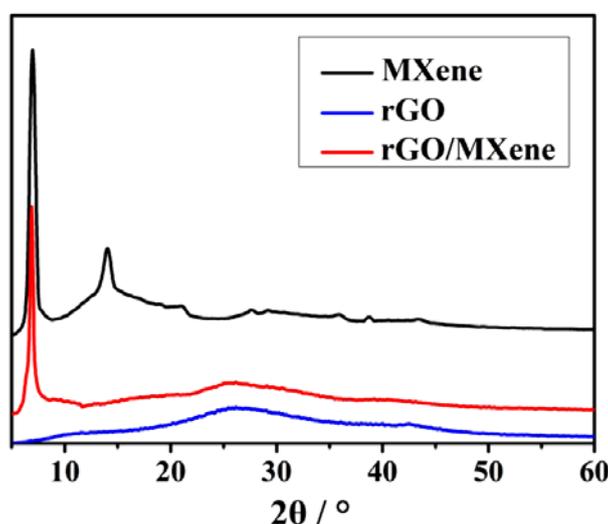


图 1 rGO、MXene 和 rGO/MXene 泡沫膜的 XRD 图谱
Figure 1 XRD pattern of the as-synthesized rGO, MXene and rGO/MXene foam films

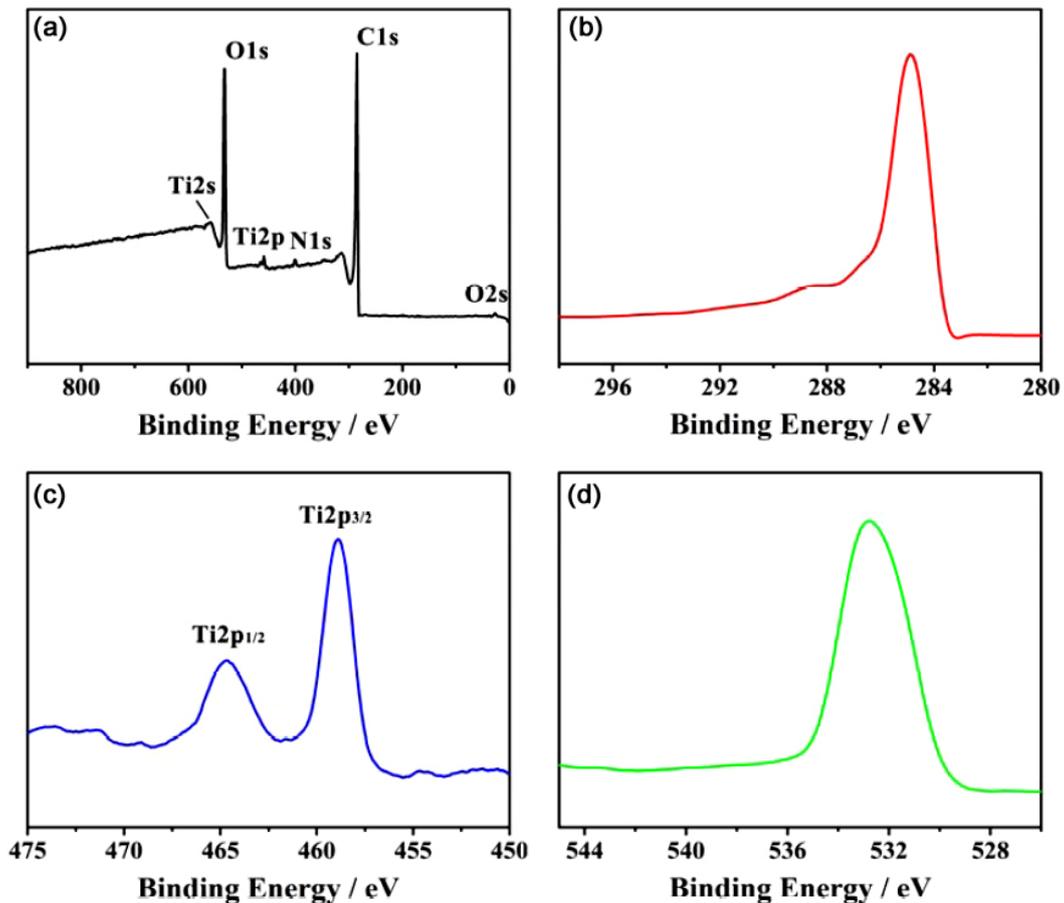


图 2 rGO/MXene 泡沫膜的 XPS 图谱; (a) 全谱; (b) C1s 图谱; (c) Ti2p 图谱; (d) O 1s 图谱
Figure 2 (a) XPS spectra of rGO/MXene foam films and (b) C1s spectra; (c) Ti2p spectra; (d) O 1s spectra

rGO/MXene 泡沫膜表面的全谱; 图 2 (b) 显示在结合能 285 eV 附近出现了一个吸收峰, 是 C 1s 峰; 图 2 (c) 显示在结合能 458 eV 和 464 eV 附近出现了两个吸收峰, 分别是 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 峰; 图 2 (d) 显示在结合能 532 eV 附近出现了一个吸收峰, 是 O 1s 峰。结合 XPS 图谱可知, rGO/MXene 泡沫膜表面含有 C、O、Ti 和 N 元素。

2.3 rGO/MXene 泡沫膜的形貌结构

图 3 为纯 rGO 泡沫膜与 rGO/MXene 泡沫膜的扫描电镜照片。从图 3 (a)、(b) 中可以看出, 纯 rGO 泡沫膜与 rGO/MXene 泡沫膜的内部均具有 3D 网络结构。随着 MXene 的加入, 内部堆叠的纳米片相互连接得更为紧密。而图 3 (c)、(d) 所示的截面显微结构照片也验证了在纯 rGO 泡沫膜与 rGO/MXene 泡沫膜的内部均存在这 3D 网络结构, 同时可以看出 rGO/MXene 泡沫膜内部结构相较纯 rGO 泡沫膜更多也为密集。

2.4 传感性能测试

rGO/MXene 泡沫膜的传感机制为: 当外界对 rGO/MXene 泡沫膜施加一个力时, 其内部孔隙会发生形变, 导致内部纳米片层形成更多接触, 相互连接得更为紧密, 形成更多的导电路径, rGO/MXene 泡沫膜的电阻值发生变化。

如图 4 (a) 所示, 当对 rGO/MXene 泡沫膜施加不同压力时, rGO/MXene 泡沫膜的电阻值会发生

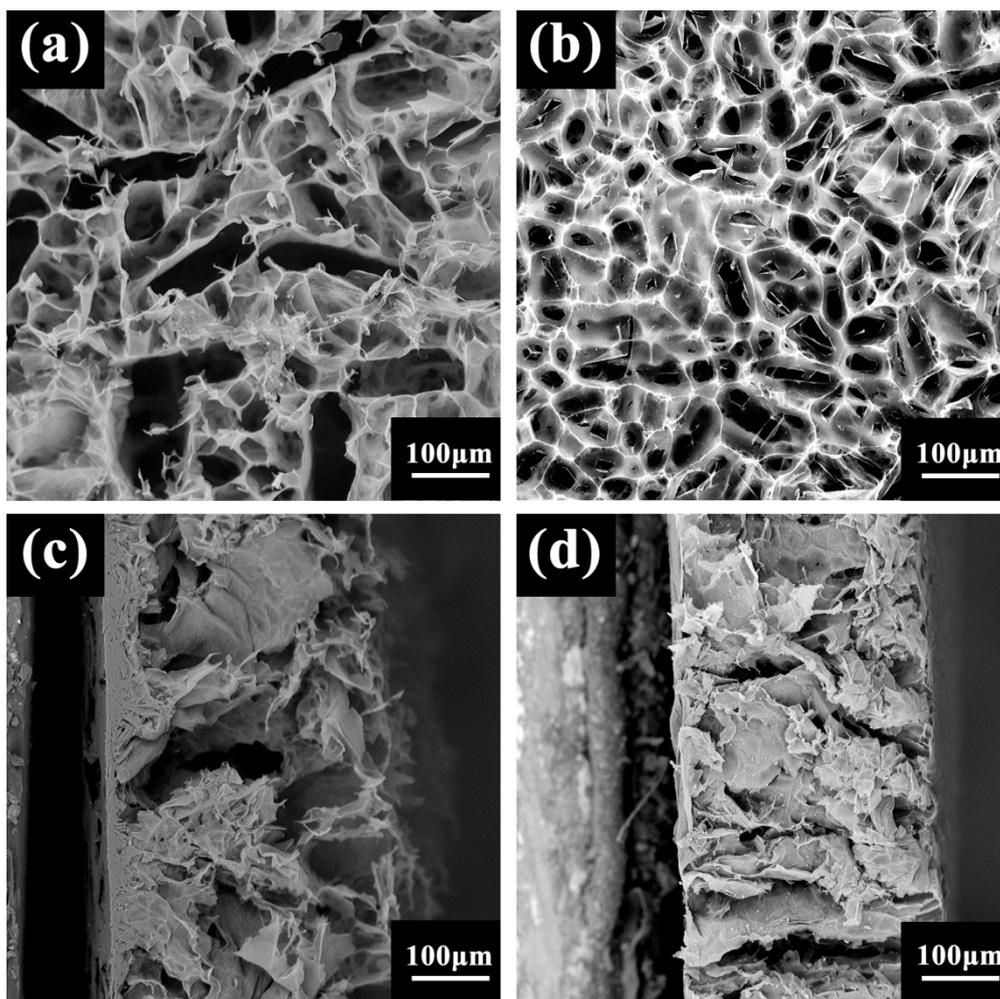


图 3 (a) rGO 泡沫膜的表面 SEM 照片; (b) rGO/MXene 泡沫膜的表面 SEM 照片; (c) rGO 泡沫膜的截面 SEM 照片; (d) rGO/MXene 泡沫膜的截面 SEM 照片

Figure 3 SEM images of (a) surface of rGO foam films, (b) surface of rGO/MXene foam films, (c) cross-section of rGO foam films and (d) cross-section of the rGO/MXene foam films

变化。通过 IV 曲线从 -0.5 V 到 0.5 V 的线性关系可以看出, 随着压力的增加, IV 曲线的斜率增加, 表明 rGO/MXene 泡沫膜的电阻率不断降低。

灵敏度是确认压力传感性能的重要参数, 可以反映出传感测量效果和精度。灵敏度的公式可由下式给出:

$$GF = \frac{dx}{dP} \quad (1)$$

式中, GF 为灵敏度 (Gauge Factor), x 是相对输出信号, P 是施加的刺激。相对灵敏度的单位根据施加的刺激而变化。如施加的刺激为压力时, 灵敏度的单位是 kPa^{-1} [28]。

不同比例 rGO 和 MXene 在相同压强下的相对电流变化也有所不同, 如图 4 (b) 所示。可以看出, 在不同的 rGO 和 MXene 比例中, 相对于大比例 (2:1) 和小比例 (10:1) 而言, 中比例 (5:1) 具有最高的灵敏度。同时, 相比纯 rGO 泡沫膜, 添加了 rGO/MXene 的泡沫膜具有更好的灵敏度。这主要是因为当具有金属导电性的 MXene 添加到 rGO 中时, rGO/MXene 泡沫膜的电流变化大于纯 rGO 泡沫膜的电流变化。在 rGO 浓度恒定的情况下, 随着 MXene 含量的增多, 导电路径增多, 混合泡沫

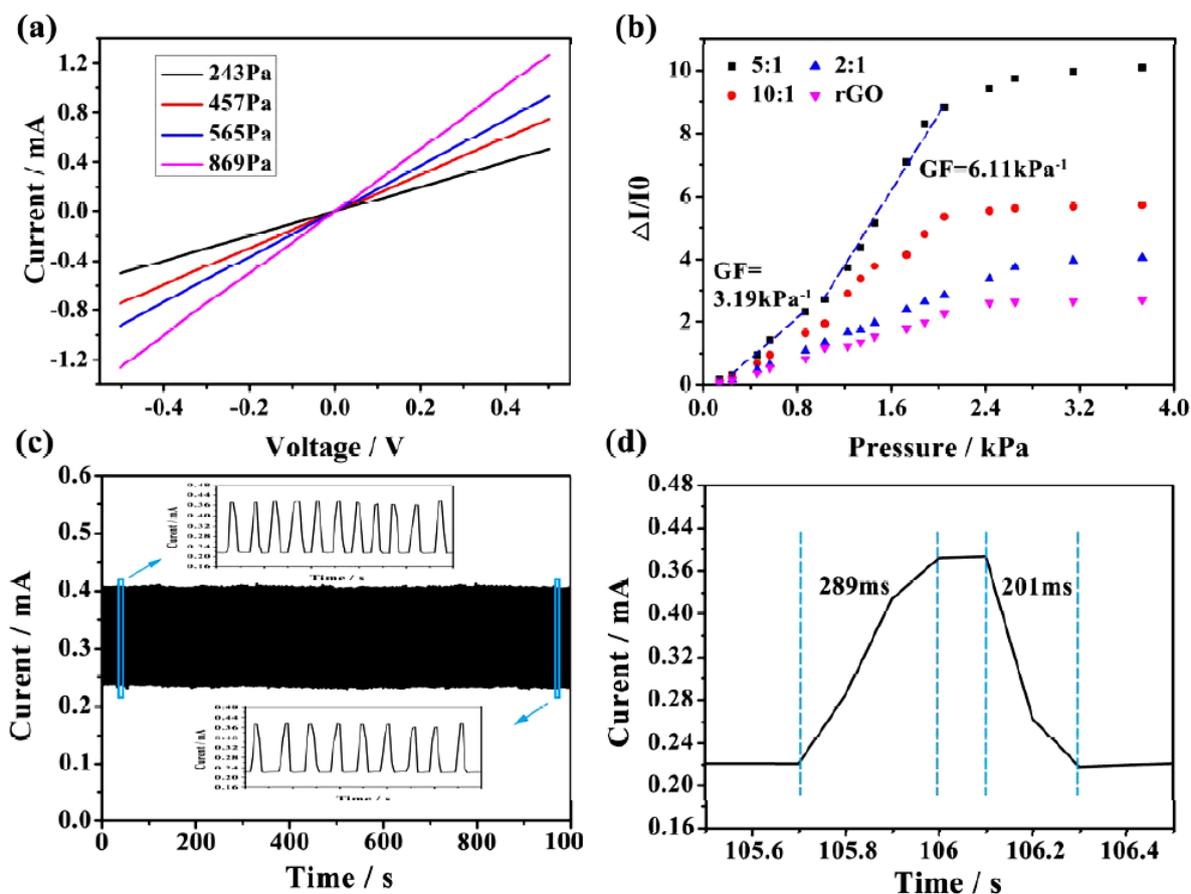


图 4 (a) 不同压力下 rGO/MXene 泡沫膜的 IV 曲线; (b) 不同 GO/MXene 比例制成的 rGO/MXene 泡沫膜在所施压力下的相对电流变化; (c) rGO/MXene 泡沫膜的耐用性测试; (d) rGO/MXene 泡沫膜的响应时间和恢复时间

Figure 4 (a) IV curves of rGO/MXene foam films at different pressures; (b) Relative current change of rGO/MXene foam film made by different GO/MXene ratios at applied pressure; (c) Durability test of rGO/MXene foam films; (d) Responsive time and recovery time of rGO/MXene foam films

膜的灵敏度逐渐提高。但随着 MXene 的过量添加, 泡沫膜内部的导电路径趋于饱和, 使得 rGO/MXene 泡沫膜成为一个良好的导体, 在受到外力刺激时电阻变化并不明显, 因此 5:1 的灵敏度高于 2:1 的灵敏度。

此外, 电流变化与压力的关系图可以分为低压区域和高压区域。在 1 kPa 以下的低压区域中, rGO/MXene 泡沫膜灵敏度为 3.19 kPa^{-1} , 而在 1 kPa 以上的高压区域中, 灵敏度为 6.11 kPa^{-1} 。同时可以发现, 当压力逐渐达到 4 kPa 时, 泡沫膜内部孔隙逐渐被压缩在一起, 导电路径逐渐趋于饱和, 相对电流不再发生变化。

为了确定 rGO/MXene 泡沫膜的耐用性, 通过施加和释放 580 Pa 压力进行了 1000 次循环测试, 结果如图 4 (c) 所示。根据观察, 在 1000 次循环中, 传感灵敏度几乎没有衰减, 并且在每个加载-卸载循环后保持了几乎相同的电流幅度, 除了由于相对小的滑动位移导致的电流偏移。这表明 rGO/MXene 泡沫膜具有长时间工作的能力和较高的稳定性。同时对 rGO/MXene 泡沫膜在循环中的响应时间和恢复时间进行了测算, 分别为 289 ms 和 201 ms, 如图 4 (d) 所示。这表明 rGO/MXene 泡沫膜具有快速响应和快速恢复的能力。尤其是考虑其内部具有 3D 网络结构时, 快速的响应和恢复时间非常快, 可以满足实际应用。

3 结 论

本文以氧化石墨烯溶液与 MXene 溶液为主要原料, 通过冷冻干燥等方法制成了 rGO/MXene 泡沫膜。研究发现, MXene 的加入可以使形成的泡沫膜内部堆叠的纳米片相互连接得更为紧密, 形成更过的孔隙和更多的导电路径。但 MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 的过量添加则会影响相应导电路径的进一步增多, 甚至使得电阻变化趋于减小。同时发现, rGO/MXene 泡沫膜具有良好的性能, 显示出高灵敏性 (6.11 kPa^{-1}), 并在较宽的响应范围拥有快速响应及快速恢复能力与良好的稳定性。rGO/MXene 泡沫膜可以应用于压力传感器件中, 具有广阔的前景。

参考文献

- [1] WANG S, OH JY, XU J, et al. Skin-inspired electronics: an emerging paradigm [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51: 1033-1045.
- [2] XU KC, LU YY, TAKEI K. Multifunctional skin-inspired flexible sensor systems for wearable electronics [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4: No. 1800628.
- [3] YOUNGOH L, JONGHWA P, SOOWON C, et al. Flexible ferroelectric sensors with ultrahigh pressure sensitivity and linear response over exceptionally broad pressure range [J]. *ACS Nano*, 2018, 12: 4045-4054.
- [4] ZHAO S, ZHU R. Electronic skin with multifunction sensors based on thermosensation [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: No. 1606151.
- [5] LAI YC, YE BW, LU CF, et al. Extraordinarily sensitive and low-voltage operational cloth-based electronic skin for wearable sensing and multifunctional integration uses: a tactile-induced insulating-to-conducting transition [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 1286-1295.
- [6] WANG, XW, GU Y, XIONG, ZP, et al. Silk-molded flexible, ultrasensitive, and highly stable electronic skin for monitoring human physiological signals [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 1336-1342.
- [7] AMJADI M, KYUNG KU, PARK I, et al. Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: a review [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 1678-1698.
- [8] LUO N, DAI W, LI C, et al. Flexible piezoresistive sensor patch enabling ultralow power cuffless blood pressure measurement [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 1178-1187.
- [9] PARK S, KIM H, VOSGUERITCHIAN M, et al. Stretchable energy-harvesting tactile electronic skin capable of differentiating multiple mechanical stimuli modes [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 7324-7332.
- [10] SUN JY, KEPLINGER C, WHITESIDES MC, et al. Ionic skin [J]. *Advanced Materials*, 2015, 26: 7608-7614.
- [11] TAO LQ, TIAN H, LIU Y, et al. An intelligent artificial throat with sound-sensing ability based on laser induced graphene [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: No. 14579
- [12] ZHANG H, LIU N, SHI Y, et al. Piezoresistive sensor with high elasticity based on 3d hybrid network of sponge@CNTs@AgNPs [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 22374-22381.
- [13] HAN ST, PENG H, SUN Q, et al. An overview of the development of flexible sensors [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: No. 1700375.
- [14] PARK J, LEE Y, HONG J, et al. Giant tunneling piezoresistance of composite elastomers with interlocked microdome arrays for ultrasensitive and multimodal electronic skins [J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 4689-4697.
- [15] XU Z, ZHANG Y, LI P, et al. Strong, conductive, lightweight, neat graphene aerogel fibers with aligned pores [J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 7103-7113.
- [16] SUN H, XU Z, GAO C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 2554-2560.
- [17] LIU J, JIANG XT, ZHANG RY et al. MXene-enabled electrochemical microfluidic biosensor: applications

- toward multicomponent continuous monitoring in whole blood [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 29: No. 1807326.
- [18] TANG H, LI WL, PANL M, et al. A robust, freestanding MXene-sulfur conductive paper for long lifetime Li-S batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30: No. 1901907.
- [19] XIU LY, WANG ZY, YU MZ, et al. Aggregation-resistant 3d MXene-based architecture as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *ACS Nano*, 2018, 12: 8017–8028.
- [20] SHAHZAD F, ALHABEB M, HATTER CB, et al. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes) [J]. *Science*, 2016, 353: 1137–1140.
- [21] SARYCHEVA A, POLEMI A, LIU YQ, et al. 2D titanium carbide (MXene) for wireless communication [J]. *Science Advances*, 2018, 4 (9): No. eaau0920.
- [22] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM MW, et al. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 992–1005.
- [23] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 4248–4253.
- [24] HOPE MA, FORSE AC, GRIFFITH KJ, et al. NMR reveals the surface functionalisation of Ti_3C_2 MXene [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18: 5099–5102.
- [25] LI H, HOU Y, WANG F, et al. Flexible all-solid-state supercapacitors with high volumetric capacitances boosted by solution processable MXene and electrochemically exfoliated graphene [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 7 (4): No. 1601847.
- [26] KAJIYAMA S, SZABOVA L, LINUMA H, et al. Enhanced Li-ion accessibility in MXene titanium carbide by steric chloride termination [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7: No. 1601873.
- [27] NARDECCHIA S, CARRIAZO D, FERRER ML, et al. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42: 794–830.
- [28] WAN Y, WANG Y, GUO CF. Recent progresses on flexible tactile sensors[J]. *Materials Today Physics*, 2017, 1: 61–73.