

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2021.01.005

基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的柔性温度传感器的制备与应用

翁明岑, 陈跃南, 汤振东, 朱杰民

(福建工程学院 材料科学与工程学院, 高分子材料及制品福建省高校重点实验室, 福建 福州 350118)

摘要: 通过浸渍干燥法制备了可集成至纺织品中的基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的可穿戴温度传感器。所制备的柔性温度传感材料显示出负的电阻温度系数, 其值为 $-0.36\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 能满足可穿戴温度传感器的要求。展示了柔性温度传感器对温水与冷水的感知能力, 验证其在实际场景中的应用潜力。

关键词: 温度传感器; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; 碳纳米管; 银纳米粒子

中图分类号: S951

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2021)01-0027-05

The fabrication and application of flexible temperature sensor based on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

WENG Mingcen, CHEN Yuenan, TANG Zhendong, ZHU Jiemin

(Key Laboratory of Polymer Materials and Products of Universities in Fujian, School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: A wearable temperature sensor based on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ that can be integrated into textiles was prepared by the dipping and drying method. The prepared flexible temperature sensing material shows a negative temperature coefficient of resistance with a value of $-0.36\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, which can meet the requirements of a wearable temperature sensor. By showing the ability of the flexible temperature sensor to perceive warm water and cold water, it verifies its potential applications in practical scenarios.

Keywords: temperature sensor; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; carbon nanotube; Ag nanoparticle

在过去的数十年中,基于柔性电子材料的可穿戴器件经历了巨大的发展,并显示出在运动监测和个人医疗等领域取代传统电子器件的潜力^[1]。其中,柔性可穿戴温度传感器为实时和连续监测身体温度提供了一种便利的解决方案。Anastasia L Elias 等人^[2]使用导电聚合物复合材料,通过滴涂和墨水直写等方式在柔性和可拉伸基材上进行温度传感器图案化设计和制备。Srinivas Gandla 等人^[3]在聚酰亚胺膜上通过激光诱导碳化直接获得图案化的柔性温度传感器。与传统碳纳米材料、低维纳米线等导电材料不同, MXenes 是一类新型的过渡金属碳化物或氮化物。其通式为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ ($n = 1 \sim 3$), 其中 M 为前过渡金属, X 为 C 或 N, T 指表面官能团(一般为—

OH,—O 或—H)^[4]。在 MXenes 家族中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 是被广泛研究的一种 MXene, 应用于能量存储与转换、传感、电磁屏蔽及催化等领域^[5-7]。然而, 基于 MXene 的柔性温度传感材料还鲜有报道。本研究通过浸渍干燥法制备可集成至纺织品中的 MXene 基温度传感器, 并通过展示柔性温度传感器对温水与冷水的感知能力, 验证其在实际场景中的应用潜力。

1 实验

1.1 实验材料

Ti_3AlC_2 粉末(200 目); 碳纳米管水性分散液; 盐酸、丙酮、无水乙醇、二甲亚砜、氯化锂、硝酸银; 无纺布。

收稿日期: 2020-12-17

基金项目: 福建省自然科学基金计划项目(2020J05188); 大学生创新创业训练计划项目(202010388013, S202010388051)

第一作者简介: 翁明岑(1992—), 男, 福建福州人, 副教授, 博士, 研究方向: 智能材料。

1.2 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 分散液的制备

在聚四氟烧杯中加入 40 mL、9 mol/L 的盐酸,与 2 g 氟化锂搅拌 30 min。将 2 g $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 缓慢加入上述聚四氟烧杯中,反应温度调至 80 ℃,持续搅拌 72 h。将获得的反应液体进行离心,转速为 3 500 r/min,时间为 10 min,离心后将上清液倒掉。再向离心杯中加入 40 mL 去离子水,磁力搅拌 30 min,使沉淀与去离子水混合均匀后继续离心(3 500 r/min, 10 min),重复 6 次直到离心后倒出的液体 pH 值为 5。在上述离心杯中加入二甲亚砜 40 mL 并超声 1 h 后,对混合液进行离心(10 000 r/min, 10 min)收集下层沉淀物。最后,在离心沉淀产物中加入去离子水,摇匀,并进行超声处理后获得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 分散液。

1.3 柔性温度传感材料的制备

将一片面积为 100 cm^2 的无纺布先后浸泡于 0.5 mol/L 的盐酸、丙酮、无水乙醇中超声,后置于鼓风干燥箱中使其干燥。将 80 mg 硝酸银加入 50 mL 去离子水中,并磁力搅拌 30 min,使其充分溶解。将预处理后的无纺布,浸泡入硝酸银溶液中。随后,加入碳纳米管分散液与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 分散液,磁力搅拌 12 h,使其充分混合与反应。最后,将反应后的复合材料取出烘干,即可获得柔性温度传感材料。

1.4 柔性温度传感材料的表征与测试

使用场发射扫描电子显微镜(Nova Nano SEM 450)观察包覆三元复合材料前后无纺布微观形貌的变化。使用 X 射线衍射仪(D8 Advance)判定三元复合材料是否包覆于无纺布之上。利用加热平台(JF-966C, JFTOIS)、红外测温仪(MS Pro, Optris)、红外热成像仪(H16, 海康威视)协同控制温度传感材料的温度。利用吉时利 2410 电学测试仪获取温度传感材料在不同温度下的电学性能。

2 结果与分析

2.1 宏观与微观形貌表征

为了在无纺布上包覆 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ -CNT-Ag 三元复合材料,将无纺布浸泡于硝酸银溶液中。由于无纺布的亲水性与毛细效应,硝酸银溶液中的银离子会吸附于无纺布中。银离子通过与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 纳米片上带负电的羟基功能团的静电作用被吸附到纳米片表面上,并为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 纳米片原位还原,

牢固地锚定在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 纳米片上。与此同时,通过羟基等功能团与纤维素羟基之间的氢键作用, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 纳米片均匀分散在无纺布纤维上,避免了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 纳米片的堆叠。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 、碳纳米管以及银纳米粒子优异的导电性,大大降低了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ -CNT-Ag 三元复合材料所包覆的无纺布的电阻率。经上述方法制备而成的柔性温度传感材料如图 1a 所示,宏观上由白色转变为黑色。由于无纺布轻质、柔软、易剪裁的特性,可以被剪成各种二维形状,亦可被折叠成三维形状,如图 1b~图 1d 所示。得益于此,柔性温度传感材料能够贴合于各类物体表面以用于监测物体表面温度。

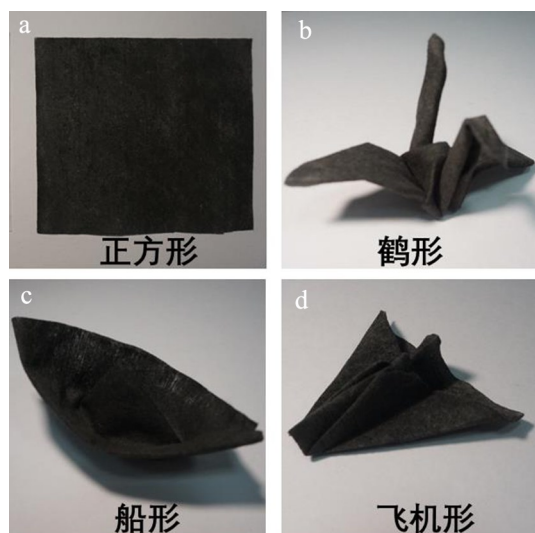


图 1 柔性温度传感材料的光学照片

Fig.1 Optical photos of flexible temperature sensing materials

利用场发射扫描电子显微镜对无纺布以及包覆 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ -CNT-Ag 三元复合材料后的柔性温度传感材料微观形貌的变化进行表征。如图 2(a) 所示,未包覆前,无纺布的微观形貌呈现由相互搭接的粗纤维组成无序管状结构,粗纤维的直径达数十微米。通过进一步放大观察,原始的粗糙纤维表面是粗糙的,具有众多微观的褶皱,这为后续 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ -CNT-Ag 三元复合材料的包覆提供了空间,如图 2(b) 所示。在包覆后,柔性温度传感材料保持了无纺布纤维管状结构,如图 2(c) 所示。根据图 2(b),未负载 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ -CNT-Ag 三元复合材料前,无纺布的纤维直径约为 15 μm 。负载 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ -CNT-Ag 三元复合材料后,如图 2(c) 所示,无纺布纤维的直径增大至 17 μm 。这一增长

表明,无纺布纤维表面被三元复合材料所负载。从图 2(d)可见,粗纤维表面被大量 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片、碳纳米管以及银纳米粒子所包覆。在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -CNT-Ag 三元复合材料中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片为片状,径向尺寸约为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$; CNT 长条状,长度约

为 $50\ \mu\text{m}$,直径为 $8\sim 15\ \text{nm}$; 纳米银为不规则颗粒状,径向尺寸为数十纳米。由此可见, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -CNT-Ag 三元复合材料沿着相互搭接的微观结构于无纺布的粗纤维表面成功构建了导电通路。

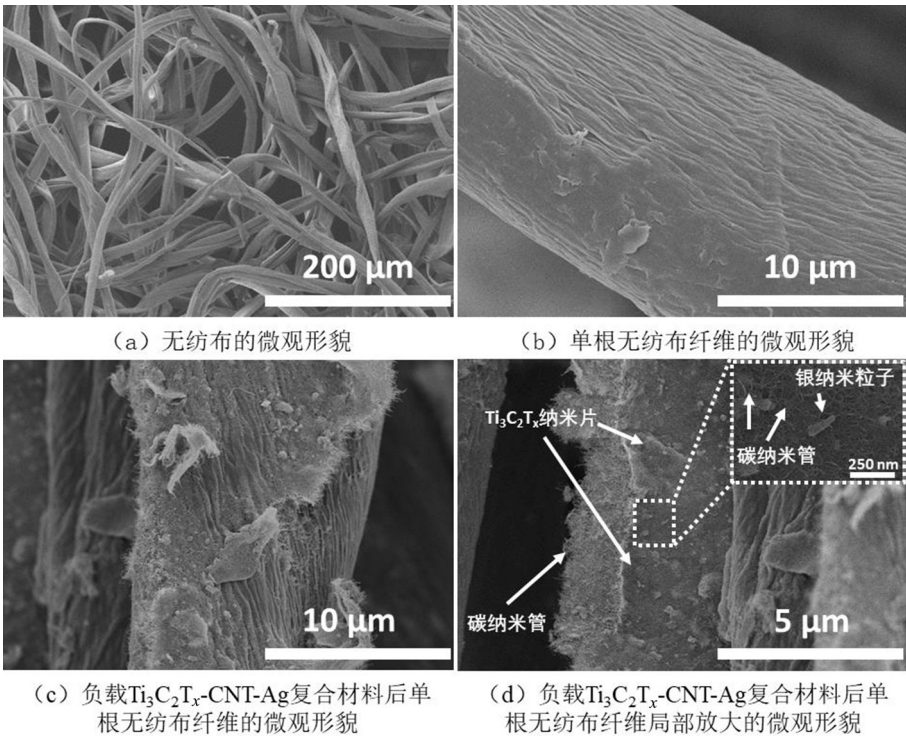


图 2 无纺布负载 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -CNT-Ag 三元复合材料前后的微观形貌

Fig.2 Micromorphology of non-woven fabric before and after being coated with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -CNT-Ag composite

2.2 XRD 表征与分析

如图 3 所示,通过 X 射线衍射分析 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片与银纳米粒子是否包覆于无纺布之上。实线为无纺布的 XRD 图谱,它的 4 个特征衍射峰分别位于: 14.74° 、 16.52° 、 22.82° 和 34.7° 。通过对比分析可知,它们对应为纤维素特征晶面,反映出该无纺布的主要成分为纤维素。虚线为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -CNT-Ag 三元复合材料包覆无纺布后所获得的温度传感材料的 XRD 图谱。位于 4.64° 的衍射峰为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的(002)晶面,对应 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的层间距为 $1.92\ \text{nm}$ 。这一结果表明,碳纳米管与银纳米粒子的引入可增大 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的层间距,避免其堆叠。此外,位于 38.06° 、 44.22° 、 64.34° 和 77.32° 的衍射峰分别对应面心立方银纳米粒子的(111),(200),(220)和(311)晶面,根据标准 JCPDF 卡片(04-0783)。通过计算分析得出,其

晶格常数为 $0.41\ \text{nm}$,晶面间距为 $0.24\ \text{nm}$ 。上述结果反映出 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片与银纳米粒子很好地包覆于无纺布之上。

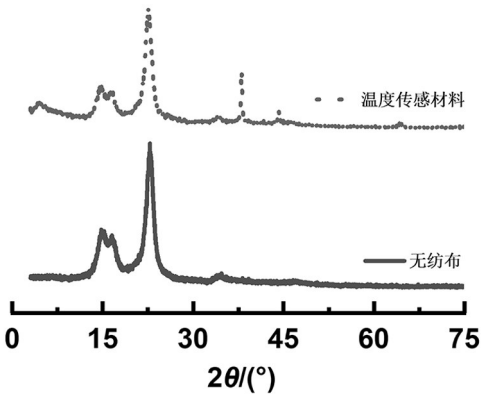


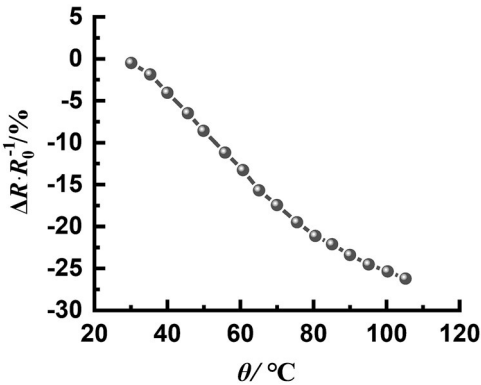
图 3 柔性温度传感材料与无纺布的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of flexible temperature sensing materials and non-woven fabrics

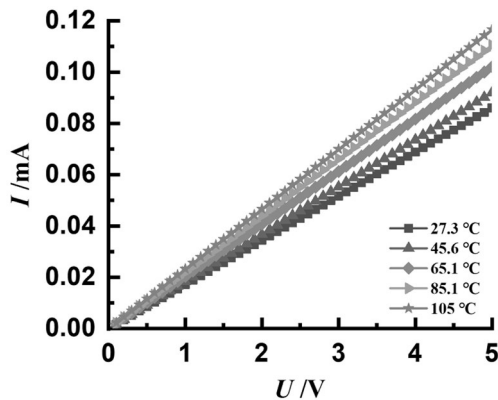
2.3 温度传感性能

为了表征柔性温度传感材料的性能,对其电阻随温度的相对变化进行测试,如图 4(a)所示。为了评估柔性温度传感材料的性能,计算温度电阻系数 α ,计算公式如下:

$$\alpha = \frac{1}{R_0} \frac{dR}{d\theta}$$



(a) 电阻相对变化率与温度之间的关系



(b) 不同温度下, 柔性温度传感材料的 I - U 曲线

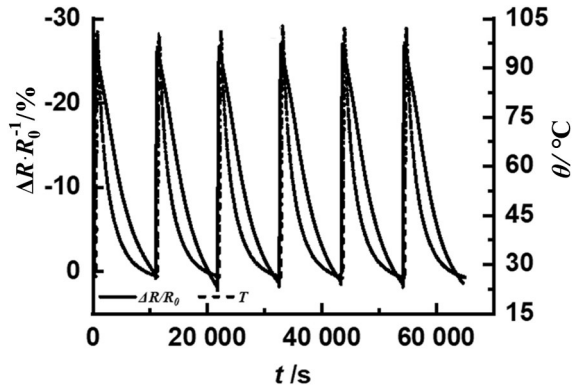
图 4 柔性温度传感材料的温度传感性能
Fig.4 Temperature sensing performance of the flexible temperature sensing materials

其中, R 和 R_0 分别是在特定温度 θ 和初始温度 ($27\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时的电阻值。在 $30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,可以看出其电阻随温度升高显著降低,表现出负温度依赖性。根据最小二乘拟合对该曲线进行线性拟合,该柔性温度传感材料的温度电阻系数 α 为 $(-0.36 \pm 0.01)\text{ \% }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。柔性温度传感材料所呈现出的负温度电阻效应是由于在升温过程中,无纺布中的纤维失水收缩,导致无纺布中的纤维相互靠近、进一步紧密搭接所引起。在 $27.3\sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内的 5 种不同温度下该温度传感材料的 $I-U$ 曲

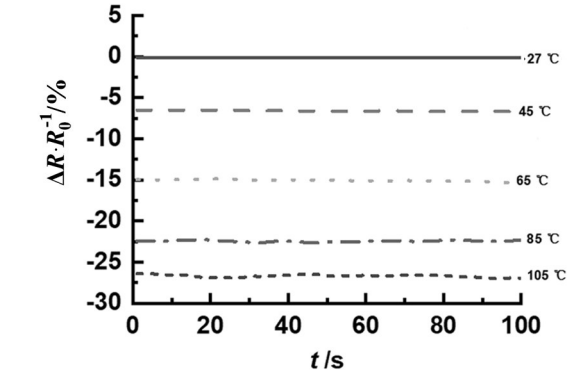
线,如图 4(b)所示。该温度传感材料的电流随电压线性增加,展示出良好的欧姆接触特性;在高温下曲线的斜率增加表明,该温度传感材料的电阻随温度增加而逐渐减小。进一步证实了这一柔性温度传感材料所具有的负温度电阻效应。

2.4 重复性与稳定性

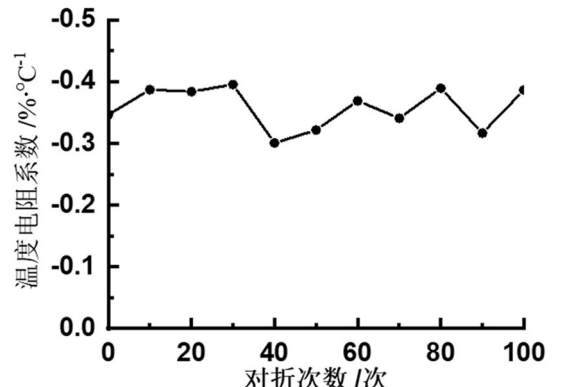
通过将温度传感材料固定于热台上,控制温度传感材料的温度由 $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$,记录温度传感材料的温度与电阻相对变化率信息,如图 5(a)。



(a) $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内, 温度传感材料的重复性



(b) $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内, 温度传感材料的稳定性



(c) 对折不同次数后, 温度传感材料的稳定性

图 5 柔性温度传感材料的重复性与稳定性
Fig.5 Repeatability and stability of flexible temperature sensing materials

温度传感材料的电阻随热台的升温而急剧降低。当切断电源后,热台的温度开始下降,温度传感器的电阻也逐步升高并恢复至初始值 ($58.1\text{ k}\Omega$),无明显滞后现象。为了说明该温度传感材料的稳定性,将温度传感材料固定于不同温度的热台上,实时监测其电阻,结果如图 5(b)。可以观察到,该温度传感材料在 $27\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 时,其电阻值可稳定超过 100 s 。对柔性温度传感材料进行对折测试,测量对折不同次数后的温度电阻系数。实验结果如图 5(c)。该温度传感材料的温度电阻系数在这过程中有略微的波动,但总体稳定。由此可见,基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ - CNT-Ag 三元复合材料的柔性温度传感材料具有稳定的温度传感性能,这意味着它可以应用于电

子皮肤以测量体温或是感知外界物体的温度。

2.5 实际应用

为验证其具有电子皮肤或智能服装的应用前景,将温度传感材料固定于白板上,用温水 ($65\text{ }^\circ\text{C}$) 与冷水 ($5\text{ }^\circ\text{C}$) 靠近温度传感材料,如图 6(a) 和图 6(b)。分别记录红外热成像图,如图 6(c) 和图 6(d) 及温度传感材料的电阻相对变化,如图 6(e)。如图 6(e) 所示,当温水靠近时,温度传感材料的电阻迅速降低;温水移开后则逐渐恢复至初始值。相反地,当冷水靠近时,温度传感材料的电阻则快速上升;冷水移开后则同样逐渐恢复至初始值。上述实验表明,该温度传感材料对外界的温度变化具有灵敏的感知能力,有望应用于智能服装或电子皮肤领域。

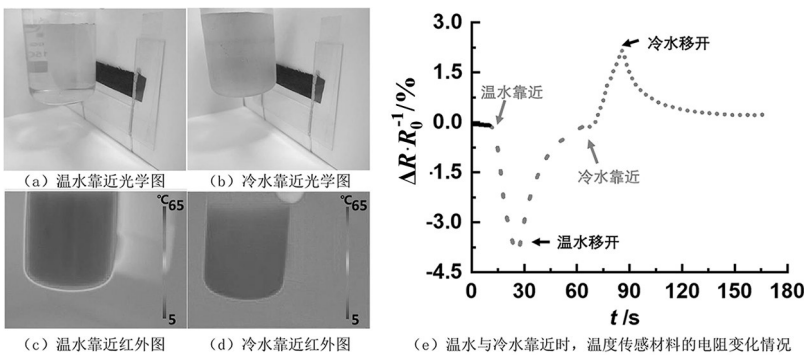


图 6 柔性温度传感材料的实际应用

Fig.6 Practical application of flexible temperature sensing materials

3 结论

以浸渍干燥法制备一种基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ - CNT - Ag 三元复合材料和无纺布的柔性温度传感材料,能对外界温度的改变做出灵敏的反应,其温度

电阻系数为 $0.36\% \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。温度传感材料还具有优异的重复性与稳定性。通过展示这一温度传感材料对冷水与温水的感知能力,验证其在电子皮肤或智能服装领域具有应用前景。

参考文献:

[1] WANG P, HU M, WANG H, et al. The evolution of flexible electronics: from nature, beyond nature, and to nature[J]. Advanced Science, 2020, 7(20):2001116.

[2] DAN L, ELIAS A. Flexible and stretchable temperature sensors fabricated using solution-processable conductive polymer composites[J]. Advanced Healthcare Materials, 2020, 9(16):2000380.

[3] GANDLA S, NAQI M, LEE M, et al. Highly linear and stable flexible temperature sensors based on laser-induced carbonization of polyimide substrates for personal mobile monitoring[J]. Advanced Materials Technologies, 2020, 5(7):2000014.

[4] GOGOTSI Y, ANASORI B. The rise of MXenes[J]. ACS Nano, 2019, 13(8):8491-8494.

[5] PANG J, MENDES R G, BACHMATIUK A, et al. Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(1):72-133.

[6] FU Z, WANG N, LEGUT D, et al. Rational design of flexible two-dimensional MXenes with multiple functionalities[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(23):11980-12031.

[7] 杨以娜,王冉冉,孙静.MXenes 在柔性力敏传感器中的应用研究进展[J]. 无机材料学报, 2020, 35(1):8-18.