文章编号:1000-324X(2022)10-1135-06

不同形貌 MoS₂的制备及对 NH₃气敏性能的研究

李文博^{1,2}, 钱荣², 卓尚军², 江鸿¹, 盛成², 朱月琴²

(1. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 国家大型科学仪器中 心上海无机质谱中心, 上海 200050)

摘 要: 氨气污染是空气污染的重要因素之一,且氨气容易诱发急性水肿和呼吸衰竭等疾病,严重危害人体健康。 开发高性能氨气传感器已经成为氨气实时监测和安全预警的重要手段。本工作采用水热法制备了纳米花状、纳米 球状和纳米片状三种不同形貌的二硫化钼,以此构建了三种 MoS2 氨气传感器,并利用自主搭建的气敏检测平台进 行气敏性能研究。气敏实验结果表明:在三种不同形貌的 MoS2 氨气传感器中,纳米花状 MoS2 传感器对于氨气具 有更好的响应性能,对于 10×10⁻⁶ NH₃的响应值为 7.41%,而相同氨气浓度条件下的纳米片状和纳米球状 MoS2 传感 器的响应值分别为 2.01%和 5.11%。此外,纳米花状 MoS2 传感器还表现出优异的可重复性、稳定性和选择性。纳 米花状 MoS2 传感器具有优越的响应性能,主要因为其具有较大的比表面积,可为 NH₃ 的吸附提供更多的活性位 点。本研究为采用 MoS2 作为基底材料制备高性能的 NH₃ 传感器提供了新思路。

关键 词: 二硫化钼; 纳米花; 氨气; 传感器; 气敏性能

中图分类号: O649 文献标志码: A

MoS₂ with Different Morphologies: Preparation and Gas-sensing Property of NH₃

LI Wenbo^{1,2}, QIAN Rong², ZHUO Shangjun², JIANG Hong¹, SHENG Cheng², ZHU Yueqin²

 School of Material Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
National Center for Inorganic Mass Spectrometry Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Ammonia leak is one of the key factors for air pollution, which may cause acute edema, respiratory failure and other diseases harmful to human health. Nowadays, the development of high-performance ammonia sensors has become one of the important means of real-time monitoring and safety warning of ammonia. In this work, three types of molybdenum disulfide with different morphologies of nanoflower, nanosphere and nanosheet were prepared by the hydrothermal method, and three types of MoS₂ ammonia sensors were constructed. The results of gas-sensing experiments showed that among these MoS₂ ammonia sensors with different morphologies, the NH₃ gas sensor made of nanoflowers MoS₂ performed the best performance with a high response value of 7.41% to 10×10^{-6} NH₃, while those of the nanosheets MoS₂ and nanospheres MoS₂ sensors under the same NH₃ concentration were 2.01% and

收稿日期: 2022-01-30; 收到修改稿日期: 2022-03-20; 网络出版日期: 2022-07-08

基金项目:上海市政府间国际合作项目(19520712000);上海市科技创新行动计划科学仪器领域项目(20142201100);上海 无机材料测试技术平台(19DZ2290700)

Shanghai Intergovemental International Cooperation Project (19520712000); Shanghai Science and Technology Innovation Action Project (20142201100); Shanghai Technical Platform of Testing on Inorganic Materials (19DZ2290700) 作者简介: 李文博(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: hymnek@hotmail.com

LI Wenbo(1996–), male, Master candidate. E-mail: hymnek@hotmail.com

通信作者: 钱 荣, 研究员. E-mail: gianrong@mail.sic.ac.cn

QIAN Rong, professor. E-mail: qianrong@mail.sic.ac.cn

5.11%, respectively. In addition, the nanoflowers MoS_2 sensor also exhibited excellent repeatability, stability and selectivity. The reason for the superior response performance of the nanoflower MoS_2 ammonia sensor is mainly due to the larger surface area, which could provide more active sites for the adsorption of ammonia. This study demonstrates an effective way to prepare high-performance NH_3 sensors with using MoS_2 as the substrate material.

Key words: MoS₂; nanoflower; ammonia; gas sensor; gas-sensing

氨气是一种有强烈刺激性气味的有毒气体[1-2], 根据《国家室内空气质量标准》规定, 氨气在室内 空气中最高可允许浓度为 2.6×10⁻⁷。由于嗅觉疲劳, 低浓度的氨气(<50×10⁻⁶)很难被发现, 若长期接触, 它会对人体的皮肤、眼睛和呼吸器官等造成损伤; 且如果短时间内吸入过多,会导致肺部肿胀,甚至 死亡^[3]。因此, 对氨气进行实时和高灵敏度检测以及 安全预警对于保护环境和人类生命健康安全具有重 要的意义。目前, 已有光谱法、气相色谱法、电化 学法、传感器等多种技术手段用于氨气的检测和监 控^[4-5]。其中传感器以其高效、灵敏和便携等优势, 已被广泛应用。常见的氨气传感器类型主要有半导 体型、场效应晶体管、声表面波型和肖特基二极管 型等^[6-9]。在这些品种繁多的气体传感器中,半导体 型电阻式氨气气体传感器因其操作简单、稳定性好 和便于携带等特点, 在整个气体传感器领域占有重 要地位。

二硫化钼具有较大带隙、层状结构和半导体特 性等, 是一种优良的气敏材料。Wei 等^[10]利用第一 性原理研究了气体在 MoS₂ 表面的吸附情况, 计算 结果表明, 若目标分子吸附在 MoS2表面, 则会发生 吸附气体分子与 MoS₂ 之间的电荷转移现象, 使得 MoS₂纳米材料的电导率产生较大的变化。Kumar 等^[11]利用纯 MoS₂检测 NO₂气体发现, 在室温条件 下, 传感器对于1×10⁻⁴的NO2响应值为 27.92%, 但 是不能完全恢复,他们提出了利用紫外光照来辅助 恢复。Singh 等^[12]利用水热法制备 MoS₂ 来检测 NH₃, 研究发现, 纯的 MoS2 对于 50×10⁻⁶ NH3 响应值为 10%。Sharma 等^[13]利用直流磁控溅射法制备纯的 MoS₂制作传感器,研究发现,纯的 MoS₂传感器对 NH₃、H₂和 CO 均具有响应能力。综上所述, 纯的 二硫化钼气体传感器的灵敏度、选择性、恢复时间 等特性仍然有待进一步研究。

另外,研究表明,气敏材料的形貌、尺寸和比表 面积对气敏性能也有较大的影响^[14]。因此,研究不 同形貌 MoS₂ 气敏特性对于传感器结构设计具有重 要意义。本工作基于水热法构建了三种不同形貌的 MoS₂ 氨气传感器,并研究了三种不同形貌的 MoS₂ 对于氨气气体的气敏特性。实验结果表明,纳米花 状 MoS₂ 具有更好的氨敏特性, 气敏性能差异的主 要原因是形貌、物理化学结构和产品纯度等不同综 合体现的结果。本研究通过 MoS₂ 形貌的控制来制 备性能优越的氨气传感器, 为环境中氨气的高灵敏 度检测提供指导。

1 实验方法

1.1 试剂

钼酸钠二水合物(Na₂MoO₄·2H₂O, AR), 钼酸铵 四水合物(H₂₄Mo₇N₆O₂₄·4H₂O, AR), 硫脲(CH₄N₂S, AR), 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃·5H₂O, AR), 一水合柠檬 酸(C₆H₈O₇·H₂O, AR), 聚乙烯吡咯烷酮 PVP10 ((C₆H₉NO)_n, 平均分子量 58000), 以上试剂均购自 上海麦克林生化科技有限公司。无水乙醇(≥99.7%, 上海凌丰化学试剂有限公司), 去离子水(上海虹口 宝兴去离子水工厂)。

1.2 不同形貌的 MoS₂制备

纳米花状 MoS₂ 的制备: 2 mmol Na₂MoO₄·2H₂O 和 9 mmol CH₄N₂S 混合溶解到 70 mL 去离子水中, 搅拌大约 30 min, 将 2.2 mmol C₆H₈O₇·H₂O 添加到 上述溶液中, 搅拌 10 min 左右, 然后将混合溶液转 移到 100 mL 反应釜中,在 200 ℃下加热 21 h。待 其自然冷却至室温后,反复依次用去离子水和无水 乙醇清洗三次,收集待用,并将其命名为 MoS₂-1。

纳米片状 MoS₂ 的制备:将 0.714 mmol (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 溶解到 30 mL 去离子水中,然 后加入 0.01 g 的表面活性剂 C₆H₈O₇·H₂O,搅拌 20 min,并将溶解有5 mmol 的 Na₂S₂O₃·5H₂O 30 mL 溶液加入到上述溶液中,搅拌 20 min,转移至 100 mL 反应釜中,在 200 ℃下加热 22 h。待其自然 冷却至室温后,反复依次用去离子水和无水乙醇清 洗三次,收集待用,并将其命名为 MoS₂-2。

纳米球状 MoS₂的制备:将 500 mg PVP10 和 176.6 mg (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 溶解到 30 mL 去离子 水中,搅拌 30 min,然后将 2 mmol CH₄N₂S 加入到 上述溶液中,继续搅拌大约 30 min,转移到 50 mL 反应釜中,在 180 ℃下加热 12 h。待其自然冷却至

室温后,反复依次用去离子水和无水乙醇清洗三次, 收集待用,并将其命名为 MoS₂-3。

1.3 气敏材料的表征

X 射线衍射仪(XRD, D8 DISCOVER, 德国布鲁 克), CuKα射线, 扫描范围区为 10°~80°。变温拉曼 光谱仪(Raman, inVia, 英国雷尼绍), 扫描范围 100~ 3000 cm⁻¹。高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM, Verios G4, 美国赛默飞), 放大倍数 5×10³~6×10⁴。全 自动比表面和孔径分析仪(BET, Autosorb iQ, 美国 安东帕)。

1.4 气敏性能检测

本实验采用的气敏性能检测装置如图 1(a)所示, 该系统主要由检测气体、稀释气体、流量计、数据 采集系统、石英腔、铂金电极等组成^[15]。传感器响 应值的定义为: $R_{es}=(R_g-R_a)/R_a \times 100\%$,其中 R_a 代表 传感器在空气中的电阻, R_g 是传感器在测试气体存 在时的电阻。响应时间和恢复时间分别定义为在吸 附和解吸情况下,传感器实现总电阻变化的 90%所 需要的时间。图 1(b)展示了传感器的平面型器件结 构,通过将负载有气敏材料的叉指电极微型化,制 作成氨气传感器件,通过电阻数值变化来观察气敏 响应性能。

2 结果与讨论

2.1 MoS2形貌和结构表征

为了验证水热法制备不同形貌 MoS₂的可行性, 利用 SEM 来观察不同形貌的 MoS₂的微观形貌。图 2 表明利用水热法成功制备了纳米花、纳米片和纳米



图 1 气敏性能检测示意图

Fig. 1 Diagram of gas-sensing property test (a) Gas-sensing test; (b) Structure of planar sensor



图 2 不同形貌 MoS₂的 SEM 照片 Fig. 2 SEM images of MoS₂ samples with different morphologies (a) Nanoflowers; (b) Nanosheets; (c) Nanosheres

球状的 MoS₂ 材料。可以观察到,纳米花边缘由很多的纳米线组成,单个纳米花的半径约为 800 nm;纳 米片表面堆积现象较为明显,表面粗糙,单个片层 的厚度为 5~7 nm,且多个片层可以很明显地看到相 互层叠在一起;纳米球大小分布均匀,表面光滑, 粒径 150~200 nm,颗粒致密而不多孔。

采用 XRD 表征三种不同形貌的 MoS₂,结果如 图 3(a)所示。对于纳米花状 MoS₂而言,在 2*θ*=14.4°, 29.1°, 32.7°, 39.2°, 49.8°, 58.4°处存在着衍射峰,这 些峰分别对应六方晶系 MoS₂的(002)、(004)、(100)、 (103)、(105)、(110)晶面。而球状和片状 MoS₂,仅 在 2*θ*=32.7°和 58.4°左右处存在着两个较宽的峰,其 分别对应 (100)和(110)晶面,整体均结晶性较低, 而且该位置的峰具有不对称性,其主要原因在于结 构中存在着层错^[16]。此外,在低角度范围内即(002) 晶面处峰位置的差异,则主要和层间距有关。利



图 3 不同形貌 MoS₂的(a)XRD 和(b)Raman 表征 Fig. 3 (a) XRD and (b) Raman characterizations of MoS₂ with different morphologies

用拉曼光谱表征 MoS_2 时,可以在其结构中观察到 其特有的 E^{1}_{2g} 和 A_{1g} 振动模式。其中 E^{1}_{2g} 振动模式 主要是由面内振动所引起,而 A_{1g} 振动模式则与面 外振动模式有关^[17]。不同形貌的 MoS_2 的 Raman 图 谱的表征结果如图 3(b)所示,可以观察到均在 380 和 410 cm⁻¹左右处存在特征峰。峰位置的差异与层 数有关^[18]。

采用 BET 进一步表征三种不同形貌 MoS₂ 材料 结构的差异。实验结果表明,纳米片和纳米球的比 表面积分别为 1.14 和 0.92 m²/g,纳米花状的 MoS₂ 具有最大的比表面积,为 4.13 m²/g,推测较大的比 表面积能够提供更多的活性位点,进而获得更高的 氨气气敏响应性能。

2.2 气敏性能研究

采用自主搭建的气敏检测平台对三种不同形貌 二硫化钼构建的氨气气体传感器进行气敏性能研 究。图4表明了三种不同形貌 MoS₂ 传感器对 10×10⁻⁶ 氨气的响应情况,气敏测试环境均为室温和湿度 65%。气敏实验结果表明,在 250 s 的响应时间内, 随着氨气气体的注入,传感器的响应曲线急剧增加, 随着气体在腔体中的排出,传感器的响应曲线回到 基线附近。纳米花 MoS₂ 的响应值为 7.41%,恢复时 间为 874 s;纳米片和纳米球的响应值则分别为 2.01%和5.11%,其中纳米片的恢复时间为678 s,纳 米球的恢复时间大于 1000 s。响应性能结果表明,纳 米花 MoS₂ 传感器具有更优越的 NH₃ 响应能力。

为了更加系统地研究纳米花状 MoS_2 的氨敏特性, 测试了传感器在 10×10^{-6} 、 20×10^{-6} 、 30×10^{-6} 、 40×10⁻⁶、 50×10^{-6} 等不同氨气浓度条件下的循环响 应曲线, 如图 5(a)所示。结果表明, 纳米花状 MoS_2 氨气传感器在 10×10^{-6} 、 20×10^{-6} 、 30×10^{-6} 、 40×10^{-6} 、 50×10^{-6} 浓度下, 响应值分别为 7.41%、10.08%、



图 4 不同形貌 MoS_2 传感器对于 10×10^{-6} NH₃ 的响应情况 Fig. 4 Response of the sensors with different morphologies of MoS_2 to 10×10^{-6} NH₃



图 5 纳米花 MoS₂ 氨气传感器在不同氨气浓度条件下的 (a)动态响应曲线和(b)线性响应关系

Fig. 5 (a) Dynamic response curve and (b) linear fitting curve of nanoflowers MoS_2 sensor at different concentrations of NH_3

11.21%、12.59%和 14.27%, 且随着 NH₃ 气体浓度的 增加, 响应值也在增大。结果还表明,随着浓度增加, 传感器恢复所需要的时间也在延长。同时, MoS₂纳 米花传感器在 $10 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 浓度范围内响应值 呈线性增长,相关系数 $R^2=0.98$ 。此外,根据检出限 的计算公式 LOD= $3 \text{rms}_{\text{noise}}/k^{[19]}$,其中 rms_{noise} 为响应 值的均方根偏差, k 为响应值的线性拟合曲线的斜率, 进一步计算得出传感器的理论检出限为 6.28×10^{-9} 。

进一步探究纳米花状 MoS₂ 氨气气体传感器的 重复性、长期稳定性和选择性等性能。其中,图 6(a) 显示了传感器在暴露于 50×10⁻⁶ NH₃浓度环境中的 连续四次响应-恢复实验,显示了传感器的重复性 响应情况。在四次连续循环测试中,可以观察到传 感器可以基本完全恢复,并且对于 50×10⁻⁶ NH₃ 的 响应值分别为 10.67%、11.27%、12.11%和 11.60%, 相对标准偏差 RSD=5.28%,表明传感器具有良好的 可逆性。图 6(b)为传感器在 28 d 内的间歇性循环测 试,从图中可以看到在第 3 次和第 4 次的测试中,传 感器性能略有下降,推测 MoS₂ 传感器长时间暴露于 空气中,其性能受到了空气中氧气的影响^[20]。图 6(c) 显示了利用传感器对于其他气体,包括甲醇、乙醇、 异丙醇、丙酮、二氧化氮等的响应情况。实验结果 表明,该传感器对于 NH₃ 比其它同等浓度干扰气体



图 6 传感器的(a)可重复性测试, (b)长期稳定性测试和(c)选择性测试 Fig. 6 (a) Repeatability testing, (b) long-term stability and (c) selectivity testing towards various gases of the sensor

更为灵敏, 传感器对 NH₃ 的响应几乎是丙酮的 8 倍, 甲醇和异丙醇的 4.5 倍, 乙醇的 3 倍, 二氧化氮气体 的 2 倍。此外,与其他单基体材料,如 Co₃O₄^[21]、 NiCo₂O₄^[22]等制作的氨气传感器相比,纳米花状 MoS₂ 氨气传感器同样也表现出优越的气敏性能。

2.3 气敏机理

根据文献[23]报道,结合气敏性能的系统性研 究,本课题组提出纳米花状 MoS₂氨气传感器的可能 响应机理。传感器暴露于空气中时,环境中的氧气分 子吸附在 MoS₂表面,氧气分子可以从 MoS₂的导带 中捕获电子,形成化学吸附氧(O₂⁻),同时,MoS₂表面 会形成空穴累积层;而当气敏材料暴露于氨气环境 中时,氨气分子可以与化学吸附氧发生化学反应, 释放捕获的电子重新回到 MoS₂导带中,导致空穴的 浓度减少,从而直接表现为电阻上升;而大的比表 面积使得 MoS₂表面预吸附更多的氧来参与反应,有 助于 MoS₂传感器表现出优越的 NH₃气敏能力。

3 结论

利用水热法制备了三种不同形貌的 MoS₂,并 构建了 MoS₂ 氨气传感器。NH₃ 气敏性能实验结果 表明,纳米花状 MoS₂ 传感器对于 10×10⁻⁶ NH₃ 响应 值为 7.41%,明显高于纳米片和纳米球对于同等浓 度氨气的响应值。此外,对于 50×10⁻⁶ NH₃ 的可重复 性和长期稳定性气敏测试实验,纳米花状 MoS₂ 传 感器也展示出优良的特性,有望应用于将来的实际 环境。综上所述,纳米花状 MoS₂制备方法简单,传 感性能优良,这为将来实际应用中 NH₃ 的高灵敏度 与安全预警提供新的思路。

参考文献:

 HE M, XIE L, LUO G, et al. Flexible fabric gas sensors based on PANI/WO₃ p-n heterojunction for high performance NH₃ detection at room temperature. *Science China Materials*, 2020, **63(10):** 2028–2039.

- [2] LUO G, XIE L, HE M, et al. Flexible fabric gas sensors based on reduced graphene-polyaniline nanocomposite for highly sensitive NH₃ detection at room temperature. *Nanotechnology*, 2021, **32(30)**: 305501.
- [3] YARANDI M S, MAHDINIA M, BARAZANDEH J, et al. Evaluation of the toxic effects of ammonia dispersion: consequence analysis of ammonia leakage in an industrial slaughterhouse. *Medical Gas Research*, 2021, **11**(1): 24.
- [4] LI D, XU X, LI Z, *et al*. Detection methods of ammonia nitrogen in water: a review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, **127**: 115890.
- [5] KWAK D, LEI Y, MARIC R. Ammonia gas sensors: a comprehensive review. *Talanta*, 2019, 204: 713–730.
- [6] RAJ V B, SINGH H, NIMAL A T, et al. Distinct detection of liquor ammonia by ZnO/SAW sensor: study of complete sensing mechanism. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 238: 83–90.
- [7] SONG X, HU R, XU S, *et al.* Highly sensitive ammonia gas detection at room temperature by integratable silicon nanowire field-effect sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(12): 14377–14384.
- [8] PAN Q, LI T, ZHANG D. Ammonia gas sensing properties and density functional theory investigation of coral-like Au-SnSe₂ Schottky junction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, **332**: 129440.
- [9] LI Z, WANG J, ZHANG S, et al. Highly sensitive NH₃ gas sensor based on the porous Ce_{0.94}Zr_{0.06}O₂ nano-sheets with ppb level detection limit. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **742**: 712–720.
- [10] WEI H, GUI Y, KANG J, et al. A DFT study on the adsorption of H₂S and SO₂ on Ni doped MoS₂ monolayer. Nanomaterials, 2018, 8(9): 646.
- [11] KUMAR R, GOEL N, KUMAR M. UV-activated MoS₂ based fast and reversible NO₂ sensor at room temperature. ACS sensors, 2017, 2(11): 1744–1752.
- [12] SINGH S, SHARMA S. Ammonia sensor using MoS₂ nanostructures synthesized via bottom-up approach. AIP Publishing LLC, 2020, 2265(1): 030690.
- [13] SHARMA S, KUMAR A, KAUR D. Room temperature ammonia gas sensing properties of MoS₂ nanostructured thin film. *AIP Publishing LLC*, 2018, **1953**(1): 030261.
- [14] VAN TUAN D, NGAN D T T, THUY N T, et al. Effect of nanostructured MoS₂ morphology on the glucose sensing of electrochemical biosensors. *Current Applied Physics*, 2020, 20(9): 1090–1096.
- [15] ZHOU L, QIAN R, ZHUO S, et al. Oximation reaction induced reduced graphene oxide gas sensor for formaldehyde detection. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2020, 24(4): 364–373.
- [16] LI M, WANG D, LI J, et al. Surfactant-assisted hydrothermally synthesized MoS₂ samples with controllable morphologies and

structures for anthracene hydrogenation. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, **38(3):** 597–606.

- [17] HENG X, ZHU Y, SUN Y, *et al.* Hydrothermal synthesis of MoS₂ with different morphology and its performance in thermal battery. *Journal of Power Sources*, 2018, **395:** 318–327.
- [18] YALON E, ASLAN O B, SMITHE K K H, et al. Temperaturedependent thermal boundary conductance of monolayer MoS₂ by Raman thermometry. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(49): 43013–43020.
- [19] LI J, LU Y, YE Q, et al. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. Nano Letters, 2003, 3(7): 929–933.
- [20] WANG W, ZHEN Y, ZHANG J, et al. SnO2 nanoparticles modified

3D-multilayer MoS₂ nanosheets for ammonia gas sensing at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, **321:** 128471.

- [21] LI Z, LIN Z, WANG N, et al. High precision NH₃ sensing using network nano-sheet Co₃O₄ arrays based sensor at room temperature. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 235: 222–231.
- [22] MARIMUTHU G, PALANISAMY G, PAZHANIVEL T, et al. Nanorod like NiCo₂O₄ nanostructure for high sensitive and selective ammonia gas sensor. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(3): 1951–1959.
- [23] SINGH S, DEB J, SARKAR U, et al. MoS₂/WO₃ nanosheets for detection of ammonia. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(3): 2594–2605.