

二维少层碳化钛/氧化锌复合材料的制备及其气敏性能研究

尹优优¹, 刘晨辉¹, 杨黎², 王访¹, 李燕¹, 许仙琼¹, 高冀芸^{1,2*}

(1. 云南民族大学化学与环境学院, 云南昆明 650500;

2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南昆明 650093)

摘要:通过水热法和化学选择性刻蚀法分别制备一维氧化锌(ZnO)纳米线和二维层状碳化钛($Ti_3C_2T_x$)。采用静电自组装和双向冷冻干燥技术得到超轻少层碳化钛/氧化锌($f-Ti_3C_2T_x/ZnO$)复合材料,并利用XRD、SEM、TEM等对样品进行结构和形貌表征。将 $f-Ti_3C_2T_x/ZnO$ 复合材料制成气敏元件,考察其气敏性能,并与纯 $Ti_3C_2T_x$ 进行比较。结果表明,200℃下, $Ti_3C_2T_x$ 质量分数为14%的复合材料对100 $\mu L/L$ 二氧化氮(NO_2)的响应值($S=R_g/R_a$)达到30.31,相比纯 $Ti_3C_2T_x$ 提高7.27倍。 $f-Ti_3C_2T_x/ZnO$ 复合材料可用作检测 NO_2 气体的新型传感材料。

关键词:碳化钛/氧化锌复合物;静电自组装;双向冷冻干燥; NO_2 气敏传感器

中图分类号:TB33

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)07-0113-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.022

Fabrication of two-dimensional few-layer titanium carbide/zinc oxide composite and study on its gas sensitive property

YIN You-you¹, LIU Chen-hui¹, YANG Li², WANG Fang¹, LI Yan¹, XU Xian-qiong¹, GAO Ji-yun^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China; 2. Faculty of

Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: One-dimensional zinc oxide nanowire (ZnO) and two-dimensional layered titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$) are prepared by hydrothermal method and chemical etching method, respectively. Ultralight few-layer titanium carbide/zinc oxide composite ($f-Ti_3C_2T_x/ZnO$) is prepared via electrostatic self-assembly and bidirectional freeze-drying technologies. The structure and morphology of the samples are characterized by mean of XRD, SEM and TEM. The obtained $f-Ti_3C_2T_x/ZnO$ composite is made into a gas sensor, and its gas-sensing properties are investigated and compared with pure $Ti_3C_2T_x$. It is shown that the response value ($S=R_g/R_a$) of the composite with a $Ti_3C_2T_x$ mass fraction of 14% to a 100 ppm nitrogen dioxide reaches 30.31 at 200℃, which is 8.27 times that of pure $Ti_3C_2T_x$. $f-Ti_3C_2T_x/ZnO$ composite material can be used as a new sensing material for detecting NO_2 gas.

Key words: titanium carbide/zinc oxide composite; electrostatic self-assembly; bidirectional freeze drying; NO_2 gas sensor

近年来,随着经济的高速发展及工业化、城市化进程的不断加快,空气中氮氧化物(NO_x)等有害气体排放量显著增加^[1],其中,化石燃料燃烧、汽车尾气和工业废气中的外排 NO_2 气体不仅会产生酸雨,还将造成严重的大气光化学污染^[2-5]。研究表明,人类长期处于 NO_2 环境中将造成严重的呼吸道损害^[6-7],并可能引起肺部炎症、哮喘、组织缺氧等其他疾病^[8-15]。因此,需要对大气中的低体积分数 NO_2 进行准确检测。基于材料表面气-固反应原理的电阻控制型金属氧化物半导体气体传感器具有使用简单、性能优异、价格低廉等优点,广泛用于检测

低体积分数 NO_2 气体。以ZnO、 WO_3 、 SnO_2 等为代表的宽禁带金属氧化物气体传感器存在工作温度高(约300℃)、传感器功耗高、对氧化还原特性相近的气体具有广谱响应性等问题。采用金属氧化物与二维材料复合策略,通过增加敏感材料与气体的表面有效接触面积,加速气固反应过程中的自由电荷转移,是提高 NO_2 气体传感器的选择性、降低工作温度的可行方法^[16-17]。

过渡金属碳/氮化物二维纳米层状材料(MXene)具有类石墨烯二维层状结构,其化学组成通式可表示为 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1\sim 3$),其中M表示Ti、V、Nb、Ta等前过渡金属族元素,X表示碳或氮, T_x

收稿日期:2022-09-19;修回日期:2023-05-07

基金项目:国家自然科学基金(51964046,51864028);云南省教育厅科学研究基金项目(2022J0441);云南省稀贵金属材料基因工程重大科技专项(202002AB080001);四川省科技项目(22QYCX0097)

作者简介:尹优优(1997-),女,硕士研究生,研究方向为纳米氧化物及MXene复合材料,y2724235726@163.com;高冀芸(1989-),女,硕士生,研究方向为纳米氧化物及复合材料气敏性能,通讯联系人,jijungao89@163.com。

表示—OH、—O、或—F 等表面官能团^[18-21]。MXene 具有比表面积高^[22]、导电性能好^[23]和机械性能稳定^[24]等优点,并且层状 MXene 材料存在大量表面官能团能为气体吸附和表面反应提供丰富的活性位点^[25-27],因此, MXene 优异特性使其在气体传感器领域具有良好的应用潜力。国内外学者目前已成功合成了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{V}_2\text{C}_2\text{T}_x$ 、 Nb_2CT_x 和 Ti_2CT_x 等多种二维 MXene 材料,但纯 MXene 二维材料用作气体传感器存在灵敏度低、选择性差、响应-恢复慢等问题^[28-30]。

因此,笔者采用静电自组装和双向冷冻干燥技术制备了超轻少层碳化钛/氧化锌($f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$)复合材料,并利用 XRD、SEM、TEM 表征了该复合材料的微结构特性,利用四通道气敏测试设备评价了材料对 NO_2 的敏感性和选择性及对 NO_2 的气体敏感机制。

1 实验材料与方 法

1.1 仪器和试剂

硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、氢氧化钠(NaOH)、六亚甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)、氟化钠(NaF)、氟化锂(LiF)、 Ti_3AlC_2 粉体、聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)、无水乙醇、盐酸;实验室用水均为去离子水。

JJ1023BC 电子天平、TG16-WS 离心机、SK330BT 超声波清洗器、DHG-9145A 干燥箱、XinYi-10 冷冻干燥机、OTF-1200X 管式炉、DF-101S 磁力搅拌器、SD101 四通道气敏测量仪、烧杯、试管。

1.2 样品制备

1.2.1 一维 ZnO 纳米线的制备

取 1.190 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.169 g NaOH,加入 40.00 mL 去离子水得到溶液 A;取 0.280 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 和 0.840 g NaF,加入 40.00 mL 去离子水溶解后得到溶液 B。A、B 2 种溶液混合后磁力搅拌 0.5 h。将所得混合溶液转移至反应釜,置于 160℃ 烘箱中加热 10 h 后冷却至室温。通过离心分离得到沉淀物,用去离子水清洗数次,直至溶液呈中性后于 80℃ 干燥 10 h,得到白色粉末状样品^[31-32]。在管式炉中以 5℃/min 的速率升温至 400℃,保持 2 h,随炉冷却,得到 ZnO 纳米线。

1.2.2 二维少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的制备

取 1 g LiF 粉体,溶解在 10.00 mL 浓度为 9 mol/L 盐酸中,室温下搅拌 30 min。冰浴中将 1 g Ti_3AlC_2 MAX 粉体缓慢加入上述溶液中,避免由于放热反应导致溶液初始过热。将混合溶液转移至 35℃ 油浴中持续搅拌 24 h。所得沉淀物用去离子水

洗至中性。180 W 功率下超声 1 h,3 500 r/min 离心 5 min,弃去上层清液,真空冷冻干燥 10 h,得到 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末^[22,33-35]。

1.2.3 静电自组装和双向冷冻干燥制备 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ 复合材料

取 1 g ZnO 分散到 300.00 mL 0.5% 聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)溶液中超声 3 h。过滤,用去离子水洗涤,将 PDDA 修饰的 ZnO 置于 70℃ 真空干燥箱中干燥 12 h。取 1 g PDDA 修饰的 ZnO 粉末溶解在 10.00 mL 去离子水中,搅拌条件下,加入一定量的 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$,在氩气的保护下剧烈搅拌 10 h。将纯的少层 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 用“M”表示, $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 质量分数为 14%、25% 的复合材料样品分别用“M1”、“M2”表示。

将上述得到的溶液快速转移到自制聚四氟乙烯(PTFE)模具中,其中模具尺寸为直径 40 mm、高度 40 mm 的圆柱体,底部用角度为 15° 的楔形聚二甲基硅氧烷(PDMS)填充密封。将模具置于圆柱形纯铜底座(直径 60 mm,高度 50 mm)上,再用液氮将模具中的悬浮液完全冻结后,将 PTFE 模具快速放入真空冷冻干燥机中冷冻干燥 12 h,得到 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ 复合材料^[36]。

1.3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ 复合材料表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, A25X, Bruker, 德国生产)、扫描电子显微镜(SEM, Nova NanoSEM 450, FEI, 美国)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM) 2100plus, 日本生产)分析样品材料的物相和形貌等微结构信息。

1.4 气敏元件的制备及气敏性能测试

1.4.1 气敏元件的制备

取适量 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ 置于烧杯中,加入少量预配的有机溶剂球磨后形成稠状液体浆料,将样品浆料通过丝网印刷方式在印有铂电极的 Al_2O_3 基体上形成厚度为 5~10 μm 的膜材料,然后在 70℃ 下干燥 40 min;将所制备的材料膜在氩气保护下以 5℃/min 的升温速率升温至 350℃,保温 2 h;最后在 550℃ 下热处理 2 h 后形成多孔厚膜用于气敏性能测试^[37]。

1.4.2 气敏性能测试

采用四通道气敏测量仪(SD101, 武汉华创锐科科技有限公司生产)评价复合材料的气敏性能,该测试系统由计算机、气体流量控制器和四通道测试腔组成。测试过程中,将气体传感器芯片放置在充满干燥空气的四通道封闭腔体中,然后通过设置不

同的工作温度,待电阻值稳定后,将不同浓度的目标气体充入封闭的空腔,记录电阻值随着时间的变化。每个类型的传感材料测试3次,结果取平均值。样品对目标气体的响应值(S)为:

$$S = R_g/R_a$$

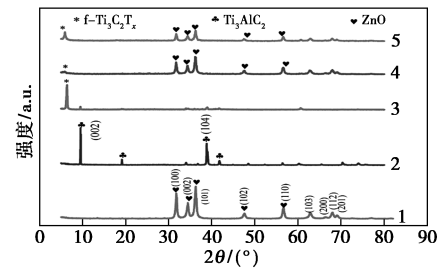
其中: R_g 为样品在 NO_2 气体中的电阻值; R_a 为样品在干燥空气中的电阻。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

利用XRD进行物相结构分析,结果如图1所示。由图1中可以看出,ZnO样品的特征峰窄而尖锐且无杂质峰,与标准卡片(JCPDS No. 36-1451)对比可知,制备的ZnO为纤锌矿结构,特征衍射峰 31.8° 、 34.3° 、 36.35° 、 47.54° 、 56.53° 、 62.92° 、 67.9° 、 69.1° 分别对应ZnO的(100)、(002)、(101)、(110)、(102)、(200)、(112)和(201)晶面^[38-40]。前驱体 Ti_3AlC_2 在 9.65° 和 39.13° 出现的特征衍射峰对应其(002)和(104)晶面(JCPDS No. 52-0875)^[41]。纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、复合材料M1、M2样品在 9.65° 、 39.13° 处均未观察到 Ti_3AlC_2 前驱体的衍射峰,而在 6.9° 处

出现 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的(002)晶面强特征峰,可见,前驱体 Ti_3AlC_2 经 $\text{LiF}+\text{HCl}$ 溶液选择性刻蚀后成功制备出纯度较高的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。而M1、M2样品的XRD图谱中不仅可以观察到ZnO的特征衍射峰,而且在 6.9° 出现 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的特征峰,表明ZnO和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 成功复合。M2样品在 6.9° 的特征峰强度高于M1样品,与M1中具有较低的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 含量有关。

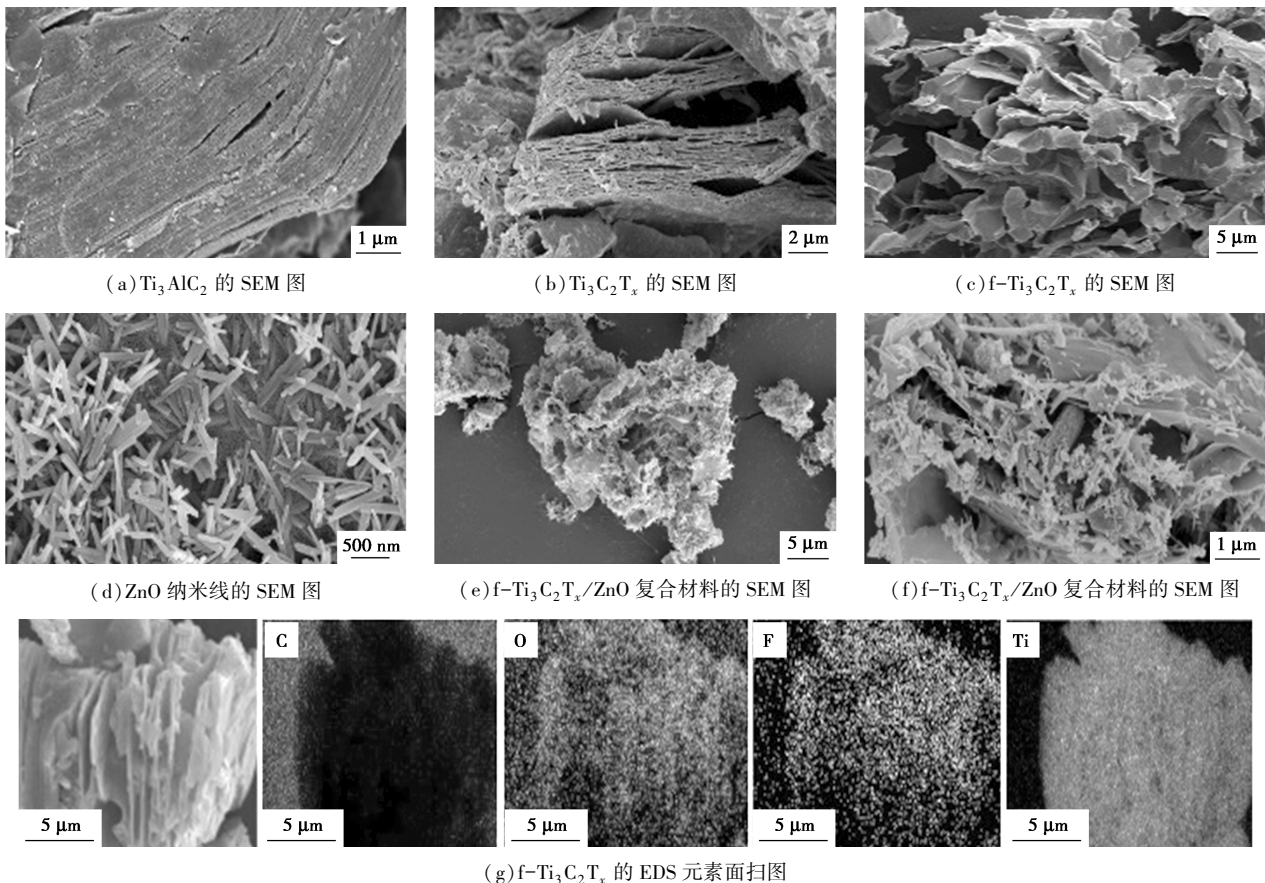


1—ZnO; 2— Ti_3AlC_2 ; 3— $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; 4—M1; 5—M2

图1 5种不同样品的XRD图

2.2 SEM 微观形貌分析

Ti_3AlC_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、ZnO 纳米线、 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ 复合材料的SEM图及 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的EDS元素面扫图如图2所示。从图2(a)~图2(b)



(a) Ti_3AlC_2 的SEM图

(b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的SEM图

(c) $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的SEM图

(d) ZnO 纳米线的SEM图

(e) $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ 复合材料的SEM图

(f) $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ 复合材料的SEM图

(g) $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的EDS元素面扫图

图2 Ti_3AlC_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、ZnO 纳米线、 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ 复合材料的SEM图及 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的EDS元素面扫图

可见,采用 LiF + HCl 体系可选择性刻蚀先驱体 Ti_3AlC_2 结构中的 Al 原子层,得到典型的多层微片构成的二维 $Ti_3C_2T_x$ 风琴状形貌,层间存在明显的微观孔隙。从图 2(b)~图 2(c)可见,经过超声机械剥离之后,层间距离增大,形成了类似手风琴的蓬松堆叠片。从图 2(d)可见,ZnO 纳米线表面光滑致密,结晶度良好,长度为 300~500 nm 且分散均匀。从图 2(e)和图 2(f)可知,一维 ZnO 纳米线均匀地分布在二维 $f-Ti_3C_2T_x$ 表面和层间。从图 2(g)中可以看出,经氟盐体系液相刻蚀形成的 $Ti_3C_2T_x$ 样品表面具有氧(-O)、氟(-F)和羟基(-OH)官能团^[42]。

2.3 TEM 分析

利用高分辨透射电镜进一步研究了 $f-Ti_3C_2T_x/ZnO$ 复合材料的微观形貌和内部晶体结构,结果如图 3 所示。从图 3(a)可知,ZnO 纳米线均匀地分布在 $f-Ti_3C_2T_x$ 的表面及层间,与 SEM 的表征结果一致。从图 3(b)可知,所选区电子衍射花样呈环形,表明合成的复合材料为多晶结构^[12]。从图 3(c)可知,高分辨 TEM 图间距为 0.312 5 nm,对应 $f-Ti_3C_2T_x$ 材料的(002)晶面,进一步证明了 $f-Ti_3C_2T_x/ZnO$ 纳米线复合材料制备成功,与 XRD 结果吻合。

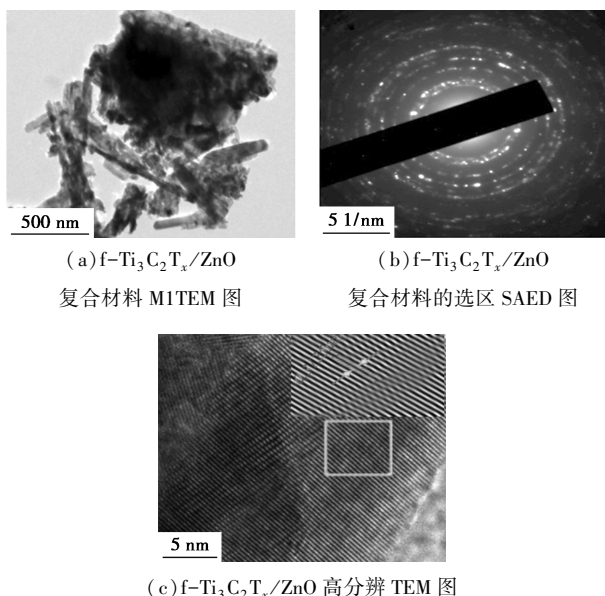
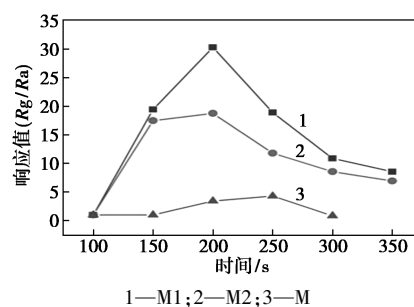


图 3 $f-Ti_3C_2T_x/ZnO$ 复合材料的 TEM 图

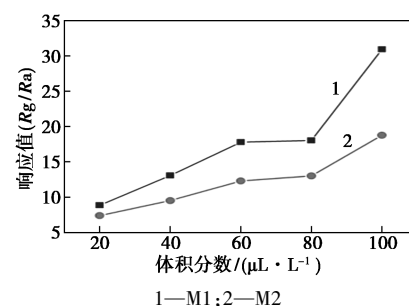
2.4 气敏性能分析

2.4.1 $f-Ti_3C_2T_x/ZnO$ 复合材料气体传感器的温度和浓度特性

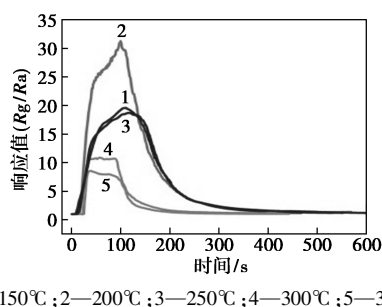
$f-Ti_3C_2T_x/ZnO$ 复合材料气体传感器的温度和浓度特性如图 4 所示。



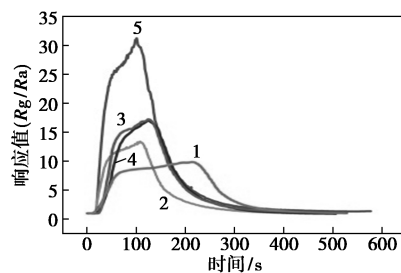
(a) 3 种样品在不同工作温度下对 100 $\mu L/L$ NO_2 气体的响应图



(b) 200 °C 下 M1、M2 对不同体积分数 NO_2 气体的响应曲线



(c) 不同温度下 M1 样品对 100 $\mu L/L$ NO_2 的动态响应曲线



(d) 200 °C 下 M1 对不同体积分数梯度 NO_2 的动态响应曲线

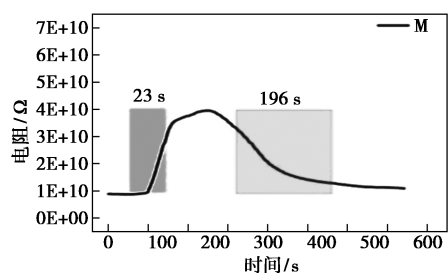
图 4 $f-Ti_3C_2T_x/ZnO$ 复合材料气体传感器的温度和浓度特性

从图 4(a)中可以看出,随着工作温度的逐渐升高,M、M1、M2 气体传感器的响应值先增大后减小,样品 M1、M2 在 200 °C 时响应达到最高值,分别为 30.31 和 18.70。样品 M 在 250 °C 时响应达到最大值 4.31。表明 ZnO 纳米线和 $f-Ti_3C_2T_x$ 复合后不仅降低了工作温度而且响应值分别提高 4 倍和 7 倍。因此,选定 200 °C 为传感器的最佳工作温度。从图 4

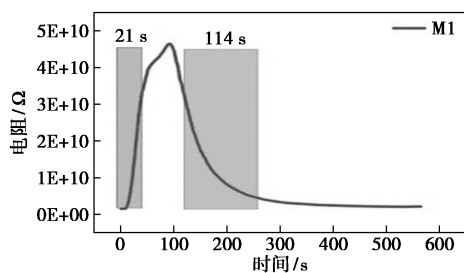
(b)中可以看出,随着 NO_2 体积分数的增加响应值逐渐增大。同时,相同体积分数的 NO_2 气体,样品M1的响应值均高于M2,说明 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 质量分数为14%时气敏性能最好。从图4(c)中可以看出,不同温度下,响应值先增大后减小。工作温度为 200°C 时,响应值最大。从图4(d)中可以看出,M1对 $20\sim 100\ \mu\text{L/L}$ NO_2 气体均有响应,对 $20\ \mu\text{L/L}$ NO_2 气体的灵敏度为7.5,对 $100\ \mu\text{L/L}$ NO_2 气体的响应值为30.31。随着 NO_2 气体体积分数的增加,响应值也随之增大。在100 s范围内,5种不同体积分数下,灵敏度均迅速上升,说明样品M1能测试连续变化的不同体积分数的 NO_2 气体。

2.4.2 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ 复合材料传感器的响应-恢复特性和气体选择性

在最佳工作温度下,样品M、M1元件对 $100\ \mu\text{L/L}$ NO_2 的响应恢复曲线如图5所示。从图5中可以看出,当注入 NO_2 气体后,样品M、M1元件响应程度均迅速升高并在最高响应值达到稳定。M1响应时间为21 s,恢复时间为114 s,均比 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 气敏元件的响应恢复速度快。表明 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ 在提高对 NO_2 气体响应值、降低工作温度的同时,还缩短了响应恢复时间。改善 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 气敏性能的原因是 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 ZnO 间形成异质结,二维 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 提供的良好导电网络可大幅度提升气固反应过程中自由载荷的迁移率,提高气固界面的反应速率,有利于对气体的吸附并缩短响应恢复时间^[43]。



(a) M 样品



(b) M1 样品

图5 M样品、M1样品在 200°C 下对 $100\ \mu\text{L/L}$ NO_2 气体的响应-恢复曲线

为了评价气体传感器对 NO_2 的识别及抗背景气体干扰的能力,对M1、M2两种敏感材料的选择性进行了测试,结果如表1所示,测试气体分别为甲苯、苯、甲醛和丙酮气体。从表1中可以看出,在工作温度为 200°C 下,M1传感器对 $1000\ \mu\text{L/L}$ 甲苯、 $1000\ \mu\text{L/L}$ 苯、 $1000\ \mu\text{L/L}$ 甲醛和 $1000\ \mu\text{L/L}$ 丙酮的气体响应值分别为5.04、5.39、1.70、1.12。相比之下,对体积分数为 $100\ \mu\text{L/L}$ 的 NO_2 响应为30.31。M1、M2气敏元件对 NO_2 有良好的响应值,在选择了几种背景干扰气体中对 NO_2 表现出良好的选择性。

表1 样品M1、M2对不同气体的响应值

不同气体	苯	甲苯	甲醛	丙酮	二氧化氮
M1	5.04	5.39	1.70	1.12	30.31
M2	4.38	2.88	1.62	0.54	18.62

2.4.3 $f\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ 复合材料传感器的稳定性评价

M1样品器件在工作温度 200°C 下对 $100\ \mu\text{L/L}$ 的 NO_2 连续9个响应-恢复循环的重复性测试结果如图6所示。从图6中可以看出,传感器在 $100\ \mu\text{L/L}$ 的 NO_2 中各个循环的响应和恢复电阻值误差小于 $\pm 3\%$,其响应/恢复时间分别为88 s和220 s,该传感器具有良好的响应-恢复性能和短期稳定性。

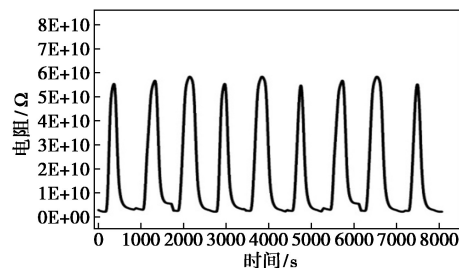


图6 M1在 200°C 下对 $100\ \mu\text{L/L}$ NO_2 的重复性

为考察样品M1气敏元件在工作温度为 200°C 下对 $100\ \mu\text{L/L}$ 的 NO_2 气体的长期稳定性,每隔5 d测试1次,连续测试6次,结果如图7所示。

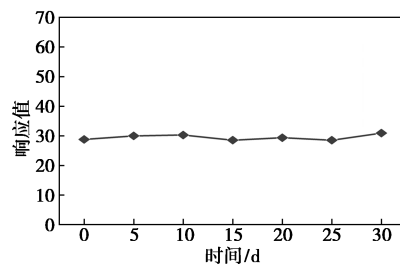


图7 M1对 $100\ \mu\text{L/L}$ 的 NO_2 气体的响应稳定性图

由图 7 中可以看出,传感器的响应值虽然在整个测试周期内的响应值误差小于 5%,传感器表现出良好的长期稳定性。

3 气敏响应机理

基于 f-Ti₃C₂T_x 存在的 (—F、—O、—OH) 官能团电荷的相互作用,结合氧离子模型探讨了 f-Ti₃C₂T_x/ZnO 复合材料的气敏传感机制,结果如图 8 所示。当复合材料接触时,具有金属特性的 f-Ti₃C₂T_x 和 ZnO 半导体接触的异质界面形成肖特基势垒, Ti₃C₂T_x 中的电子向 ZnO 一侧转移,在内建电场作用下直至费米能级 (E_f) 拉平后达到静态电荷平衡。当复合材料暴露在干燥空气中时, O₂ 分子在材料表面吸附后不仅可从 ZnO 导带中夺取电子转化为 O₂⁻ 离子,同时 O₂⁻ 离子和 O₂ 分子还可以通过表面官能团 (—OH 和 —O、—F) 从 f-Ti₃C₂T_x 中获得电子在其表面产生 O²⁻, 吸附的 O₂⁻ 离子可进一步得电子形成 O⁻ 离子 [反应式 (2)], 进而在异质界面形成电子耗尽层。NO₂ 是具有高电子亲和性的典型氧化性气体,当通入 NO₂ 后气体吸附在 f-Ti₃C₂T_x/ZnO 复合材料的表面,并从导带中捕获电子形成 NO²⁻ [反应式 (3)], 界面的耗尽层变宽,电阻增大, Ti₃C₂T_x/ZnO 复合材料表现出 n 型半导体特性。随着 NO₂ 进一步与材料表面存在的大量的 O₂⁻ 反应形成 NO₂⁻ [反应式 (4)], ZnO 导带和 Ti₃C₂T_x 继续失去电子,耗尽层进一步变宽,电阻增大。正是由于二者形成的异质结构为表面反应提供了双重电子供体,使复合材料具有更高的空气电阻和更为丰富的 O⁻ 离子表面活性位点,使得复合后的 Ti₃C₂T_x/ZnO 材料气敏性能得到显著提升^[34,44-45]。

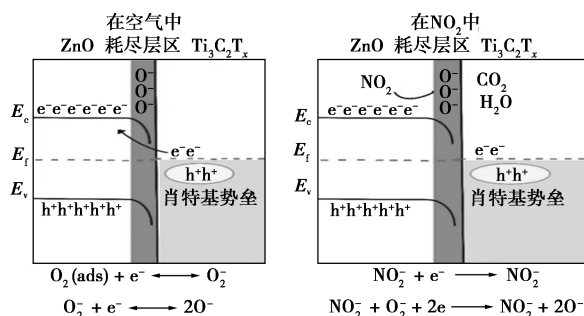
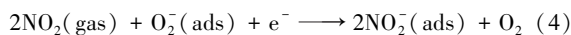
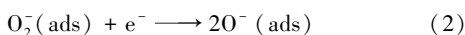
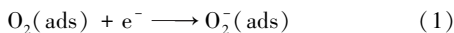


图 8 f-Ti₃C₂T_x/ZnO 复合材料的气敏机制

4 结论

(1) 合成的 ZnO 纳米线和二维 f-Ti₃C₂T_x 结晶良好, ZnO 纳米线成功结合在 f-Ti₃C₂T_x 的表面和片层间。

(2) 与纯 f-Ti₃C₂T_x (M) 相比, f-Ti₃C₂T_x/ZnO 复合材料制作的传感器对 100 μL/L 的 NO₂ 最佳工作温度由 250℃ 降到 200℃, 复合材料样品 (M1) 对 100 μL/L NO₂ 响应值提高 7.27 倍。

(3) 与纯 f-Ti₃C₂T_x (M) 相比, 复合材料 (M1) 具有良好的响应/恢复特性 (21 s/114 s) 和选择性。可见 ZnO 与 f-Ti₃C₂T_x 构筑的异质结构可有效提升纯 Ti₃C₂T_x 传感器的气敏性能, 在 NO₂ 的检测方面表现出良好的应用前景。

参考文献

- [1] Ku T, Ji X, Zhang Y, *et al.* PM2.5, SO₂ and NO₂ co-exposure impairs neurobehavior and induces mitochondrial injuries in the mouse brain [J]. *Chemosphere*, 2016, 163:27-34.
- [2] Hlickman J E, Andela N, Tsigaridis K, *et al.* Reductions in NO₂ burden over north equatorial Africa from decline in biomass burning in spite of growing fossil fuel use, 2005 to 2017 [J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2021, 118(7): e2002579118.
- [3] Liu Y S, Wang Y Y. Novel simultaneous removal technology of NO and SO₂ using a semi-dry microwave activation persulfate system [J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(3): 2031-2042.
- [4] Han C Y, Yang W, Xue H X. Enhanced photochemical conversion of NO₂ to HONO on humic acids in the presence of benzophenone [J]. *Environ Pollut*, 2017, 231(Pt 1): 979-986.
- [5] Abulude F O, Ndamitso M M, Abdulkadir A. Environmental situation of an agricultural area in akure, nigeria, based on physico-chemical properties of rainwater [J]. *Pollution*, 2018, 4(2): 317-325.
- [6] Guarneri M, Balmes J R. Outdoor air pollution and asthma [J]. *The Lancet*, 2014, 383(9928): 1581-1592.
- [7] Schwela D. Air pollution and health in urban area [J]. *Reviews on Environmental Health*, 2000, 15(1-2): 13-42.
- [8] Nguyen S N, Truong T K, You S J, *et al.* Investigation on photocatalytic removal of NO under visible light over Cr-doped ZnO nanoparticles [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(7): 12853-12859.
- [9] Ta Q T H, Namgung G, Noh J S. Facile synthesis of porous metal-doped ZnO/g-C₃N₄ composites for highly efficient photocatalysts [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 368: 110-119.
- [10] Wang Li, Chang Lixian, Zhao Bin, *et al.* Systematic investigation on morphologies, forming mechanism, photocatalytic and photoluminescent properties of ZnO nanostructures constructed in ionic liquids [J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(5): 1443.
- [11] Sescu A M, Favier L, Lutic D, *et al.* TiO₂ doped with noble metals as an efficient solution for the photodegradation of hazardous

- organic water pollutants at ambient conditions [J]. *Water*, 2020, 13 (19): 19–19.
- [12] Liu S, Wang M, Ge C, *et al.* Enhanced room-temperature NO₂ sensing performance of SnO₂/Ti₃C₂ composite with double heterojunctions by controlling co-exposed {221} and {110} facets of SnO₂ [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 365: 131919.
- [13] Thanh Hoai Ta Q, Park S, Noh J S. Ag nanowire/ZnO nanobush hybrid structures for improved photocatalytic activity [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 505: 437–444.
- [14] Petit P C, Fine D H, Vasquez G B, *et al.* The pathophysiology of nitrogen dioxide during inhaled nitric oxide therapy [J]. *ASAIO J*, 2017, 63 (1): 7–13.
- [15] Mohegh A, Goldberg D, Achakulwisut P, *et al.* Sensitivity of estimated NO₂-attributable pediatric asthma incidence to grid resolution and urbanicity [J]. *Environmental Research Letters*, 2020, 16 (1): 014019.
- [16] Zhang D, Mi Q, Wang D, *et al.* MXene/Co₃O₄ composite based formaldehyde sensor driven by ZnO/MXene nanowire arrays piezoelectric nanogenerator [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 339: 129923.
- [17] Liu M, Wang Z, Song P, *et al.* In₂O₃ nanocubes/Ti₃C₂T_x MXene composites for enhanced methanol gas sensing properties at room temperature [J]. *Ceramics International*, 2021, 47 (16): 23028–23037.
- [18] Lukatskaya M R, Mashtalir O, Ren C E, *et al.* Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide [J]. *Science*, 2013, 341 (6153): 1502–1505.
- [19] Ding L, Li L, Liu Y, *et al.* Effective ion sieving with Ti₃C₂T_x MXene membranes for production of drinking water from seawater [J]. *Nature Sustainability*, 2020, 3 (4): 296–302.
- [20] Zhao M Q, Ren C E, Ling Z, *et al.* Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance [J]. *Adv Mater*, 2015, 27 (2): 339–45.
- [21] Li X, Ran F, Yang F, *et al.* Advances in MXene films; Synthesis, assembly, and applications [J]. *Transactions of Tianjin University*, 2021, 27 (3): 217–247.
- [22] Pei Y, Zhang X, Hui Z, *et al.* Ti₃C₂T_x MXene for sensing applications; Recent progress, design principles, and future perspectives [J]. *ACS Nano*, 2021, 15 (3): 3996–4017.
- [23] Ma Y, Yue Y, Zhang H, *et al.* 3D synergistical MXene/reduced graphene oxide aerogel for a piezoresistive sensor [J]. *ACS Nano*, 2018, 12 (4): 3209–3216.
- [24] Ding L, Wei Y, Wang Y, *et al.* A Two-dimensional lamellar membrane; MXene nanosheet stacks [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56 (7): 1825–1829.
- [25] Fard A K, McKay G, Chamoun R, *et al.* Barium removal from synthetic natural and produced water using MXene as two dimensional (2-D) nanosheet adsorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 331–342.
- [26] Zhang L, Khan K, Zou J, *et al.* Recent advances in emerging 2D material-based gas sensors; Potential in disease diagnosis [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6 (22): 14400–14410.
- [27] Liu X, Ma T, Pinna N, *et al.* Two-dimensional nanostructured materials for gas sensing [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27 (37): 1702168.
- [28] Wu M, An Y, Yang R, *et al.* V₂C_{T_x} and Ti₃C₂T_x MXene nanosheets for gas sensing [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4 (6): 6257–6268.
- [29] 尹优优, 刘晨辉, 王访, 等. 二维 MXene 材料在气体传感器领域的应用进展 [J]. 2022, 53 (3): 3058–3065.
- [30] 毛威, 高冀芸, 侯明, 等. 二维 Ti₃C₂T_x 官能团微波等离子体调控及其气敏性能 [J]. 2021, 49 (3): 519–527.
- [31] Wang J, Lian G. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires [J]. *Solid State Communications*, 2004, 132 (3–4): 269–271.
- [32] 王倩. 基于纳米支撑结构的 ZnO/SnO₂ 对乙醇的气敏特性研究 [D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2018.
- [33] Li Y, Deng X, Tian J, *et al.* Ti₃C₂ MXene-derived Ti₃C₂/TiO₂ nanoflowers for noble-metal-free photocatalytic overall water splitting [J]. *Applied Materials Today*, 2018, 13: 217–227.
- [34] Kim S J, Kon H J, Ren C E, *et al.* Metallic Ti₃C₂T_x MXene gas sensors with ultrahigh signal-to-noise ratio [J]. *ACS Nano*, 2018, 12 (2): 986–993.
- [35] He T, Liu W, Lv T, *et al.* MXene/SnO₂ heterojunction based chemical gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 329: 129275.
- [36] Pot M W, Faraj K A, Adawy A, *et al.* Versatile wedge-based system for the construction of unidirectional collagen scaffolds by directional freezing; Practical and theoretical considerations [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7 (16): 8495–505.
- [37] Hou M, Gao J, Yang L, *et al.* Room temperature gas sensing under UV light irradiation for Ti₃C₂T_x MXene derived lamellar TiO₂-C/g-C₃N₄ composites [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 535: 147666.
- [38] Srinivasan P, Mehtre S. Zinc oxide nanoparticles from Coriandrum sativum as sensor for detection of n-butanol and nitric oxide gas [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 51: 1760–1764.
- [39] Keerthana S, Rathnakannan K. Hierarchical ZnO/CuO nanostructures for room temperature detection of carbon dioxide [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 897: 162988.
- [40] 郎大宁, 李怡招, 曹亚丽, 贾殿赠. 氧化锌-石墨烯复合物的固相制备及气敏、光催化应用 [J]. *现代化工*, 2019, 39 (12): 130–134.
- [41] Li M, Lu J, Luo K, *et al.* Element replacement approach by reaction with lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141 (11): 4730–4737.
- [42] Hou M, Guo S, Yang L, *et al.* Improvement of gas sensing property for two-dimensional Ti₃C₂T_x treated with oxygen plasma by microwave energy excitation [J]. *Ceramics International*, 2021, 47 (6): 7728–7737.
- [43] 李睿, 李林萍, 曹治中, 刘延辉. 氧化石墨烯掺杂对氧化锌气敏性能的影响 [J]. *现代化工*, 2022, 42 (2): 215–219.
- [44] Le V T, Vasseghian Y, Doan V D, *et al.* Flexible and high-sensitivity sensor based on Ti₃C₂-MoS₂ MXene composite for the detection of toxic gases [J]. *Chemosphere*, 2022, 291 (Pt 3): 133025.
- [45] Shuvo S N, Ulloa Gomez A M, Mishra A, *et al.* Sulfur-doped titanium carbide MXenes for room-temperature gas sensing [J]. *ACS Sens*, 2020, 5 (9): 2915–2924. ■