第 49 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 3
2021 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200379

二维 $Ti_3C_2T_x$ 官能团微波等离子体调控及其气敏性能

毛　威[1]，高冀芸[1,2]，侯　明[2]，王　访[1]，贾丽娟[1]，杨　黎[2]，郭胜惠[2]
(1. 云南民族大学化学与环境学院，昆明 650503；2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院，昆明 650093)

摘　要：采用液相溶液选择性刻蚀法制备风琴状二维碳化钛($Ti_3C_2T_x$)，并采用 O_2–Ar 微波等离子体在不同热处理温度下对 $Ti_3C_2T_x$ 进行表面官能团调控。研究了不同等离子体处理温度下材料的微结构和表面官能团变化，探讨了 $Ti_3C_2T_x$ 对甲醛和苯系物的气敏响应和选择性，从材料氧官能团变化角度探讨了可能的气体敏感机制。结果表明：O_2–Ar 等离子体处理可增加 $Ti_3C_2T_x$ 材料中的表面氧官能团含量，经 500 ℃热处理样品在最佳工作温度下对 0.01% (体积分数)甲醛响应可达到 169，同时在室温下对甲醛也表现出良好的气敏性能。

关键词：微波等离子体；二维碳化钛；表面官能团；气敏
中图分类号：TB34　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)03–0519–09
网络出版时间：2021–01–21

Surface Functional Groups Regulation of 2D $Ti_3C_2T_x$–MXene by Microwave Plasma Strategy and Its Gas Sensing Property

MAO Wei[1], *GAO Jiyun*[1,2], *HOU Ming*[2], *WANG Fang*[1], *JIA Lijuan*[1], *YANG Li*[2], *GUO Shenghui*[2]
(1. College of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650503, China;
2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Two-dimensional titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$) material with an organ-like morphology was prepared by a selective etching reaction strategy, and the surface-treated $Ti_3C_2T_x$ samples were obtained by O_2–Ar microwave plasma technology under different temperatures to regulate the terminal functional groups. The microstructure evolution and surface oxygen functional group changes of $Ti_3C_2T_x$ were investigated at different plasma treatment temperatures. The effect of activated $Ti_3C_2T_x$ on gaseous formaldehyde, benzene, toluene and xylene were analyzed. A possible gas-sensing mechanism was discussed based on the perspective of the variation of the surface oxygen functional groups. The results show that O_2–Ar plasma treatment can increase the content of surface oxygen functional groups of activated $Ti_3C_2T_x$. The gas sensitive response of a sample treated by plasma at 500 ℃ can reach 169 for 0.01% formaldehyde at an optimal operating temperature, and this sample also exhibits a good selectivity to gaseous formaldehyde.

Keywords: microwave plasma; two-dimensional Titanium carbide; surface functional groups; gas sensing

甲醛、苯、甲苯等室内空气有机污染物严重损害人体健康，易引起呼吸道和肺部疾病，长期暴露于室内污染环境还将面临较大的致癌风险[1–2]，对低浓度室内空气污染物的检测和实时监测已引起人们重视。基于金属氧化物半导体材料(如 SnO_2、ZnO、WO_3 等)开发的表面电阻型气敏传感器，在典型室内有机污染气体检测领域表现出灵敏度高、响应恢复快、成本低等优点[3–4]。然而金属氧化物传感器的最佳工作温度通常高于 200 ℃，造成器件功耗偏高；同时材料易对背景气体存在广谱响应，造成气敏选

收稿日期：2020–05–27。　修订日期：2020–07–09。
基金项目：国家自然科学基金(51864028)；云南省稀贵金属材料基因工程重大科技专项(202002AB080001)；云南省杰出青年基金(2019FJ005)；云南省应用基础研究计划项目(2018FD053，2018FA029)；云南省万人计划青年拔尖人才专项(YNWRQNBJ–2018–311)资助。
第一作者：毛　威(1999—)，男，本科生。
通信作者：高冀芸(1989—)，女，讲师。

Received date: 2020–05–27.　**Revised date:** 2020–07–09.
First author: MAO Wei (1999–), male, Bachelor candidate.
E-mail: 2513382890@qq.com
Correspondent author: GAO Jiyun (1989–), female, Lecturer.
E-mail: jiyungao89@163.com

择性不足。因此寻找在低温甚至室温下对气体具有高选择性的新型材料，是开发低成本低功耗室内空气污染物传感器的努力方向[5–6]。

2011 年，Yury 等报道了一种具有类石墨烯层状结构的二维碳化钛(Ti_3C_2)，开启了新型二维层状金属碳/氮化合物(MXene)的研究热潮[7]。由于材料具有比表面积大、导电性可调范围宽、表面官能团修饰空间大等优点，MXene 在能源、催化、生物传感等热点领域具有广泛的应用前景[8–11]。在多达百余种的 MXene 材料家族中，人们对风琴状二维 Ti_3C_2 的研究最为深入，目前主要以三元 Ti_3AlC_2 为前驱体采用液相化学法选择性刻蚀 Al 元素制备而成。前驱体 Ti_3AlC_2 经氢氟酸(HF)、氟化盐(LiF+HCl、NH_4HF_2)等含氟溶液选择性刻蚀后，获得富含氧(–O)、氟(–F)和羟基(–OH)等表面官能团的二维层状 $Ti_3C_2T_x$ 材料[7, 12–13]。通过对表面官能团的调控修饰与层间工程设计，可为 MXene 功能化提供更多的化学活性位点，并改进材料的电子结构进而提升材料的性能[14–15]。比如对 $Ti_3C_2T_x$ 材料表面官能团的种类和含量开展差异调控，可使 $Ti_3C_2T_x$ 材料的导电性在导体–半导体–绝缘体间进行宽幅度变化。在气敏应用方面，$Ti_3C_2T_x$ 存在大量官能团可作为反应活性点易与环境中的气体发生表面交互反应，同时材料在宏观上呈现的特殊风琴状片层微结构形貌，为表面反应过程中产生的载流子在电极间转移提供快速迁移通道，$Ti_3C_2T_x$ 在表面电阻型气体传感领域具有广阔的潜在应用前景[16–19]。

据文献[19–20]报道，二维 $Ti_3C_2T_x$ 对挥发性有机物(VOCs)、NH_3 等气体表现出良好的选择性，但材料的气敏响应值尚存在较大的提升空间，应与 $Ti_3C_2T_x$ 材料表面具有大量含氟官能团导致的材料表面活性不足，以及载流子在电极间的长程输运不畅等因素有关。就表面电阻型气体传感器的导电机制而言，敏感材料表面的吸附氧状态对材料的气敏性能具有显著影响[21–22]。Yang 等采用 NaOH 溶液碱化处理来调控 $Ti_3C_2T_x$ 表面官能团的氧/氟比，结果表明提高氧/氟比有利于吸附氧在材料表面的积累进而提高气体敏感性能[23]。可见在材料设计策略层面，通过增加 $Ti_3C_2T_x$ 表面氧官能团的含量，可促进材料对空气环境下吸附氧的累积效应，是提升气敏传感器性能的有效方法。

微波等离子体通过微波能量激励使低压气体发生等离子化，具有等离子体能量密度高、离化物质活性强等优点，是一种广泛应用于功能材料制备和表面改性领域的新技术[24–25]。采用微波等离子体在富氧环境下进行 $Ti_3C_2T_x$ 表面氧官能团的含量调控，促进材料表面氟官能团向氧的竞争转化，是增加 $Ti_3C_2T_x$ 表面氧官能团含量进而提升材料气敏性能的可行思路。

本工作采用氟盐酸性溶液法选择性刻蚀制备了二维 $Ti_3C_2T_x$ 材料，并采用微波等离子体处理技术在 O_2–Ar 混合气体对材料进行了表面改性，采用 XRD、SEM、XPS 等表征方法研究了不同微波等离子体处理温度下 $Ti_3C_2T_x$ 表面氧官能团的变化和微结构演化，通过多通道气敏测试系统研究了 $Ti_3C_2T_x$ 对甲醛、苯、甲苯、二甲苯的气敏性能，并从材料表面氧官能团变化角度对材料的气体敏感机制进行了探讨。为二维 $Ti_3C_2T_x$ 材料的表面官能团转化提供了一种有效的处理方法，其应用可进一步拓展至其他 MXene 材料，可为该类二维材料的表面官能团的调控修饰与层间工程设计提供一种新思路。

1 实验

1.1 主要原料

钛铝碳(Ti_3AlC_2，粒径 74 μm)、氟化锂(LiF，分析纯)、盐酸[HCl，37% (质量分数)]、高纯氧[O_2，99.9% (体积分数)]、高纯氩(Ar，99.9%)、气敏测试用氧化铝材料芯片(武汉华创锐科科技有限公司)。

1.2 二维 $Ti_3C_2T_x$ 材料合成及微波等离子体表面处理

参考典型的 LiF+HCl 溶液选择性化学刻蚀工艺合成二维层状 $Ti_3C_2T_x$ 材料[26]。称取 1.6 g LiF 加入到 15 mL 盐酸和 5 mL 去离子水溶液中，得到刻蚀溶液；将 Ti_3AlC_2 粉末缓慢加入至上述溶液，在 60 ℃下搅拌 24 h 得到悬浮液；采用去离子水离心分离洗涤至溶液 pH 值呈中性；将分离后所得固体在 80 ℃烘箱中真空干燥 12 h，获得具有二维层状结构的 $Ti_3C_2T_x$ 粉末。

采用自行研发的 3 kW/2 450 MHz 微波等离子体处理设备[25–27]，将 $Ti_3C_2T_x$ 粉末在 O_2–Ar 中经不同温度处理后得到活化的 $Ti_3C_2T_x$ 样品。

具体处理过程为:采用机械泵将反应腔体的真空度抽至 0.1 Pa，按体积比 4:1 通入 150 SCCM 的 O_2–Ar 混合气体；当腔体压力增至 2 kPa 后馈入微波，通过调节样品台高度和微波功率，使形成的均匀等离子球全部覆盖粉体样品区域；分别将 $Ti_3C_2T_x$ 粉体在 400、500、600 ℃处理 1 h，获得微波等离子体活化的 $Ti_3C_2T_x$ 样品，用于测试气体敏感性能。为

表述方便，将未经等离子处理和不同温度下处理的样品分别记为 ST–non、ST–400、ST–500、ST–600。

1.3　气敏器件制作

将经过不同微波等离子体温度活化处理的 $Ti_3C_2T_x$ 样品分散到无水乙醇中超声处理 30 min，将溶液滴注到平板插齿电极表面形成均匀铺展；将电极置于真空干燥箱中，在 70 ℃下干燥 30 min 脱除乙醇，再在氩气保护气氛中 400 ℃热处理 2 h，得到厚度 5~10 μm 的气体敏感材料膜，用于后续气敏性能测试。气敏测试实验用到的平板插齿电极片为尺寸 6 mm×30 mm 的氧化铝陶瓷基片，在基片上丝网印刷厚度为 10 μm 铂电极，包括外圈加热电极和测量插齿电极，插齿电极间距为 0.42 mm，顶部用于容纳材料膜的圆形插齿区域直径为 4 mm，铂电极片先在 350 ℃处理 30 min，再经 850 ℃烧结 20 min 后得到。

1.4　样品表征

采用 JSM–7 100F 型场发射扫描电子显微镜分析样品的 $Ti_3C_2T_x$ 微观形貌。用 Rigaku D/max–2 500 型 X 射线衍射仪研究样品的物相结构，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。用 Thermo ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪表征不同处理温度下样品的电子结构和表面官能团变化。

采用武汉华创锐科科技有限公司 SD101 型四通道气敏测试系统评价样品对甲醛、苯、甲苯、二甲苯四种典型室内空气污染物的气敏性能。将测试芯片放置在测试腔体内，通入总流量为 200 sccm 的干燥空气；待材料基线电阻显示稳定后通入测试气体，测试传感器在不同工作温度(室温 25、50、100、200、300、350 ℃)和气体浓度(0.005%–0.05%)下的气敏性能，每个测试条件下至少平行测试 3 次后取平均值。材料气敏响应值的计算公式为:

$$S=\Delta R/R_a\times100\% \quad (1)$$

其中：ΔR 为传感器在空气和测试气体中的电阻变化绝对值；R_a 为材料的空气电阻值。

2　结果与讨论

2.1　物相特征

为确认不同微波等离子体处理温度对 $Ti_3C_2T_x$ 物相结构的影响，对样品进行了 XRD 分析，结果如图 1 所示。由图 1 可知，前驱体 Ti_3AlC_2 经 LiF+HCl 溶液刻蚀后，其特征峰完全消失，得到的样品只存在典型的 $Ti_3C_2T_x$ 特征峰，说明液相刻蚀工艺可对 Ti_3AlC_2 结构中的 Al 原子层实现选择性完全刻蚀。$Ti_3C_2T_x$ 经不同温度的微波等离子处理，ST–400 样品的 XRD 未出现杂质物相衍射峰，是因为此时生成 TiO_2 量较少未达到 XRD 检测下限；随着热处理温度的提高，500 ℃处理的样品出现微弱的 TiO_2 特征衍射峰，表明 $Ti_3C_2T_x$ 中的 Ti 元素开始与活性等离子体中的高活性氧发生氧化反应，生成的 TiO_2 含量达到 XRD 检测下限；当处理温度达到 600 ℃后，样品 XRD 出现明显的 TiO_2 特征衍射峰，同时伴随 $Ti_3C_2T_x$ 特征峰衍射强度大幅减弱，说明该温度下 $Ti_3C_2T_x$ 大量向 TiO_2 物相转变。

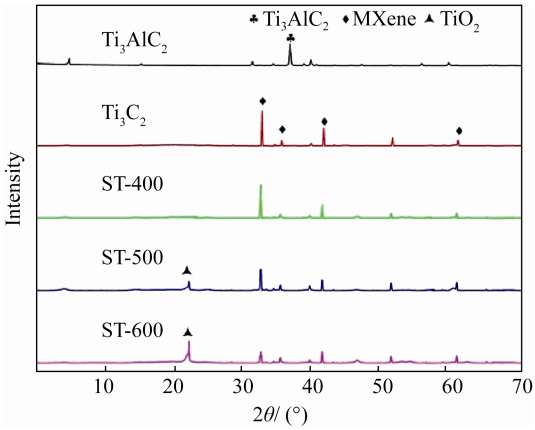


图 1　前驱体 Ti_3AlC_2 和不同热处理条件下的 $Ti_3C_2T_x$ 样品 XRD 谱

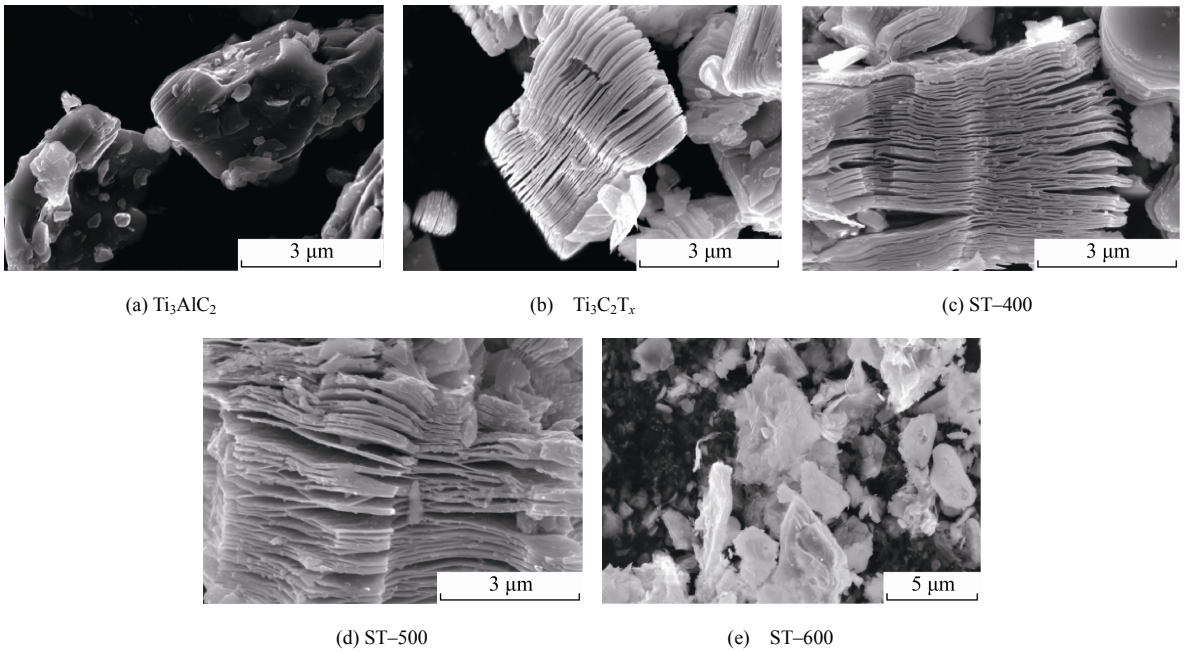
Fig. 1　XRD pattern of Ti_3AlC_2 precursor and $Ti_3C_2T_x$ samples under different plasma treatment conditions

2.2　微观结构特征

图 2 为不同温度下 O_2–Ar 微波等离子体处理的 $Ti_3C_2T_x$ 样品微观形貌。从图 2a~图 2b 可见，采用 LiF+HCl 体系可选择性刻蚀 Ti_3AlC_2 前驱体，得到典型的二维 $Ti_3C_2T_x$ 风琴状形貌，由大量多层微片构成，片层排列规整且界面棱角清晰，层间存在明显的微观孔隙。$Ti_3C_2T_x$ 经微波等离子体 400 ℃热处理后，片层边缘开始变得粗糙，层间出现弥散颗粒物质聚集(图 2c)；当处理温度提高到 500 ℃后，片层间距明显变宽且边缘开始更为粗糙，可发现有明显的颗粒状物质充斥于片层间，样品的风琴状架构开始伴随局部碎裂(图 2d)；当样品经 600 ℃微波等离子体处理后，风琴状结构完全崩塌(图 2e)，应与大量 $Ti_3C_2T_x$ 在高活性富氧等离子体环境中向 TiO_2 物相转变有关。

2.3　成分特征

为探索 O_2/Ar 富氧等离子体对 $Ti_3C_2T_x$ 样品表面官能团的影响，采用 XPS 定性分析了不同处理温度下所得样品的元素组成及其电子结合状态，结果如



(a) Ti_3AlC_2 (b) $Ti_3C_2T_x$ (c) ST–400

(d) ST–500 (e) ST–600

图 2 样品的微观形貌 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of samples

图 3 所示。所有 $Ti_3C_2T_x$ 样品中均含有 Ti、F、O、C 4 种元素，其中 C 1*s* 谱显示样品中存在 C–O、C–C、C–Ti–T_x 3 种碳原子结合类型，经 O_2–Ar 等离子体处理后峰形相似，说明碳原子未与氧等离子体发生明显化学反应。样品中氟(–F)表面官能团的含量变化可通过 Ti–F 键特征峰的相对强度来间接表示。从图 3a~图 3c 发现，样品在 O_2–Ar 等离子体环境中经 400 ℃和 500 ℃处理后，其 XPS 图谱中 Ti–F 特征峰强度明显减弱，意味着氧等离子体可以促进材料表面–F 官能团的脱除，可能原因在于高温下氧等离子体活性增强，活性氧原子与 $Ti_3C_2T_x$ 端位上的–F 发生竞争反应，表面的–F 官能团位点逐渐被–O 吸附取代，随着处理温度进一步提高到 500 ℃，部分吸附的氧原子进一步与 Ti 发生物相转变反应，吸附氧转化为 TiO_2 中晶格氧，与 XRD 测试结果相吻合。为深入分析钛的电子结合状态，以 *ST*–500 样品为例选取 C–Ti–O_xF_x、TiO_2、C–Ti–O_x、C–Ti–F_x 4 种可能的结合状态，对不同温度处理下的 $Ti_3C_2T_x$ 的 Ti 2*p* 谱进行了分峰拟合，拟合曲线和实际曲线吻合效果良好。

表面电阻型气体传感器通过气敏材料与空气中的氧分子或被探测气体发生系列复杂的吸附、脱附等表面反应，从而实现对材料晶粒间的耗尽层条件，进而影响材料的电阻变化，可见气敏材料对氧的吸附和电离能力将直接影响材料的气敏性能[22, 28–29]，因此分析二维 $Ti_3C_2T_x$ 材料的氧官能团状态显得尤为重要。基于前述 XRD 的分析结果，将 $Ti_3C_2T_x$ 材料中的氧原子分为晶格氧(O_L)和化学吸附氧(O_c)两种状态，其中晶格氧包括化学刻蚀后形成的表面含氧官能团(–O、–OH)和等离子体处理后部分转化为 TiO_2 的氧元素，化学吸附氧为环境中氧分子通过在材料表面化学吸附形成的离子态的氧元素。如图 3c 所示，选取 O_L 和 O_C 两种氧的结合状态对不同处理温度下的 $Ti_3C_2T_x$ 样品的 O 1*s* 谱进行分峰拟合，并通过分峰软件分别计算了各样品 XPS 谱的中心峰位置和 2 个氧峰的含量。样品经 O_2–Ar 等离子体处理后，以–OH 形式存在的晶格氧(O_L)含量随着处理温度的升高从 26.92%减小到 4.76%，说明此时–O 官能团开始与–OH 发生竞争并逐渐取代–OH；以–O 形式存在的晶格氧含量随着温度升高从 30.56%提高到 45.86%。*ST*–500 样品晶格氧含量明显增加的可能原因来自于高温下氧等离子体活性增强，活性氧原子与材料 $Ti_3C_2T_x$ 端位上–F、–OH 竞争反应，导致原有的–F、–OH 表面官能团位点逐渐被–O 官能团取代，同时 500 ℃等离子处理发生的少量 TiO_2 转变也对晶格氧含量增加有贡献。化学吸附氧(O_c)含量变化也呈现随处理温度升高从 42.52%增加到 49.38%，可能原因在于随着表面–F、–OH 官能团位点在 500 ℃富氧等离子体中被大量取代，表面–O 官能团含量升高增加了材料表面对环境中氧分子的吸附活性位点，使得等离子体处理后的样品化学吸附氧(O_c)含量有显著增加。基于气敏机理的氧离化模

型可预见，材料表面吸附氧含量的增加将有利于为气固表面反应提供更多的活性吸附位点，可改善样品的气敏特性。

2.4　二维 $Ti_3C_2T_x$ 材料的气敏性能

为探讨表面氧官能团变化对材料气敏性能的影响，采用四通道气敏性能测试系统对比研究了 O_2/Ar 微波等离子体处理前后样品的气敏性能，并评估了 $Ti_3C_2T_x$ 材料作为典型室内空气污染物(甲醛、苯、甲苯、二甲苯)气体传感器的应用前景。前述 SEM 和 XRD 结果表明，二维 $Ti_3C_2T_x$ 材料经 600 ℃等离子体处理后，其宏观风琴状形貌出现崩塌且物相基本转变为 TiO_2，因此后续讨论官能团变化与气敏性能的关联性时，仅需对比研究不同热处理状态下得到的 $Ti_3C_2T_x$ 样品(ST–non、ST–400、ST–500)气敏性能。

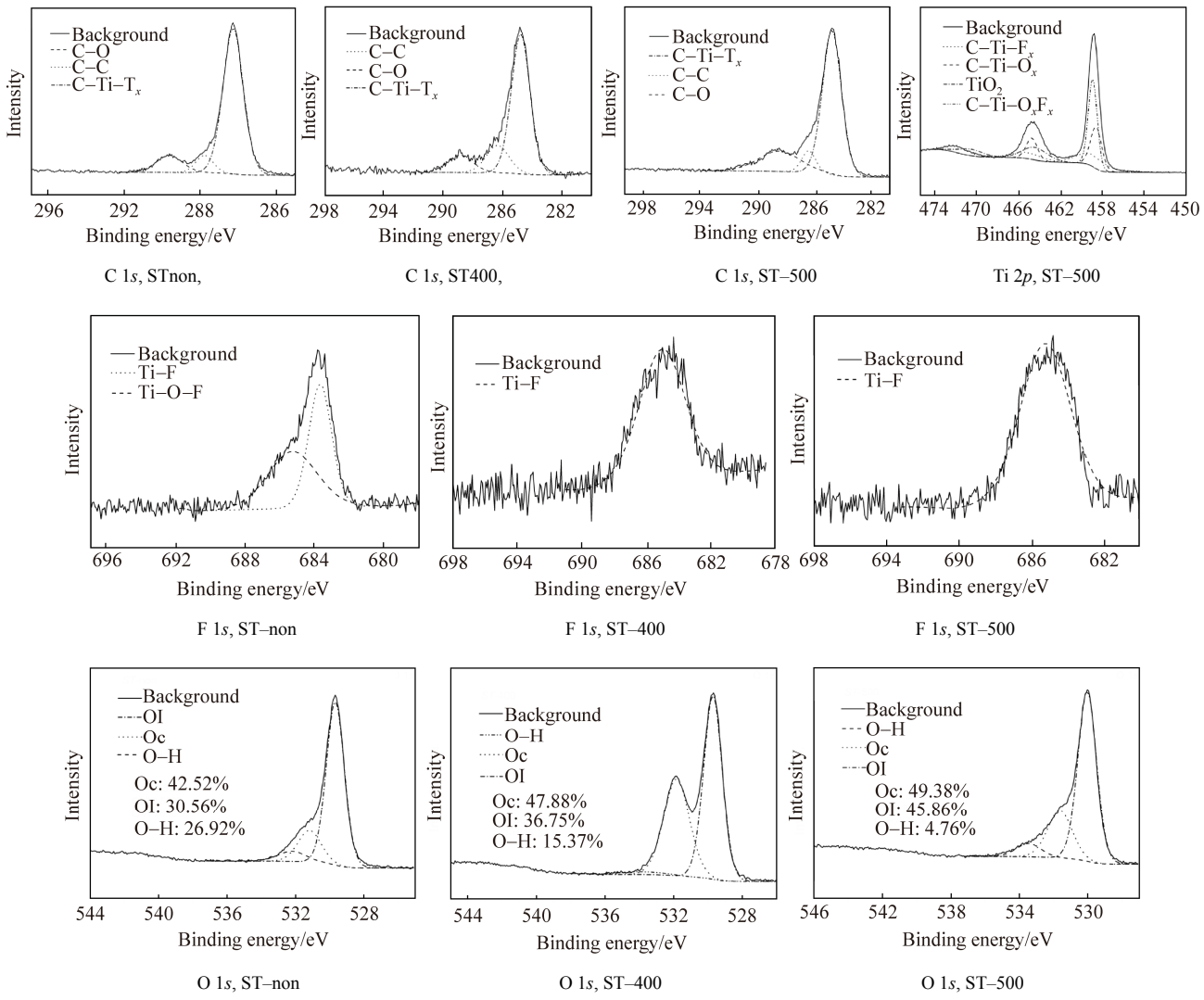


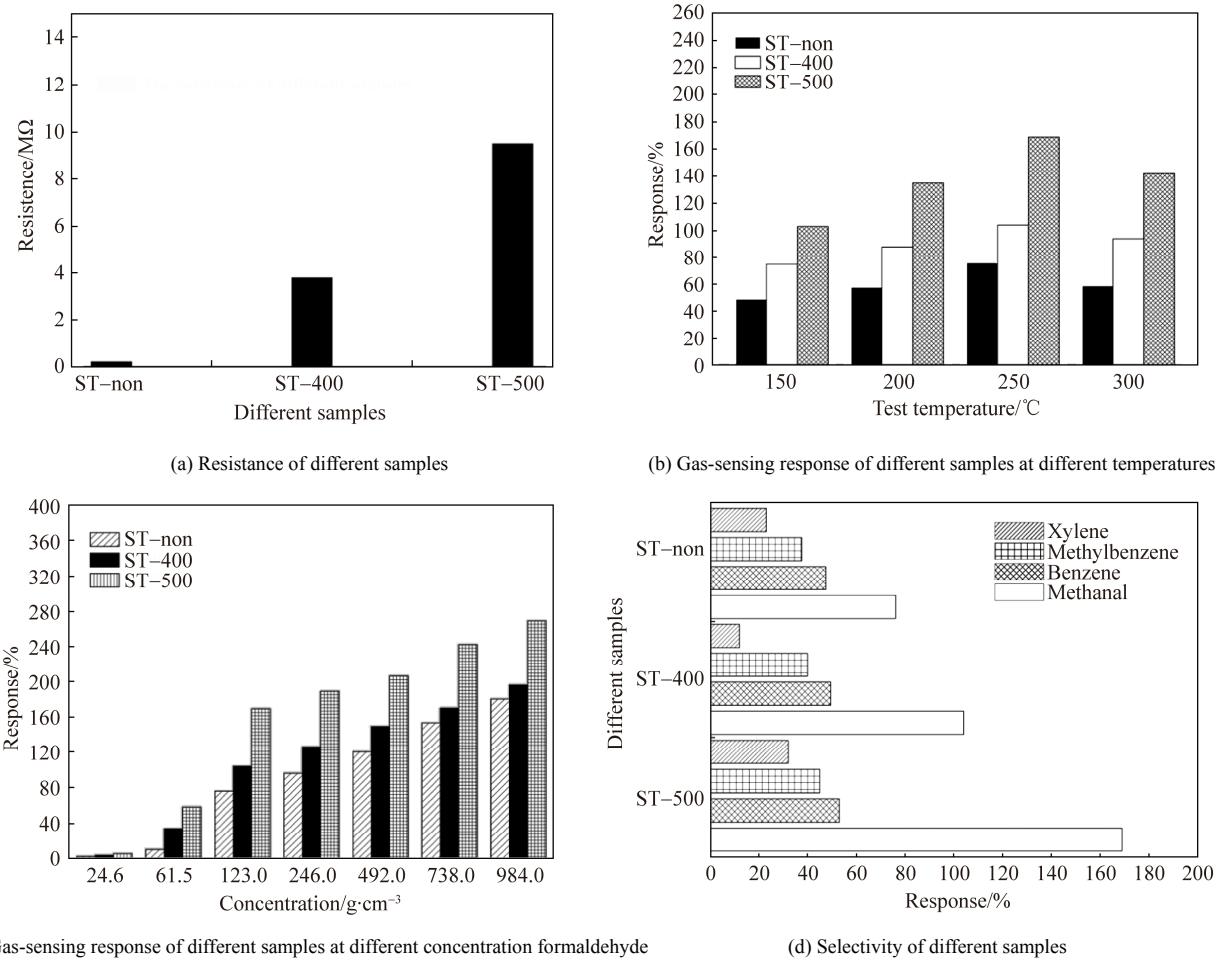
图 3　$Ti_3C_2T_x$ 样品的 XPS 谱

Fig. 3　XPS spectra of $Ti_3C_2T_x$ treated with oxygen plasma at different temperatures

从图 4a 可知，随着 O_2/Ar 等离子体温度升高，由于氧官能团含量增加，$Ti_3C_2T_x$ 的空气电阻从 210 kΩ 逐渐增大到 3.8 MΩ (ST–400)，但处理温度达到 500 ℃后开始伴随 TiO_2 晶型转变，ST–500 样品的电阻增大到 9.5 MΩ，变为典型的半导体电阻材料。为确定材料的最佳工作温度，在 150~300 ℃温度区间测试了传感器对 0.01%甲醛的气敏性能，结果如图 4b 所示。随着工作温度的升高，所有传感器的气敏响应均呈现先增加后降低的趋势，在工作温度为 250 ℃时响应达到最大值，其中 ST–500 样品对 0.01%甲醛的最优气敏响应值 S(%)达到 169，较未经等离子体处理的 ST–non 样品气敏性能提高 57.3%，表明等离子体处理带来丰富的氧官能团和活性位点增加可显著提升材料的气敏响应。图 4c 为 $Ti_3C_2T_x$ 样品在最佳工作温度下对不同浓度甲醛的气敏响应曲线，可见所有传感器的响应值均随甲

醛气体浓度的升高而增大，在测试的甲醛气体浓度范围内，ST–500 样品的气敏响应性能最优，在工作温度 250 ℃下对甲醛的探测极限可达到 0.002%，对应的气敏响应值为 5.3。

为评价 $Ti_3C_2T_x$ 材料的气敏选择性，在最佳工作温度(250 ℃)下测试了材料对 0.01%甲醛、苯、甲苯、二甲苯 4 种典型室内空气污染物气体的气敏响应特性，结果如图 4d 所示。与甲醛响应行为类似，发现 *ST*–500 样品对 0.01%的苯、甲苯、二甲苯气体也均具有最大气敏响应，该样品对不同气体的最优响应值 *S*(%)大小排列顺序为：$S_{formaldehyde}$ (169)、$S_{methylbenzene}$ (53)、$S_{benzene}$ (45)、S_{xylene} (32)，ST–500 样品对甲醛和同浓度的 3 种苯系物气体的最小响应比($\alpha_{min}=S_{formaldehyde}/S_{methylbenzene}$)达到 3.2，优于 ST–400 ($\alpha_{min}$=2.1)和 ST–non ($\alpha_{min}$=1.6)，可见经 500 ℃等离子体处理的 $Ti_3C_2T_x$ 样品具有最佳的气敏选择性。



(a) Resistance of different samples

(b) Gas-sensing response of different samples at different temperatures

(c) Gas-sensing response of different samples at different concentration formaldehyde

(d) Selectivity of different samples

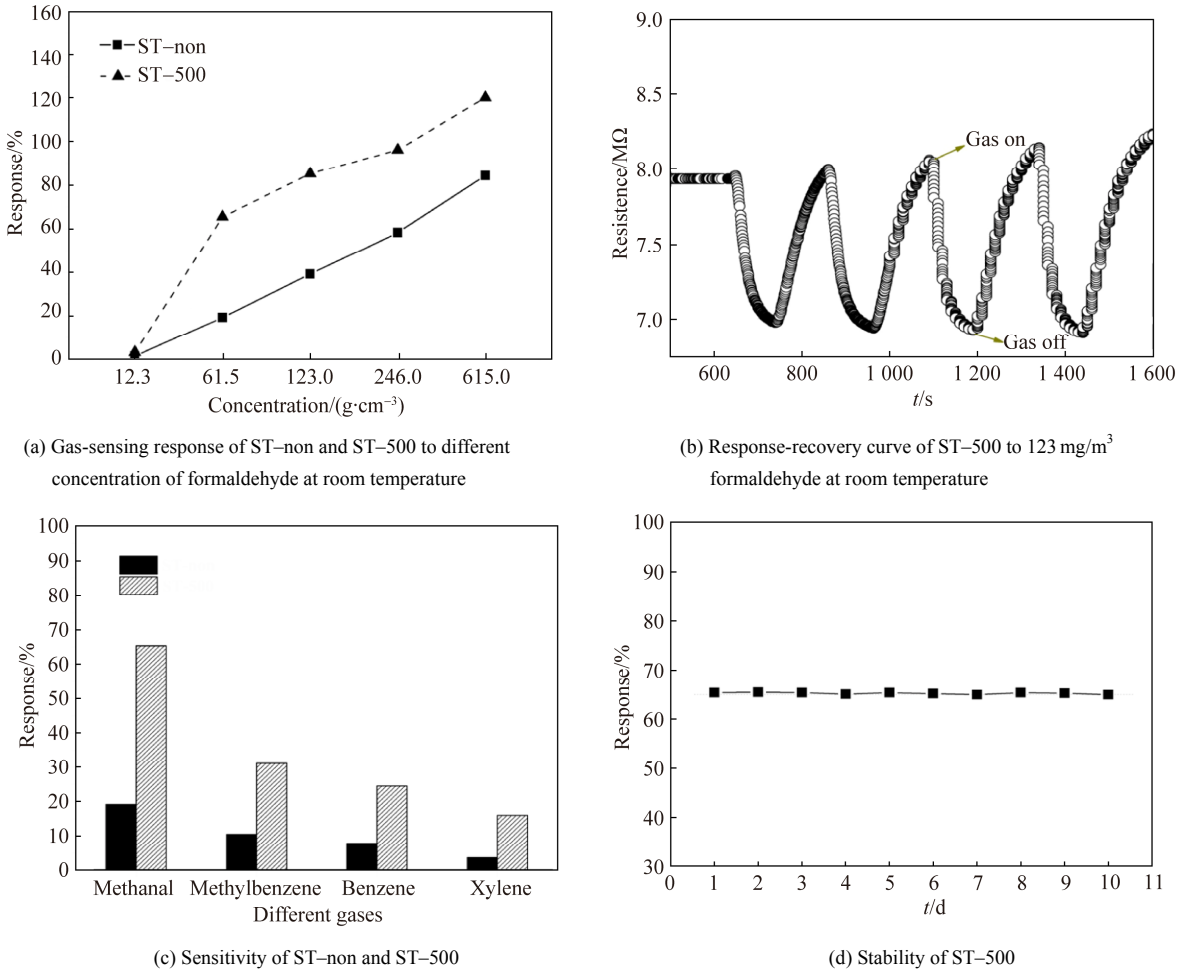
图 4 样品对甲醛的气敏性能

Fig. 4 Gas-sensing property of sample to formaldehyde

根据上述分析可知，ST–500 在最佳工作温度 250 ℃表现出良好的气体选择性响应，然而在满足气体检测要求的前提下，降低材料的工作温度是小型化、低功耗气体传感器开发追求的目标。为此我们进一步对比测试了 ST–non 和 ST–500 样品在室温 25 ℃下对不同浓度甲醛的气敏响应行为，结果如图 5a 所示。可见室温下随着甲醛浓度从 0.002%增加到 0.050%，材料对甲醛的气敏响应均呈现增强趋势，ST–500 样品对 0.01%的气敏响应值可达到 65.4，约为 ST–non 样品响应值的 3.4 倍，达到文献[20–30]关于 $Ti_3C_2T_x$ 室温检测 VOCs 气敏响应值的相关报道。

图 5b 为 ST–500 样品室温下对 0.01%还原性甲醛气体的气敏动态响应–恢复曲线。由图 5a 可以看出，经 O_2–Ar 等离子体处理的 $Ti_3C_2T_x$ 呈 *n* 型半导体响应特性，与其他文献报道一致[30]。图 5b 为材料在室温下对甲醛和苯系物的选择性和稳定性，ST–500 样品在室温下对 0.01%甲醛的最小响应比

(α_{min})仍可达到 2.1，表现出较好的室温选择性；图 5d 评价了 ST–500 样品气体传感器的稳定性，在 10 d 内对 0.01%甲醛进行了 10 次气敏响应测试，每次测试 10 个循环，发现材料的气敏响应值在±2.5%范围内波动，器件表现出良好的稳定性。可见微波 O_2/Ar 等离子体技术是提升 $Ti_3C_2T_x$ 气敏性能的有效手段，材料对于 VOCs 的低温检测具有较好的应用前景。



(a) Gas-sensing response of ST–non and ST–500 to different concentration of formaldehyde at room temperature

(b) Response-recovery curve of ST–500 to 123 mg/m^3 formaldehyde at room temperature

(c) Sensitivity of ST–non and ST–500

(d) Stability of ST–500

图 5　样品的室温气敏响应和选择性对比

Fig. 5　Comparison of gas sensing response and selectivity at room temperature

2.3　气体敏感机制探讨

从上述微结构表征分析可知，在微波场中经 O_2–Ar 等离子体处理后得到的 $Ti_3C_2T_x$ 样品为 *n* 型半导体，等离子处理后材料表面的氧官能团含量发生明显变化，而气敏材料在环境气体中的电阻变化与其表面吸附的氧密切相关，故气敏响应机制可借鉴表面电阻型半导体氧离化模型进行解释[22–29]。图 6 为 $Ti_3C_2T_x$ 材料可能的气体敏感机制示意过程：当 $Ti_3C_2T_x$ 材料暴露于干燥空气中时，空气中的氧分子通过夺取材料导带中的自由电子吸附到材料表面变成化学吸附氧负离子(O^-)，导致材料颗粒表面形成电子耗尽层而呈高阻态，在宏观上表现为样品的电阻增大(图 6a)；当测试腔中通入甲醛、苯、甲苯、二甲苯气体时，由于还原性的 VOCs 气体与表面吸附氧发生催化反应，最终将电子释放到材料导带，导带内自由电子浓度增加导致表面耗尽层减小使材料表面呈低阻态，在宏观上表现为电阻值减小(图 6b)。因此材料对环境中氧分子的亲和作用以及对表面吸附氧的累积效果，将对材料的气敏性能参数显著影响。

与 $Ti_3C_2T_x$ 原料相比，O_2–Ar 等离子体处理后的样品(以 ST–500 样品为例)，由于–O 表面官能团对–F、–OH 的竞争取代，使等离子体处理后的材料具有更高含量的–O 表面官能团。一方面，氧官能团通过提高样品的表面功函数和电子亲和力，有利于气敏过程中分子氧在材料表面的吸附[31]，因此 ST–500

表面对化学吸附氧的高累积量，使材料具有更高的空气电阻(与图 4a 插图实验现象相符)。同时–O 表面官能团含量升高增加了气敏过程中气–固表面催化反应的活性位点，有利于气体分子在固体表面的吸附/解吸附过程[18]。另一方面，$Ti_3C_2T_x$ 材料的风琴状二维结构，不仅增加了环境气体与固体材料表面的接触面积，还为气–固表面反应产生的载流子长程输运提供了快速的迁移通道。经过等离子体处理后的样品有 TiO_2 生成，由于 TiO_2 是高阻态半导体，TiO_2 的生成可以增大材料的电阻，使得 $Ti_3C_2T_x$ 由良导体变成半导体，有效避免了材料电阻变化值高于原电阻阻值的现象，增大了检测范围。综上，基于 O_2/Ar 等离子体处理工艺在材料中导致的氧表面官能团变化，TiO_2 的生成以及材料本身具有的二维风琴状结构，都有利于显著提升材料的气敏性能。

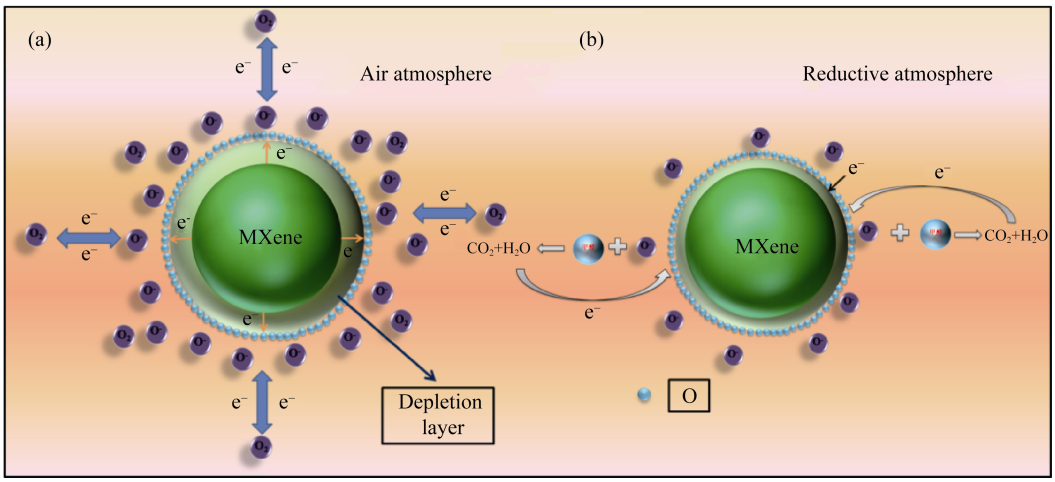


图 6 气体敏感机制示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the possible gas sensing mechanism

3 结论

1) 采用 O_2–Ar 微波等离子体技术在不同热处理温度下实现了对 $Ti_3C_2T_x$ 材料表面氧官能团含量的调控，合适的热处理温度对材料的稳定性具有重要影响，在 600 ℃热处理后二维 $Ti_3C_2T_x$ 大量转变为 TiO_2，进而导致风琴状结构崩塌。

2) 500 ℃等离子体热处理样品的最佳工作温度为 250 ℃，该工作温度下传感器对 0.01%甲醛的响应值为 169，材料对甲醛气体具有较好的选择性响应，对苯、甲苯、二甲苯的最小响应比为 3.2，对于苯系物具有良好的抗干扰性能。

3) 经 500 ℃等离子处理后 $Ti_3C_2T_x$ 的室温气敏响应可提升 3.4 倍，ST–500 样品对 0.01%的气敏响应值可达到 65.4，样品在室温下对甲醛和苯系物表现出较好的综合气敏性能。

4) 材料中的表面氧官能团含量随着等离子体处理温度的提高而升高，*ST*–500 样品的化学吸附氧含量达到 49.38%，丰富的表面氧官能团有利于增加气–固表面催化反应的活性位点，提高材料表面的氧累积量，同时 $Ti_3C_2T_x$ 独特的风琴状二维结构为气–固表面反应产生的载流子长程输运提供了快速的迁移通道，进而显著提升了材料对 VOCs 的气敏性能，研究成果为二维材料的表面官能团的调控修饰与层结构设计提供了一种新的思路。

参考文献:

[1] JACKSON R J. Environment meets health, again[J]. Science, 2007, 315(5817): 1337.

[2] SEXTON K, ADGATE J L, MONGIN S J, et al. Evaluating differences between measured personal exposures to volatile organic compounds and concentrations in outdoor and indoor air[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(9): 2593–2602.

[3] KADOSAKI M, SAKAI Y, TAMURA I, et al. Development of an oxide semiconductor thick film gas sensor for the detection of total volatile organic compounds[J]. Electr Commun Jpn, 2010, 93(10): 34–41.

[4] MIRZAEI A, LEONARDI S G, NERI G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review[J]. Ceram Int, 2016, 42(14): 15119–15141.

[5] GHOSH R, GARDNER J W, GUHA P K. Air pollution monitoring using near room temperature resistive gas sensors: A review[J]. IEEE T Electron Dev, 2019, 66(8): 3254–3264.

[6] 高奇, 蒋余芳, 储向峰, 等. 微波水热合成 $NiGa_2O_4$ 纳米粉体及其气敏性能[J]. 硅酸盐学报. 2019, 47(4): 427–432.

GAO Q, Jiang Y F, Chu X F, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(4): 427–432.

[7] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two–dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2[J]. Adv Mater, 2011, 23(37): 4248–4253.

[8] ZHAN X, SI C, ZHOU J, et al. MXene and MXene-based composites: synthesis, properties and environment-related applications[J]. Nanoscale Horiz, 2020, 5: 235–258.

[9] KALAMBATE P K, GADHARI N S, LI X, et al. Recent advances in MXene-based electrochemical sensors and biosensors[J]. Trends in Analy Chem, 2019, 120: 115643.

[10] 耿欣, 温广武, 杨思宇, 等. MXene (Ti_3C_2)的制备及其吸波性能[J]. 硅酸盐学报. 2018, 46(3): 315–321.
GENG X, WEN G W, YANG S Y, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(3): 315–321.

[11] 郑会奇, 陈晋, 赵杨, 等. 溶剂热法原位制备 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报. 2020, 5: 723–729.
ZHENG H Q, CHEN J, ZHAO Y, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 5: 723–729.

[12] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. MXenes: a new family of two-dimensional materials[J]. Adv Mater, 2014, 26: 992–1005.

[13] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-dimensional transition metal carbides[J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1322–1331.

[14] WANG C, CHEN S, SONG L. Tuning 2D MXenes by surface controlling and interlayer engineering: methods, properties, and synchrotron radiation characterizations[J]. Adv Funct Mater, 2020, 2000869.

[15] HU M, HU T, LI Z, et al. Surface functional groups and interlayer water determine the electrochemical capacitance of $Ti_3C_2T_x$ MXene[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3578–3586.

[16] NAQVI S R, SHUKLA V, JENA N K, et al. Exploring two-dimensional M_2NS_2 (M=Ti, V) MXenes based gas sensors for air pollutants[J]. Appl Mater Today, 2020, 19: 100574.

[17] LEE S H, EOM W, SHIN H, et al. Room-temperature, highly durable $Ti_3C_2T_x$ MXene/Graphene hybrid fibers for NH_3 gas sensing[J]. ACS Appl Mater Inter, 2020, 12(9): 10434–10442.

[18] LEE E, VAHIDMOHAMMADI A, YOON Y S, et al. Two-dimensional vanadium carbide MXene for gas sensors with ultrahigh sensitivity toward nonpolar gases[J]. ACS Sensors, 2019, 4: 1603–1611.

[19] LEE E, VAHIDMOHAMMADI A, PROROK B C, et al. Room temperature gas sensing of two-dimensional titanium carbide (MXene)[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 42(9): 37184–37190.

[20] KIM S J, KOH H, REN C E, et al. Metallic $Ti_3C_2T_x$ MXene gas sensors with ultrahigh signal-to-noise ratio[J]. ACS Nano, 2018, 12(2): 986–993.

[21] LEI T, RAO Z, ZHANG S, et al. The irreversible R–T curves of metal oxide gas sensor under programmed temperature cycle[J]. Sensor Actuat B–Chem, 2016, 235: 481–491.

[22] BARSAN N, WEIMAR U. Conduction model of metal oxide gas sensors[J]. J Electroceram, 2001, 7(3): 143–167.

[23] YANG Z, LIU A, WANG C, et al. The improvement of gas and humidity sensing properties of organ-like MXene by alkaline treatment[J]. ACS Sensors, 2019, 4(5): 1261–1269.

[24] VLASOV I I, BARNARD A S, RALCHENKO V G, et al. Nanodiamond photo emitters based on strong narrow-band luminescence from silicon-vacancy defects[J]. Adv Mater, 2009, 21: 808–812.

[25] JIANG C, GUO S, YANG L, et al. Synergetic surface modification effect of argon and oxygen for diamond films by MPCVD[J]. Green Process Synth, 2016, 5(3): 311–320.

[26] SHUCK C E, HAN M, MALESKI K, et al. Effect of Ti_3AlC_2 MAX phase on structure and properties of resultant $Ti_3C_2T_x$ MXene[J]. ACS Appl Nano Mater, 2019, 2(6): 3368–3376.

[27] YANG L, JIANG C, GUO S, et al. Novel diamond films synthesis strategy: methanol and argon atmosphere by microwave plasma CVD method without hydrogen[J]. Nanoscale Res Lett, 2016, 11(1): 415.

[28] VARPULA A, SINKKONEN J, NOVIKOV S. Modelling of dc characteristics for granular semiconductors[J]. Phys Scri, 2010, T141: 14003.

[29] KOROTCENKOV G. Metal oxides for solid–state gas sensors: What determines our choice?[J]. Mater Sci Eng B, 2007, 139(1): 1–23.

[30] YUAN W, YANG K, PENG H, et al. A flexible VOCs sensor based on a 3D Mxene framework with a high sensing performance[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(37): 18116–18124.

[31] RAN J, GAO G, LI F T, et al. Ti_3C_2 MXene co-catalyst on metal sulfide photo-absorbers for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. Nat Commun, 2017, 8: 13907.