

水热法制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料及其对乙醛气体的传感性能鲍思洁¹, 卜鑫¹, 白玉莹¹, 王春水¹, 储向峰¹, 梁士明²

(1. 安徽工业大学化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002; 2. 临沂大学材料科学与工程学院, 山东 临沂 276005)

摘 要: 工业生产生活中产生的乙醛气体需要实时高效监测, 利用水热法制备了 WO_3 纳米片和一系列 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料。采用 X 射线衍射法、扫描电子显微镜、Fourier 红外光谱、X 射线能谱等对制备出的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料进行了结构和形貌表征。对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料进行了气敏性能研究, 并且探究了碳化钛加入量对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料气敏性能的影响。结果表明: $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的加入能够有效提高 WO_3 纳米片的气敏性能。当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的加入量在 7%(质量分数)时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料的最佳工作温度优化为 80 °C。7% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 材料在 80 °C 时对 100 $\mu\text{L/L}$ 的乙醛气体的灵敏度达到了 32.9, 最低检测限为 0.1 $\mu\text{L/L}$ 。

关键词: 复合材料; 碳化钛; 乙醛; 气敏性能

中图分类号: O649; O614.27 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2684-08

网络出版时间: 2022-08-29

Acetaldehyde Sensing Properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ Composites Synthesized by Hydrothermal MethodBAO Sijie¹, BU Xin¹, BAI Yuying¹, WANG Chunshui¹, CHU Xiangfeng¹, LIANG Shiming²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Linyi University, Linyi 276005, Shandong, China)

Abstract: The acetaldehyde vapor produced in industrial production and life needs to be monitored in real time and efficiently, WO_3 nanoplates and a series of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ composite materials were synthesized by a hydrothermal method. The structure and morphology of the as-prepared materials were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The gas sensing properties of materials were analyzed. The results show that the addition of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ can enhance the gas sensing performance of WO_3 nanoplates. The optimized gas sensing operation temperature is 80 °C for 7%(mass fraction) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ composite material. The sensitivity of 7% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ composite material to 100 $\mu\text{L/L}$ acetaldehyde vapor at 80 °C is 32.9 within a low detection limit of 0.1 $\mu\text{L/L}$.

Keywords: composite material; titanium carbide; acetaldehyde; gas sensing properties

乙醛是一种无色、有刺鼻气味的挥发性有机气体, 主要来源于酿酒工业、成熟蔬菜、汽车尾气等^[1]。作为一种常见的大气污染物, 乙醛对人体的危害值得被注意, 它会使人头痛恶心、刺激眼睛、影响代谢等; 另外, 当人体处于乙醛气体环境中时, 吸入人体内的乙醛气体会改变人体内红细胞的结构, 导致人体产生患癌风险^[2-3]。因此, 对于乙醛气体进行

及时有效的检测是十分有必要的。 WO_3 是一种常见的半导体气体敏感材料, 较为合适的禁带宽度使它广泛应用于各种挥发性有机气体的检测工作。Xiao 等^[4]利用溶剂热法制备出 WO_3 纳米管, 该纳米管在工作温度为 340 °C 时对浓度为 300 $\mu\text{L/L}$ 的乙醇的灵敏度为 16.9, 响应时间仅需 1 s。李等^[5]利用盐渍法在 WO_3 颗粒表面负载了 PdO , 并探究了复合材料

收稿日期: 2022-03-07。 修订日期: 2022-03-26。

基金项目: 国家自然科学基金项目(61971003)。

第一作者: 鲍思洁(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 储向峰(1966—), 男, 博士, 教授;

梁士明(1983—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2022-03-07. Revised date: 2022-03-26.

First author: BAO Sijie (1997—), female, Master candidate.

E-mail: 969202181@qq.com

Correspondent author: CHU Xiangfeng (1962—), male, Ph.D., Professor;

LIANG Shiming (1983—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: xfchu99@ahut.edu.cn; lsmwind@163.com

的气敏性能。结果表明,该复合材料对 1.5×10^{-6} 的丙酮气体的灵敏度可达 3.7,但工作温度达 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。可见, WO_3 材料用作气敏材料具有制备方法简单、响应时间短等优点,但同时也有灵敏度较低、工作温度较高的缺点需要进一步改进。

MXene 是一类新型的二维过渡金属碳化物或碳氮化物,其中的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 是利用氢氟酸对 Ti_3AlC_2 进行刻蚀得到(T_x 代表末端集团,如 $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}$ 等基团)。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 自 2011 年被 Yury 制备以来^[6],因其比表面积大、导电性强、表面官能团丰富等优点,受到了气敏材料领域研究者的广泛关注。Kim 等^[7]发现 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜材料应用在超高信噪比气体传感器领域中的潜力,实验发现, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜在室温下对丙酮、氨气、乙醇等气体的灵敏度明显高于对二氧化碳、二氧化氮、二氧化硫等气体的灵敏度,该材料在室温下对 $100\text{ }\mu\text{L/L}$ 乙醇的灵敏度为 2.7。Lee 等^[8]利用 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料构建出可穿戴气体传感器用以检测氨气、乙醇、甲醇、丙酮等多种有害气体。由气敏实验可知,该 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 气体传感器在室温下对于 $100\text{ }\mu\text{L/L}$ 的氨气响应值达到了 1.2。由此可见,单一 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料用作气体传感材料时具有明显工作温度低的优势,同时也会有灵敏度低、选择性差的缺陷。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为具有优异导电性、窄带隙半导体性、独特微观形貌结

构的二维材料,常用于改善金属氧化物半导体气敏性能。Sun 等^[9]使用溶剂热的方法制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-W}_{18}\text{O}_{49}$ 复合材料,并对该复合材料进行了气敏性能测试。结果表明, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-W}_{18}\text{O}_{49}$ 复合材料在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时对 $20\text{ }\mu\text{L/L}$ 丙酮的灵敏度达到了 11.6,响应/恢复时间为 4.6 s/18.2 s,最低检测限为 $0.17\text{ }\mu\text{L/L}$ 。而纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米颗粒在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时对 $20\text{ }\mu\text{L/L}$ 丙酮的灵敏度仅为 3.2,响应/恢复时间为 10.6 s/25.8 s。Liu 等^[10]通过水热法制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料,该复合材料在室温下对 $5\text{ }\mu\text{L/L}$ 丙酮的灵敏度为 16.6,响应/恢复时间低至 5 s/5 s,同时其灵敏度数值在 $5\sim 200\text{ }\mu\text{L/L}$ 内几乎为线性增加。He 等^[11]通过溶剂热的方法构建了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SnO}_2$ 异质结并对其气敏性能测试, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SnO}_2$ 复合材料在室温时对 $50\text{ }\mu\text{L/L}$ 氨气的灵敏度为 41.0,响应/恢复时间为 36 s/44 s。

本研究利用水热法制备了 WO_3 纳米片,并通过超声搅拌法制备了一系列 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料。对 WO_3 纳米片及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料进行气敏性能测试,并探究 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的加入量对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料气敏性能的影响。结果表明, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的加入量在 7%(质量分数)时,所得的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 $100\text{ }\mu\text{L/L}$ 乙醛的灵敏度达到 32.9,最低检测限为 $0.1\text{ }\mu\text{L/L}$ 。

表 1 已有研究成果总结
Table 1 Summary of previous works

	Samples	Gas (concentration)	Sensitivity	Operating temperature/ $^\circ\text{C}$	Ref.
WO_3	WO_3 nanonords	Ethanol(300 $\mu\text{L/L}$)	16.9	340	[4]
	PdO-WO_3	Acetone(1.5 $\mu\text{L/L}$)	3.7	350	[5]
MXene	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ film	Ethanol(100 $\mu\text{L/L}$)	2.7	RT	[7]
	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ wearable gas sensor	Ammonia(100 $\mu\text{L/L}$)	1.2	RT	[8]
	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-W}_{18}\text{O}_{49}$	Acetone(20 $\mu\text{L/L}$)	11.6	300	[9]
	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Acetone(5 $\mu\text{L/L}$)	16.6	RT	[10]
	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SnO}_2$	Ammonia(50 $\mu\text{L/L}$)	41.0	RT	[11]

1 实验

1.1 样品制备

使用分析纯(AR)级纯度化学试剂,且在使用前未进行进一步纯化。去离子水为实验室自制。

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料通常利用氢氟酸刻蚀出 Ti_3AlC_2 粉末中的 Al 原子制备而成^[12-13],也可利用氟化物与浓盐酸代替氢氟酸进行制备。将 0.5 g LiF 溶解于盛有 10 mL 的 12 mol/L 的盐酸中,超声 30 min 后置于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的油浴锅内,在搅拌的过程中缓慢加入 Ti_3AlC_2 粉末,搅拌均匀后反应 36 h 。用去离子水和

乙醇各洗涤至上层清液 pH 值为 7 后,将产物放入真空干燥箱内,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h ,研磨得到黑色 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末。

准确称取 0.3 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,加入 30 mL 去离子水并搅拌 30 min 。混合溶解完全后加入 5 mL 12 mol/L 的浓盐酸,搅拌后将溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, $140\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h 。将反应结束后的产物用去离子水和乙醇洗涤数次后干燥,并研磨得到淡黄色 WO_3 粉末,即为 WO_3 纳米片。利用超声法制备 WO_3 纳米片与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 杂化复合材料^[14]。将按一定比例称取的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末

(0.005、0.007、0.010、0.015 g)分别与 0.1 g WO_3 粉末溶解于 25 mL 乙醇中,磁力搅拌 12 h 后将混合物超声处理 3 h 后,离心干燥得到的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料分别标记为 TW-1, TW-2, TW-3, TW-4。

1.2 表征

采用 BrukerAXS D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) (40 kV, 30 mA)分析材料的物相组成,采用 Zeiss Sigma 300 型扫描电子显微镜(SEM, 加速电压为 3 kV)和 JEOL JEM 2100F 型透射电子显微镜(TEM, 加速电压为 200 kV)观察材料的表面形貌,采用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪分析材料的元素组成,采用 ASAP2010C 型比表面和孔径分布测定仪测定了材料的比表面积和孔径分布。

气敏元件的制作与气敏性能测试参考文献[15]。将 WO_3 纳米片与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料置于研钵中,滴入 1 滴松节油透醇后研磨均匀成为浆状物质。用小毛刷蘸取浆状物均匀涂抹于旁热式元件的氧化铝管外壁,接着将镍铬加热丝穿过元件,最终把元件焊接在基座上。通过调节元件两端的电压来控制材料在气敏性能测试中的工作温度。灵敏度定义为如下公式:

$$S(\text{Sensitivity}) = R_a / R_g$$

其中: R_g 为材料在测试气体中的稳定电阻; R_a 为空气中的稳定电阻。同时,所有材料的气敏性能测试过程中,相对湿度条件皆为 55%。

2 结果与分析

2.1 物相与微结构

图 1 为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 WO_3 及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料的 XRD 谱。在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XRD 谱中, (002)晶面的衍射峰向小角度偏移至 2θ 小于 10° , 并且原先在 39° 位置的(104)晶面的特征峰消失^[16], 证实了 Ti_3AlC_2 中的铝原子被成功刻蚀, 得到了二维材料 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。 WO_3 纳米片的 XRD 谱中, 所有特征峰都与标准卡片(JCPDS 72-1465)相对应。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料

的 XRD 谱中, 其特征峰与 WO_3 能够相对应且没有产生偏移, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的特征峰由于添加量过少而无法明显观察。 WO_3 为三斜晶系, 表 2 为 WO_3 纳米片和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料中 WO_3 的晶胞参数。

为了观察 WO_3 纳米片、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料的形貌, 对其进行了 SEM 表征, 如图 2 所示。由图 2a 可以看出, WO_3 材料是较为规则的方形纳米片状结构, 数个纳米片团聚在一起形成了 WO_3 独特的形貌。由图 2b 和图 2c 可见, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有类石墨烯二维层状纳米结构, 层状结构之间具有明显的空隙。多层手风琴结构证明了 Al 原子被成功刻蚀, 即 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料被成功制备。TM-2 复合材料的微观结构如图 2d, 团聚的 WO_3 纳米片堆积在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层状结构上, 证明了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与 WO_3 成功复合。二者复合使得 TW-2 复合材料的比表面积发生改变, 这是提高了其气敏性能的原因。

图 3 为 TW-2 复合材料的 TEM 和 HRTEM 照片。由图 3a 和图 3b 可见, WO_3 纳米片紧密附着于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 晶面, 进一步证实了 WO_3 纳米片和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的成功结合。由图 3c 可以观察到清晰的晶格条纹。晶格间距为 0.365 nm 和 0.384 nm 的晶格条纹分别对应于 WO_3 纳米片的(200)和(002)晶面。

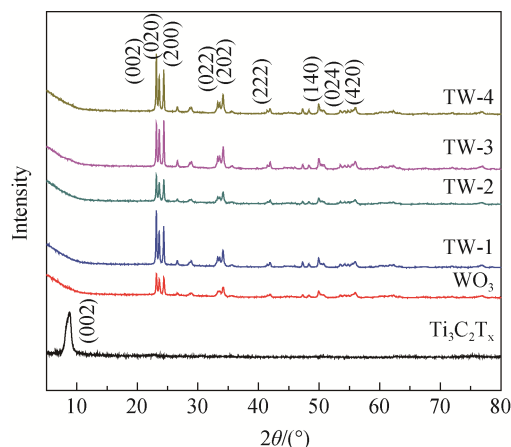


图 1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 WO_3 及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, WO_3 nanoplates and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ composites

表 2 WO_3 纳米片及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料中 WO_3 的晶胞参数
Table 2 Lattice parameters of WO_3 nanoplate and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ composites

Sample No.	$a_0 / \text{\AA}$	$b_0 / \text{\AA}$	$c_0 / \text{\AA}$	$\alpha / (^\circ)$	$\beta / (^\circ)$	$\gamma / (^\circ)$
WO_3	7.300 0	7.530 0	7.680 0	90.645 5	91.014 9	90.011 7
TW-1	7.303 1	7.538 8	7.689 1	90.040 1	90.967 0	89.985 9
TW-2	7.302 4	7.533 7	7.687 2	90.055 2	90.973 5	89.987 1
TW-3	7.298 6	7.544 6	7.683 8	89.889 6	91.003 3	89.891 9
TW-4	7.302 7	7.539 6	7.688 0	90.119 6	90.913 8	89.591 0

a_0 , b_0 and c_0 are the side length of crystal cells; α , β and γ are the include angles of crystal cells.

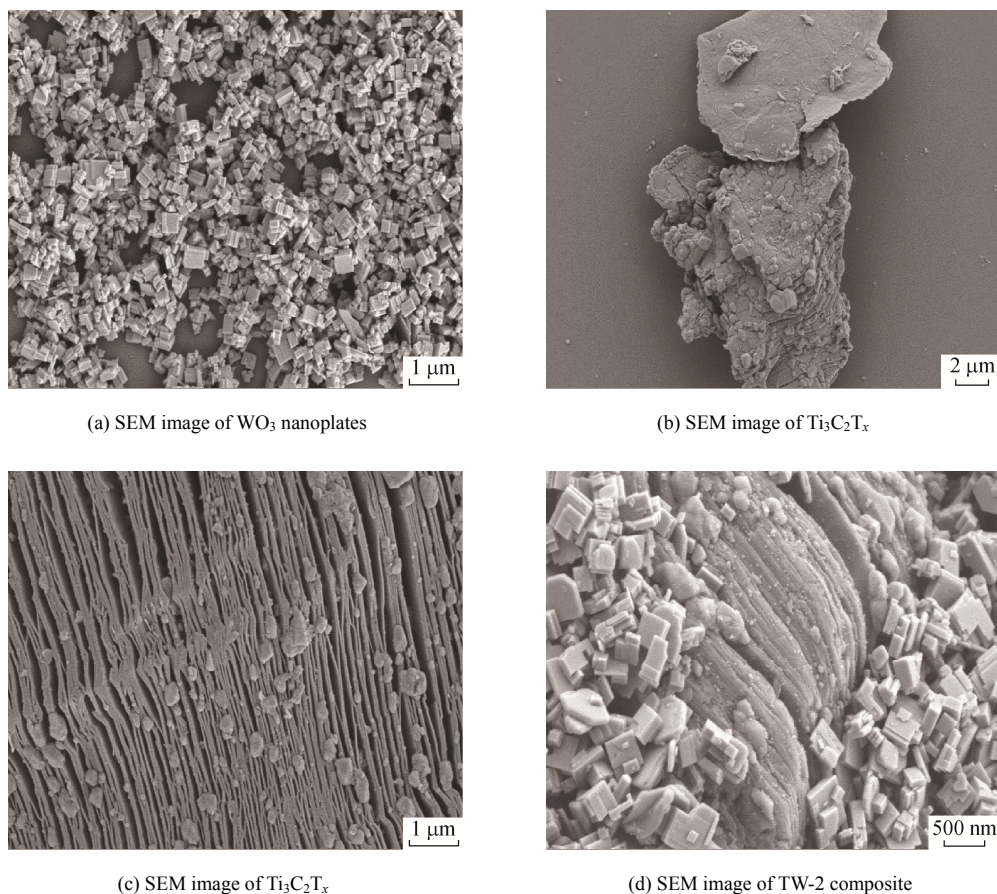


图 2 WO_3 纳米片、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 及 TW-2 复合材料的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of WO_3 nanoplates, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and TW-2 composite

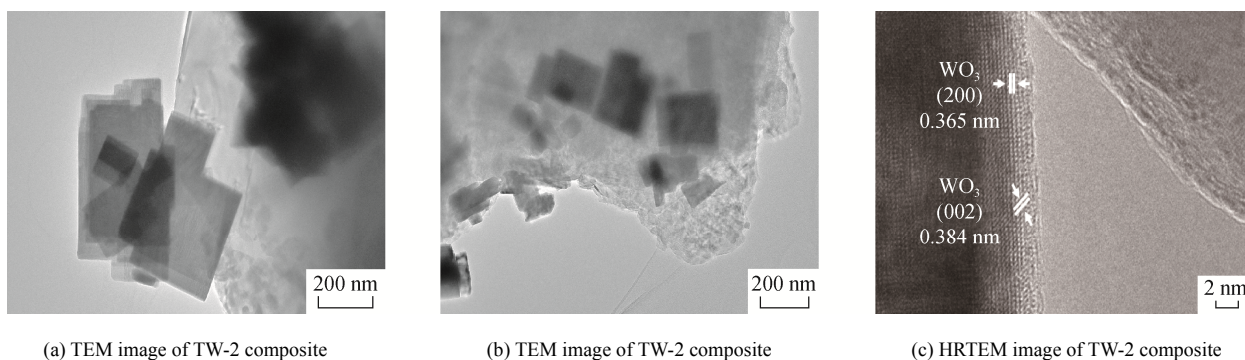
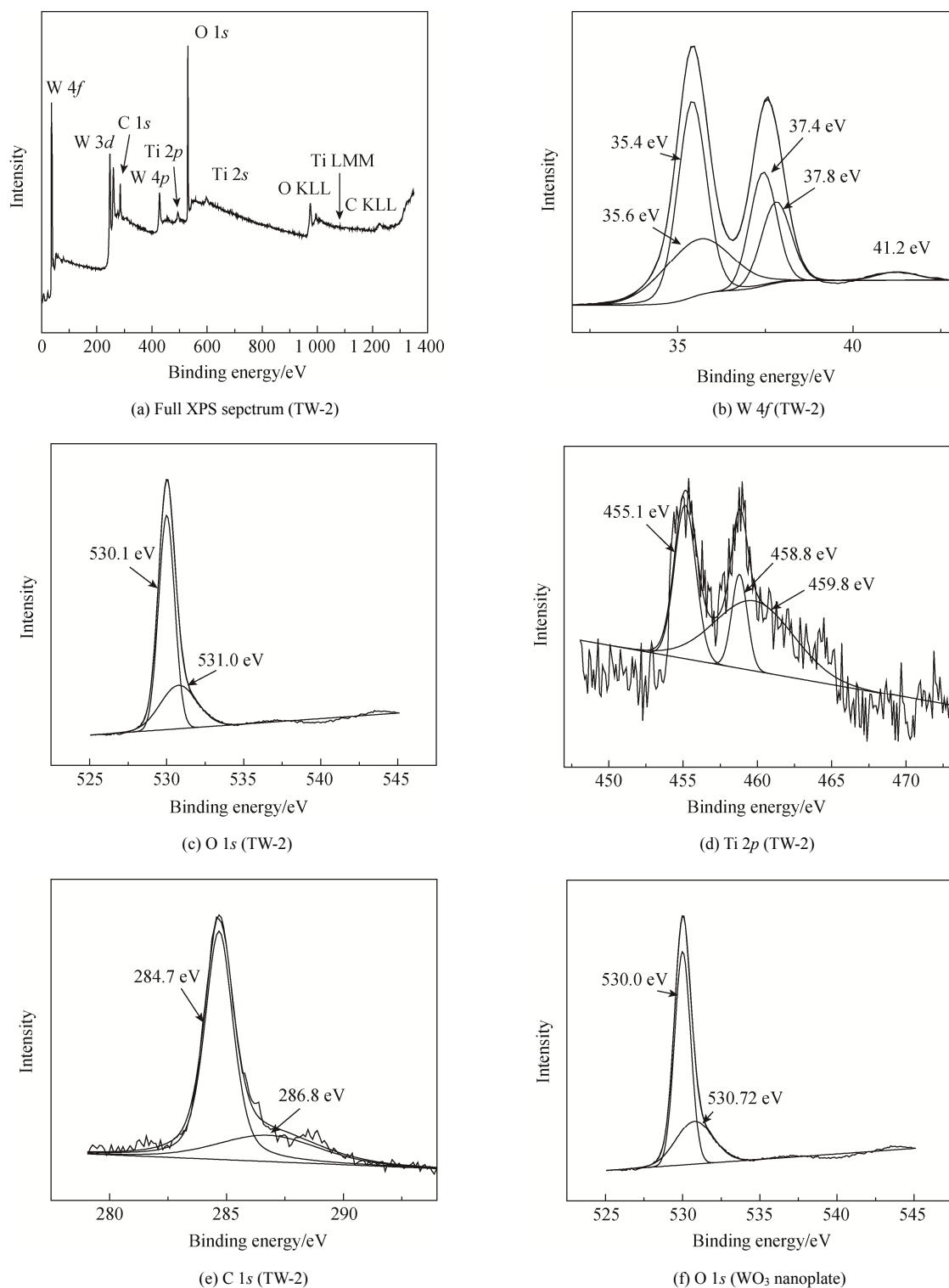


图 3 TW-2 复合材料的 TEM 照片和 HRTEM 照片
Fig. 3 TEM images and HRTEM image of TW-2 composite

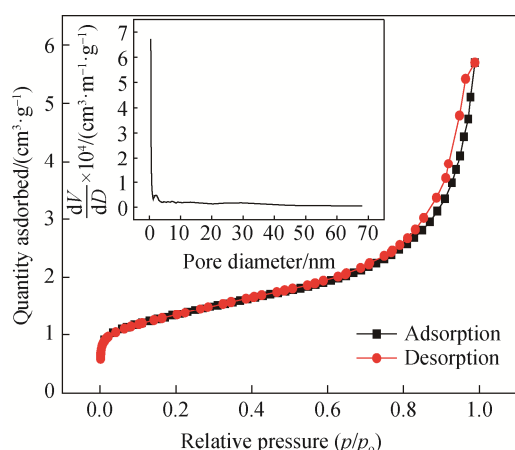
利用 X 射线光子能谱(XPS)分析 TW-2 复合材料表面的元素组成与价态。图 4a 为 TW-2 的(XPS)全谱。由图 4a 可见, TW-2 复合材料是由 W、Ti、O、C 4 种元素组成。图 4b 为复合材料中 W 元素的 XPS 精细谱, W^{5+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 能级所对应的峰分别位于 35.6 eV 和 37.8 eV, 另外分别位于 35.4 eV 和 37.4 eV 的 2 个峰则分别对应 W^{6+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 能级, 说明在复合材料中 W 元素是+5 价态和+6 价态同时存在^[17]。图 4c 为复合材料中 O 元素

的精细谱, 可以分峰拟合为位于 530.1 eV(晶格氧)和 531.0 eV(化学吸附氧)的 2 个峰。与 WO_3 纳米片相比(图 4f), TW-2 复合材料表面化学吸附氧, 有利于气敏性能的提高^[18]。图 4d 为复合材料中 Ti 的 XPS 精细谱, 经过拟合后分析得出: 位于 455.1 eV 的峰对应于 C—O—Ti 键中 Ti $2p_{3/2}$ 能级; 位于 458.8 eV 的峰对应于 Ti—O 键中 Ti $2p_{3/2}$ 能级; 位于 459.8 eV 的峰对应于 Ti—C 键中 Ti $2p_{1/2}$ 能级。Ti—C 键的存在是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料被成功制备的有力证据之一。

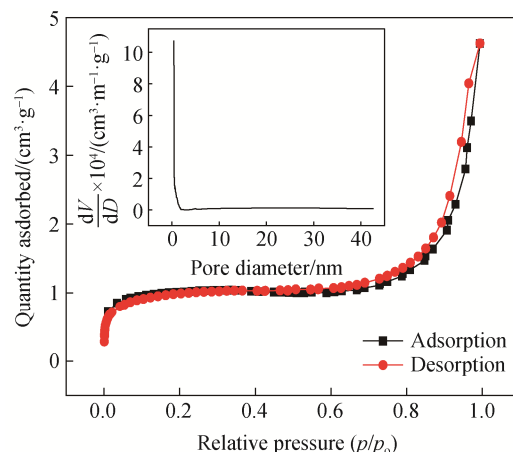
图4 TW-2 的 XPS 谱及 WO₃ 纳米片的 O 1s 图Fig. 4 XPS spectra of TW-2 composite and O 1s of WO₃ nanoplate

通过氮吸附的方法测定了 WO₃ 纳米片和 TW-2 复合材料的比表面积和孔径大小。图 5 为二者的氮吸附脱附等温线和孔径分布曲线。WO₃ 纳米片和 TW-2 复合材料的吸附类型属于 IV 型，H3 滞后环，说明 2 种材料中都存在介孔结构^[19]。当 $p/p_0 < 0.8$ 时，吸附量随着 p/p_0 的增加而缓慢增加；当 $p/p_0 > 0.8$

时，吸附量随着 p/p_0 的增加而剧烈增加。从 2 种材料的孔径分布图来看，WO₃ 纳米片和 TW-2 复合材料的孔径都主要分布在 5 nm 以内。表 3 列出了 WO₃ 纳米片和 Ti₃C₂T_x-WO₃ 复合材料的比表面积，通过对比可以发现，TW-2 复合材料的比表面积最小，为 3.3 m²/g。



(a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of WO_3 nanoplates



(b) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of TW-2 composite

图 5 WO_3 纳米片和 TW-2 复合材料的氮吸附脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of WO_3 nanoplates and TW-2 composite

表 3 WO_3 纳米片和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料的比表面积
Table 3 Specific surface area of WO_3 nanoplates and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ composites

Sample	WO_3	TW-1	TW-2	TW-3	TW-4
BET surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	4.6	4.9	3.3	5.7	5.2

2.2 气敏性能

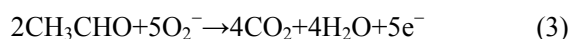
图 6 为 WO_3 纳米片与一系列 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料的气敏性能图像。图 6a 为 WO_3 纳米片与一系列 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料在不同工作温度下对 100 $\mu\text{L/L}$ 乙醛气体的灵敏度曲线。从图 6a 可以看出, TW-2 复合材料在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的工作温度下对 100 $\mu\text{L/L}$ 乙醛气体的灵敏度值达到最高, 为 32.9, 其余工作温度 TW-2 复合材料对 100 $\mu\text{L/L}$ 乙醛气体的灵敏度最高仅为 12.6。这说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料的最佳工作温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 。 WO_3 纳米片与 TW-1、TW-3、TW-4 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 对 100 $\mu\text{L/L}$ 乙醛气体的灵敏度分别为 1.4、1.1、1.2、1.1, 这说明二维材料 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的添加能够显著提高 WO_3 纳米片对于乙醛气体的气敏性能。因此最佳工作温度为 80 $^{\circ}\text{C}$, 最适宜添加量为 7%(质量分数)。气体选择性是评价气敏材料的一个重要指标。图 6b 为 TW-2 复合材料在不同工作温度下对 8 种 100 $\mu\text{L/L}$ 的气体的灵敏度曲线。TW-2 复合材料在 80 $^{\circ}\text{C}$ 时对 100 $\mu\text{L/L}$ 乙醇、乙酸、丙酮、三甲胺、乙醛、甲醛、氨气、甲醇的灵敏度分别是 1.0、1.1、1.3、6.3、32.9、1.8、12.3、1.1。可以看出, TW-2 复合材料对 100 $\mu\text{L/L}$ 乙醛的灵敏度值明显高于其他 7 种气体, 说明该材料具有良好的气体选择性。由图 6c 可见, TW-2 复合材料在 80 $^{\circ}\text{C}$ 时对 100、50、20、5、1 $\mu\text{L/L}$ 和 0.1 $\mu\text{L/L}$ 乙醛气体的灵敏度分别为 32.9、17.3、5.5、3.0、1.5

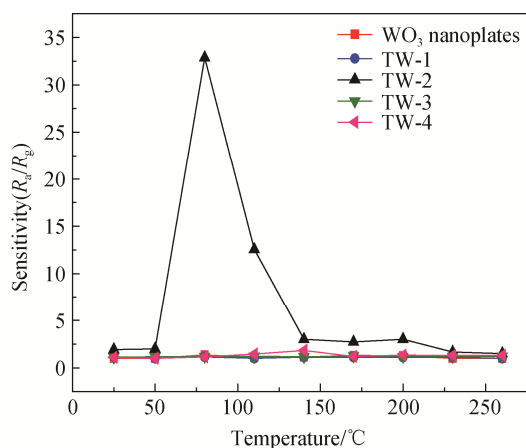
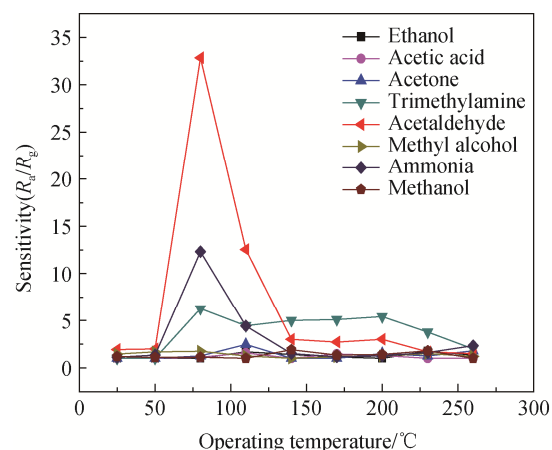
和 1.3。当乙醛气体浓度仅为 0.1 $\mu\text{L/L}$ 时, TW-2 复合材料在 80 $^{\circ}\text{C}$ 时依然能对其产生响应, 且灵敏度为 1.3, 说明 TW-2 复合材料的最低检测限为 0.1 $\mu\text{L/L}$ 。

相对湿度通常会影响到材料的气敏性能。通过相对湿度的大小来探究其对 TW-2 复合材料的影响(图 7)。当相对湿度低于 55% 时, 随着相对湿度的增加, TW-2 复合材料对 100 $\mu\text{L/L}$ 乙醛气体的灵敏度值随之增加, 这是由于空气中的水分子促进了气敏反应的进行^[20]; 当相对湿度大于 55% 时, 该材料对 100 $\mu\text{L/L}$ 乙醛气体的灵敏度值随着相对湿度的增加而降低, 这是由于水分子通过物理吸附在复合材料表面, 水分子堆叠过多而占据了材料表面的活性吸附位点以至于气敏反应难以进行^[21]。

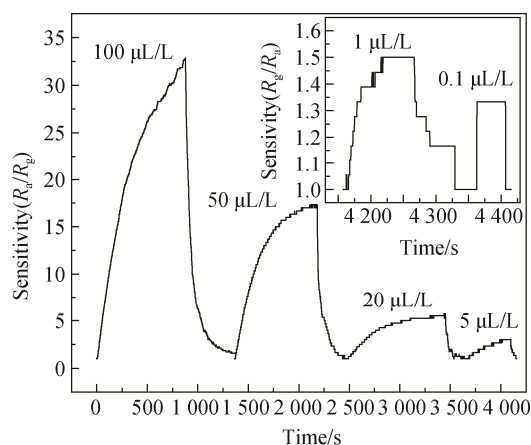
2.3 气敏机制

目前对于金属氧化物半导体的气体传感机制可以用表面吸附控制型机理去解释^[22], 乙醛分子与表面吸附氧之间的反应直接表现为电阻的变化。在空气中, 氧气分子在 TW-2 复合材料表面上发生了物理吸附转变成化学吸附氧, 后又进行化学吸附从材料的导带中捕获电子形成 O_2^- 。此时 TW-2 复合材料表面的电子浓度减小, 导电能力降低使电阻增大, 灵敏度数值随之降低。当 TW-2 复合材料在乙醛气体氛围中时, 形成的 O_2^- 与乙醛分子发生反应生成二氧化碳和水。反应释放更多的电子至材料导带, 则 TW-2 复合材料的导电能力增强使电阻降低, 灵敏度数值随之增大。具体反应过程如下:



(a) Effect of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ content on sensitivities

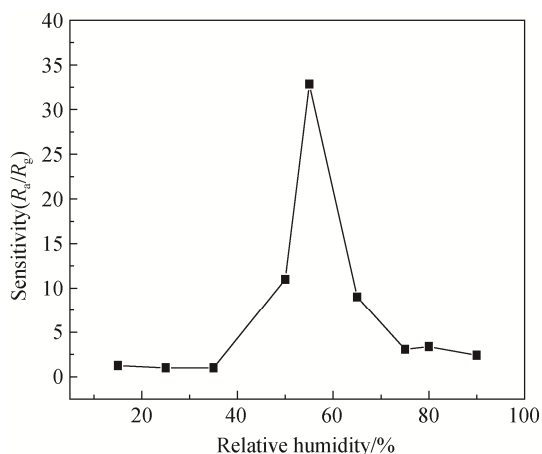
(b) Effect of operating temperature on gas sensitivities of TW-2



(c) Response and recovery curves of TW-2 composite to different concentration acetaldehyde vapor at 80 °C

图 6 气敏性能研究结果

Fig. 6 Results of gas sensitivities study

图 7 相对湿度对 TW-2 复合材料在 80 °C 时检测 100 $\mu\text{L/L}$ 乙醛气体的影响Fig. 7 Influence of relative humidity on detection of 100 $\mu\text{L/L}$ acetaldehyde vapor at 80 °C for TW-2 composite material

3 结论

采用水热法制备了 WO_3 纳米片和一系列不同质量分数的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料, 通过改变复

合材料中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的质量分数, 提高了 WO_3 纳米片对于乙醛气体的灵敏度。研究发现, 当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 质量分数为 7% 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料在 80 °C 时对 100 $\mu\text{L/L}$ 乙醛气体的灵敏度值为 32.9, 较 WO_3 纳米片有显著提升。复合材料表面的 O_2^- 与复合材料表面吸附的乙醛分子发生反应, 该反应影响了复合材料表面的电子浓度进而影响了复合材料可以被检测到的电阻值的变化, 因此该 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-WO}_3$ 复合材料产生了可以被观测到的对乙醛气体的气敏现象。该复合材料具有应用于乙醛气体检测的潜力。

参考文献:

- [1] NAKATE U T, YU Y T, PARK, S. Hierarchical CuO nanostructured materials for acetaldehyde sensor application[J]. Micro Electron Eng, 2022, 251: 111662.
- [2] PATIL P, NAKATE Y T, AMBARE R C, et al. 2-D NiO nanostructured material for high response acetaldehyde sensing application[J]. Mater Lett, 2021, 293: 129757.

- [3] SERINÇAY N, FELLAH M F. Acetaldehyde adsorption and detection: A density functional theory study on Al-doped graphene[J]. *Vacuum* 2020, 175: 109279.
- [4] XIAO J T, CHE Y H, LV B W, et al. Synthesis of WO_3 nanorods and their excellent ethanol gas-sensing performance[J]. *Mater Reserch*, 2021, 24(3): e20200434.
- [5] 李彦, 花中秋, 武一, 等. PdO 表面催化改性 WO_3 纳米颗粒对丙酮的气敏性能[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(10): 1467–1473.
Li Yan, HUA Zhongqiu, WU Yi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(10): 1467–1473.
- [6] 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.
- [7] KIM S J, KOH H J, REN C E, et al. Metallic $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene gas sensors with ultrahigh signal-to-noise ratio[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 986–993.
- [8] LEE E, VAHIDMOHAMMADI A, PROROK B C, et al. Room temperature gas sensing of two-dimensional titanium carbide (MXene)[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(42): 37184–37190.
- [9] SUN S, WANG M, CHANG X, JIANG Y, et al. $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Mxene nanocomposites for highly sensitive acetone gas sensor with low detection limit[J]. *SENSOR ACTUAT B-CHEM*, 2020, 304: 127274.
- [10] LIU M, JI J, SONG P, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocubes/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene composites for improvement of acetone sensing performance at room temperature[J]. *Sens Actuat B-Chem*, 2021, 349: 130782.
- [11] HE T, LIU W, LV T, et al. MXene/ SnO_2 heterojunction based chemical gas sensors[J]. *Sens Actuat B-Chem*, 2021, 329: 129275.
- [12] WANG C, LI R, FENG L Y, et al. The $\text{SnO}_2/\text{MXene}$ composite ethanol sensor based on MEMS platform[J]. *Chemosensors*, 2022, 10, 109–134.
- [13] LI R L, FAN Y, MA Z H, et al. Controllable preparation of ultrathin MXene nanosheets and their excellent QCM humidity sensing properties enhanced by fluoride doping[J]. *Microchim Acta*, 2021, 188: 81–92.
- [14] HERMAWAN A, ZHANG B, TAUFIK A, et al. CuO nanoparticles/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene hybrid nanocomposites for detection of toluene gas[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(5): 4755–4766.
- [15] 汪艳, 刘俊松, 蒋余芳, 等. 石墨相氮化三碳/氧化锌复合材料的制备及其气敏性能[J]. *硅酸盐学报* 2020, 48(2): 292–298.
WANG Yan, LIU Junsong, JIANG Yufang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(2): 292–298.
- [16] 张弦, 吴铭榜, 杨熙, 等. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene)掺杂薄层复合纳滤膜的制备及其性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(1): 8–15.
ZHANG Xian, WU Mingbang, YANG Xi, et al. *Membr Sci Technol (in Chinese)*, 2020, 40(1): 8–15.
- [17] ZHANG N, LI F, YIN Y, et al. Gas sensor based on TiO_2 nanofibers decorated with monodispersed WO_3 nanocubes for fast and selective xylene detection[J]. *Mater Sci Eng B*, 2021, 263: 114901.
- [18] 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 Qi, JIANG Yufang, CHU Xiangfeng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(4): 427–432.
- [19] ANJU V P, JITHESH P R, NARAYANANKUTTY S K. A novel humidity and ammonia sensor based on nanofibers/polyaniline/polyvinyl alcohol[J]. *Sens Actuat A-Phys*, 2019, 285, 35–44.
- [20] NAGANABOINA V R, SINGH S G. CdS based chemiresistor with schottky contact: Toxic gases detection with enhanced sensitivity and selectivity at room temperature[J]. *Sens Actuat B-Chem*, 2022, 357: 131421.
- [21] MA Y T, MA S Y, TANG J, et al. Constructed heterostructured $\text{SnS}@/\text{MoO}_3$ hollow nanotubes and detected sensing properties towards TEA[J]. *Vacuum*, 2021, 184: 109939.
- [22] LI, X, ZHANG, Y, BHATTACHARYA A, et al. The formaldehyde sensing properties of CdGa_2O_4 prepared by co-precipitation method[J]. *Sens Actuat B-Chem*, 2021, 343: 129834.