

Ti₃C₂T_x-MgFe₂O₄ 复合材料的制备及氨气气敏性能

储向峰¹, 白玉莹¹, 章 寅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: 开发一种性能优异的氨气传感器对人类健康和环境保护具有重要意义。利用溶胶凝胶法制备了 MgFe₂O₄ 纳米材料, 并通过乙醇超声分散法与 Ti₃C₂T_x 复合, 制备了不同比例的 Ti₃C₂T_x-MgFe₂O₄ 复合材料。随后, 采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱分析、Fourier 红外光谱等方法对 Ti₃C₂T_x-MgFe₂O₄ 复合材料的结构和形貌进行了表征, 研究了不同比例 Ti₃C₂T_x-MgFe₂O₄ 复合材料的气敏性能。结果表明: 2.5% (质量分数) Ti₃C₂T_x-MgFe₂O₄ 复合材料在室温(25 °C)对 100 μL/L 氨气的响应($R_a/R_g=4.7$)比单一 MgFe₂O₄ 纳米材料($R_a/R_g=1.3$)高出 3.6 倍, 并且具有良好的气敏选择性和快速的响应/恢复时间(10.8 s/6.6 s)。

关键词: 复合材料; 碳化钛; 氨气; 气敏性能

中图分类号: O649; O614.27

文献标志码: A

文章编号: 0454-5648(2023)04-1034-08

网络出版时间: 2023-03-09



Preparation and Ammonia Sensing Properties of Ti₃C₂T_x-MgFe₂O₄ Composite Materials

CHU Xiangfeng¹, BAI Yuying¹, ZHANG Yin¹, 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 development of a high-property ammonia gas sensor is of great significance for human health and environmental protection. Herein, MgFe₂O₄ nanomaterial was synthesized by a sol-gel method, and then a series of Ti₃C₂T_x-MgFe₂O₄ composites were prepared by an ethanol ultrasonic dispersion method. The structure and morphology of Ti₃C₂T_x-MgFe₂O₄ composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy. The gas sensing performance of the sensors based on different ratios of Ti₃C₂T_x-MgFe₂O₄ composites was investigated. The result shows that the gas response of 2.5% (in mass) Ti₃C₂T_x-MgFe₂O₄ composite ($R_a/R_g=4.7$) to 100 μL/L ammonia at 25 °C is 3.6 times greater than that of pristine MgFe₂O₄ nanomaterial ($R_a/R_g=1.3$). Meanwhile, this composite exhibits superior selectivity and fast response/recovery durations (*i.e.*, 10.8 s/6.6 s).

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

氨是重要的化工原料之一, 被广泛应用于氮肥、食品加工、汽车燃料和纺织品^[1-2]。当处于一定浓度的氨气(>25 μL/L)中时, 会对人的眼睛、鼻子、皮肤造成刺激, 严重的会导致失明、肺部疾病或其他症状^[3-5]。此外, 人体呼出气中的氨气浓度与慢性肾病存在一定的关联。据报道, 健康人体呼出气中的氨气浓度小于 1.1 μL/L, 而慢性肾病患者呼出气中的

氨气浓度大于 1.6 μL/L^[6]。因此, 人体呼出气中的氨气浓度可作为检测早期慢性肾病的一个重要判断依据。目前检测氨气的方法有多种, 其中, 电阻式气体传感器具有准确、高效、便捷、可以进行实时在线检测气体等优点。为此, 开发一种操作简便、性能优异的电阻式气体传感器对低浓度氨气进行高效、准确地检测具有现实意义。

收稿日期: 2022-09-19。 修订日期: 2022-10-09。

基金项目: 国家自然科学基金项目(61971003); 山东省自然科学基金项目(ZR2020MF025)。

第一作者: 储向峰(1966—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 储向峰(1966—), 男, 博士, 教授;

梁士明(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-09-19. Revised date: 2022-10-09.

First author: CHU Xiangfeng (1966—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xfchu99@ahut.edu.cn

Correspondent author: CHU Xiangfeng (1966—), male, Ph.D., Professor.

LIANG Shiming (1983—), male, Ph.D., Associate professor.

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

MgFe_2O_4 是一种尖晶石型金属氧化物, 因其具有物理化学性质稳定、耐高温、制备成本低等优点被广泛应用于电极材料^[7]和传感材料^[8]等领域。同时, MgFe_2O_4 被证明是一种良好的 N 型半导体气敏材料^[9], 在气敏传感领域中有研究报道。Nagarajan 等^[10]利用喷雾热解法制备了 MgFe_2O_4 薄膜, 该材料分别对 75 $\mu\text{L/L}$ 乙醇蒸气($R_a/R_g=2.75$, 27 $^\circ\text{C}$)和丙酮蒸气($R_a/R_g=2.93$, 50 $^\circ\text{C}$)有较高的响应, 最低检测浓度为 15 $\mu\text{L/L}$ 。Hankare 等^[11]采用共沉淀法制备了多晶 MgFe_2O_4 , 在 250 $^\circ\text{C}$ 对汽油的响应可达 3.0, 同时对甲醇、乙醇和氨气也有较高的响应。目前, 这些 MgFe_2O_4 传感器还存在最低检测限较高、选择性不理想、工作温度高等问题。通常二维材料与金属氧化物的协同作用可以增强材料的气敏性能。MXene 是一类由过渡金属碳化物/氮化物组成的二维材料, 具有良好的微观结构、高导电性及优异的吸附性能^[12], 其中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 是一种经典的 MXene 类二维材料, 在改善传统半导体气敏性能的研究中发挥了重要作用。Hermawan 等^[13]采用静电自组装的方法合成了 CuO 纳米颗粒/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料, 结果表明, 在 250 $^\circ\text{C}$ 该复合材料对 50 $\mu\text{L/L}$ 甲苯的响应($R_a/R_g=11.4$)比单一 CuO 纳米颗粒($R_a/R_g=2.3$)高出了近 5 倍。Sun 等^[14]利用溶剂热法将 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米片与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行复合, 与单一 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米片相比, 该复合材料在 300 $^\circ\text{C}$ 对 20 $\mu\text{L/L}$ 丙酮具有更高的响应($R_a/R_g=11.6$), 同时响应/恢复时间缩短至 4.6 s/18.2 s。Liang 等^[15]通过水热法合成了 SnO_2 纳米片/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米复合材料, 该复合材料对 50 $\mu\text{L/L}$ 三乙胺的响应($R_a/R_g=33.6$)比单一 SnO_2 ($R_a/R_g=3.4$)高出近 10 倍, 最佳工作温度也从 260 $^\circ\text{C}$ 降低到了 140 $^\circ\text{C}$ 。

本工作通过溶胶凝胶法制备了 MgFe_2O_4 纳米材料, 并利用乙醇超声分散法制备了一系列 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料。气敏性能测试结果表明, 2.5% (质量分数) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料在室温对氨气具有较高的灵敏度, 并且对 0.5 $\mu\text{L/L}$ 氨气表现出快速的响应/恢复时间。

1 实验

1.1 材料制备

药品来源: 六水硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 九水硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 柠檬酸 $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 氟化铵 (NH_4F) , 国药集团化学试

剂有限公司, 分析纯; 盐酸 (HCl) , 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 碳化钛铝 $(\text{Ti}_3\text{AlC}_2)$, 吉林省科技有限公司, 分析纯; 无水乙醇 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 去离子水(实验室自制)。

1.1.1 制备 MgFe_2O_4 向 30 mL 去离子水中加入 1.280 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 4.040 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 搅拌 30 min 使溶液变澄清, 再缓慢加入 2.880 g 柠檬酸, 继续搅拌, 使其充分溶解。将混合液转移到 100 mL 的坩埚中, 在 120 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 10 h。之后放入马弗炉, 在 500 $^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h, 升温速率为 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。最后冷却至室温, 研磨均匀即为 MgFe_2O_4 粉体。

1.1.2 制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 将 2.960 g NH_4F 缓慢加入 20 mL HCl (质量分数为 38%) 中, 搅拌 30 min 后待溶液均匀透明, 再向溶液中加入 0.500 g Ti_3AlC_2 , 在 30 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴下搅拌 40 h。刻蚀后的溶液转移至离心管中, 以 4 500 r/min 的转速离心洗涤多次, 直至上清液的 pH 值为 7。最后将产物在 50 $^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱中干燥 6 h, 得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体。

1.1.3 制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 向 0.003, 0.005, 0.010, 0.015 g 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体中分别加入 0.200 g MgFe_2O_4 粉体, 并加入 25 mL 无水乙醇, 磁力搅拌 12 h 后超声处理 2 h。离心 30 min, 将离心后的沉淀物置于 50 $^\circ\text{C}$ 干燥鼓风箱中保温 6 h。将上述复合材料分别标记为样品 MM-1 [1.5% (质量分数, 下同) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$], 样品 MM-2 (2.5% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$), 样品 MM-3 (5% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$), 样品 MM-4 (7.5% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$)。

1.2 材料表征

采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的物相组成 (40 kV, 40 mA)。采用日本电子 JSM-7800F 型扫描电子显微镜观察材料的表面形貌。采用美国赛默飞世尔科技公司 Nicolet 6700 型 Fourier 红外光谱仪测试样品的红外 (FT-IR) 谱。采用美国 Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析样品的表明元素组成。采用美国麦克仪器公司 ASAP2010C 型比表面和孔径分布测定仪测定了样品的孔径分布情况与比表面积。

1.3 元件制作与气敏性能测试

将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料粉体于研钵中研磨均匀, 期间配以少量松节油透醇 (约 0.2 mL), 研磨调节研钵中的混合物为浆状, 调节好的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料粉体浆用毛笔均匀地涂在元件的

氧化铝外壁上, 再将镍铬金属丝穿过元件, 调节加在金属丝之上的电压来控制 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的工作温度, 响应(R)为:

$$R=R_a/R_g \quad (1)$$

其中: $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料在空气中的稳定电阻记作 R_a ; $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料在被测气体中的稳定电阻记作 R_g 。已制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料气敏性能研究过程在相对湿度为 60% 的条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, MgFe_2O_4 和样品 MM-2 的 XRD 谱。从 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XRD 谱可见, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (002) 晶面的特征峰位于 $2\theta=6.62^\circ$ 处, 而 Ti_3AlC_2 的 (002) 晶面在 9.52° , 此峰的左移意味着 Ti_3AlC_2 (002) 晶面在经过刻蚀后晶面间距增大, 由三维立体结构转变为二维层状结构, 说明通过浓盐酸与氟化铵体系的刻蚀, Ti_3AlC_2 已几乎全部转变为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [16]。在 MgFe_2O_4 的 XRD 谱中, 所有衍射峰都与标准卡片(JCPDS 73-2211)相对应。从样品 MM-2 的 XRD 谱可见, 2θ 为 30.46° , 35.76° , 43.32° , 53.84° , 57.28° , 62.92° 的峰分别与 MgFe_2O_4 的 (220), (311), (400), (422), (511), (440) 晶面对应, 并在 2θ 为 6.55° 处观察到相应的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (002) 晶面的衍射峰。此外, 对比 MgFe_2O_4 和样品 MM-2 的 XRD 谱发现, 在 $2\theta=35.54^\circ$ 处的衍射峰强度增加, 这表明了结晶程度有所增大 [17]。

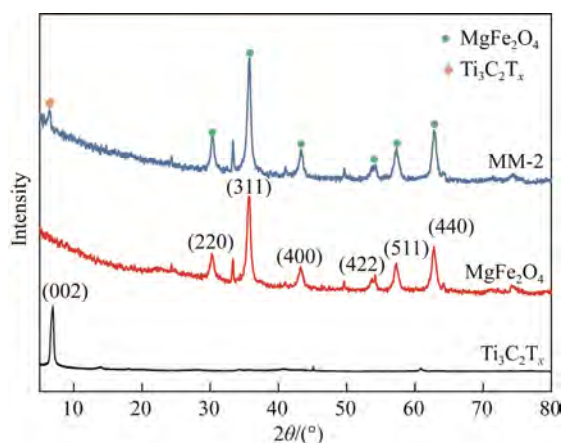
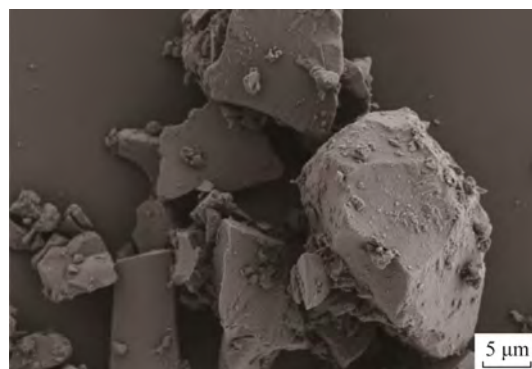


图 1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, MgFe_2O_4 和样品 MM-2 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, MgFe_2O_4 and MM-2 sample

MgFe_2O_4 , 样品 MM-2 及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的微观形貌如图 2 所示。从图 2a 可见, MgFe_2O_4 材料的块状结构,

在其表面存在团聚的纳米颗粒。在图 2b 中可以观察到典型的 MXene 二维层状形貌特点, 即层叠堆积的手风琴状二维微观结构, 这种层状结构特征是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的标准形貌特征之一 [18]。图 2c 为样品 MM-2 的 SEM 照片, 可以看到团聚的 MgFe_2O_4 纳米颗粒堆积在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层状结构之上, 这种多孔疏松的微观形貌特征提供了较大的比表面积, 有利于气体的吸附和扩散。



(a) MgFe_2O_4



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

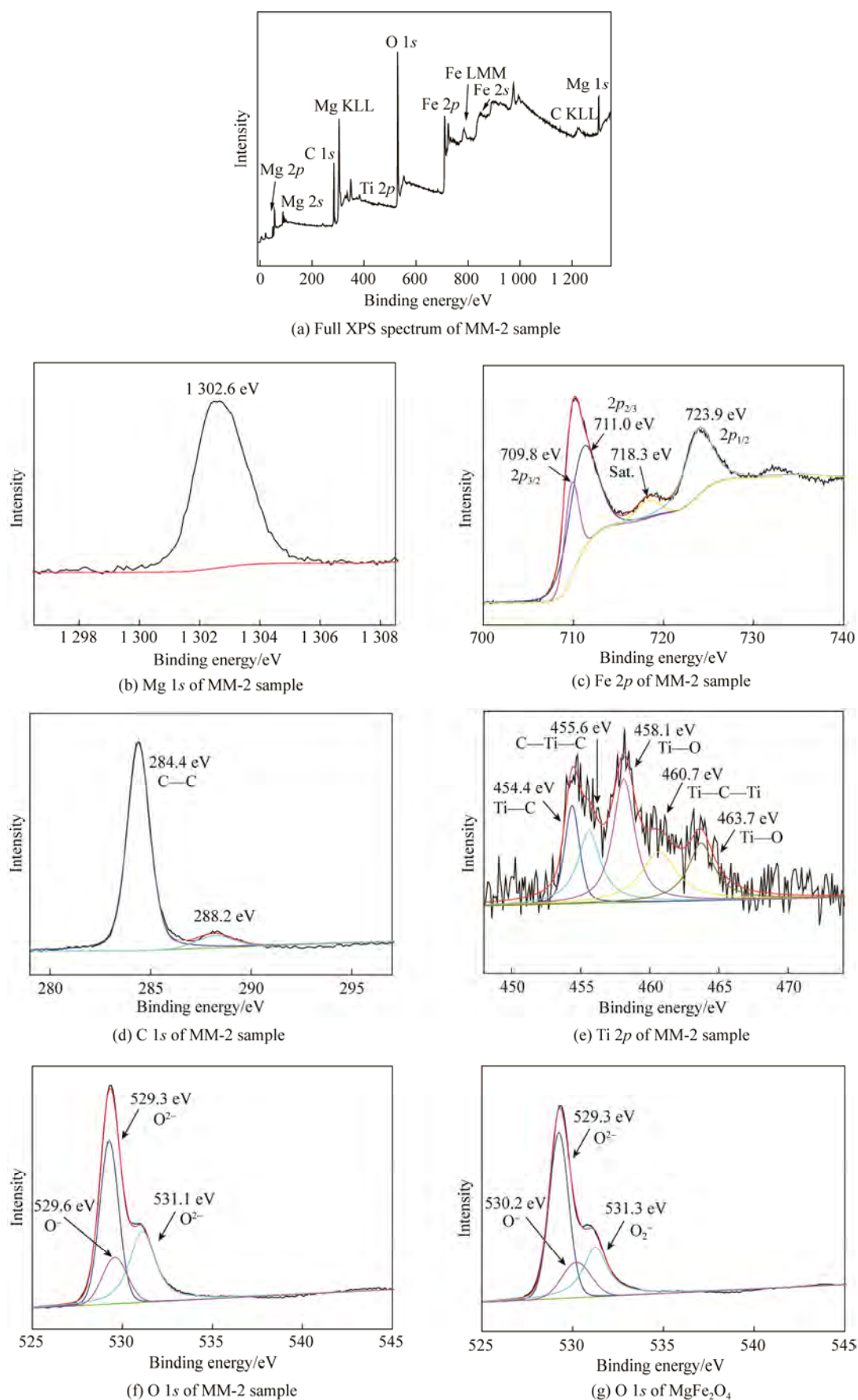


(c) MM-2 sample

图 2 MgFe_2O_4 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和样品 MM-2 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of MgFe_2O_4 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and MM-2 sample

利用 XPS 测试对样品 MM-2 的表面元素进行分析, 结果如图 3a~图 3f 所示, 样品 MM-2 中含有 Ti, Mg, Fe, O, C 元素, 进一步证实了 MgFe_2O_4 和

图 3 样品 MM-2 的 XPS 谱和 MgFe_2O_4 的 O 1s 谱Fig. 3 XPS spectra of MM-2 sample and O 1s spectra of MgFe_2O_4

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的存在。在图 3b 中, 样品 MM-2 中 1 302.6 eV 的峰为 Mg 1s。图 3c 中 709.8 eV 和 711.0 eV 峰的拟合新峰和 723.9 eV 处的峰分别属于 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$, 718.3 eV 处的峰是 1 个卫星峰, Fe $2p$ 谱证明了 Fe 元素在样品 MM-2 中显示 +3 价^[19]。图 3d 是样品 MM-2 的 C 1s 谱, 位于 284.4 eV 的峰对应于 C—C 单键。在图 3e 的 Ti $2p$ 谱中, 位于 454.4, 455.6 eV 和 458.1 eV 处的峰均属于 Ti $2p_{3/2}$ 。但存在的形态不同, 454.4 eV 的峰对应于 Ti—C 键, Ti—C 键的存在是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中 Al 原子层被成功刻蚀消失的有利证据之一。455.6 eV 和 458.1 eV 处的 2 个峰分别是 C—Ti—O Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti—O $2p_{3/2}$, 463.7 eV 处的峰对应于 Ti—O Ti $2p_{1/2}$, 460.7 eV 处的峰对应于 Ti—C—Ti $2p_{1/2}$, Ti—O 键的存在也可以证明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在制备及实验过程中易被氧化^[20]。图 3f 和图 3g 分别是样品 MM-2 和 MgFe_2O_4 的 O 1s 谱。图 3f 中样品 MM-2 位于 529.3, 529.6, 531.1 eV 处的 3 个峰分别是样品 MM-2 表面 3 种不同的氧离子 O^{2-} , O^- 和 O_2^- , 图 3g 位于 529.3, 530.2, 531.3 eV 处的 3 个峰分别是 MgFe_2O_4 表面 3 种不同的氧离子 O^{2-} , O^- 和 O_2^- 。对比样品 MM-2 和 MgFe_2O_4 的 O 1s 拟合结果(表 1), 显然相较于单一 MgFe_2O_4 , 样品 MM-2 的 O_2^- 含量比例由 29.11% 提升至 36.08%, 样品 MM-2 表面 O_2^- 浓度的提升有利于其表面气敏反应的发生。

表 1 样品 MM-2 和 MgFe_2O_4 的 O 1s 谱拟合结果比较
Table 1 XPS O 1s fitting comparison between MM-2 sample and MgFe_2O_4

Material	Oxygen specie	Peak area percentage/%
MM-2 sample	O^{2-}	46.93
	O^-	16.99
	O_2^-	36.08
MgFe_2O_4	O^{2-}	54.26
	O^-	16.62
	O_2^-	29.11

样品 MM-2 和 MgFe_2O_4 的 FT-IR 谱如图 4 所示, 3 452.1 cm^{-1} 和 1 625.7 cm^{-1} 处的吸收峰对应于羟基的伸缩振动, 说明材料表面存在吸附水^[21]。570.8 cm^{-1} 和 493.0 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 Mg—O 键和 Fe—O 键的伸缩振动^[22], 这说明了样品 MM-2 和 MgFe_2O_4 材料中 Mg, Fe, O 元素的存在。而 624.8 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Ti—C 键^[23], 这意味着 Al 原子层在原 Ti_3AlC_2 的刻蚀中被成功去除, 进一步验证了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的存在。

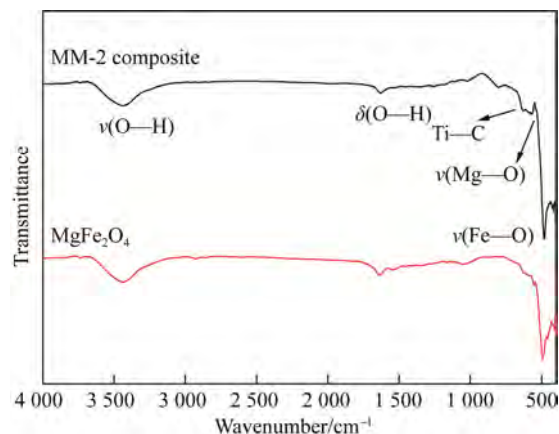
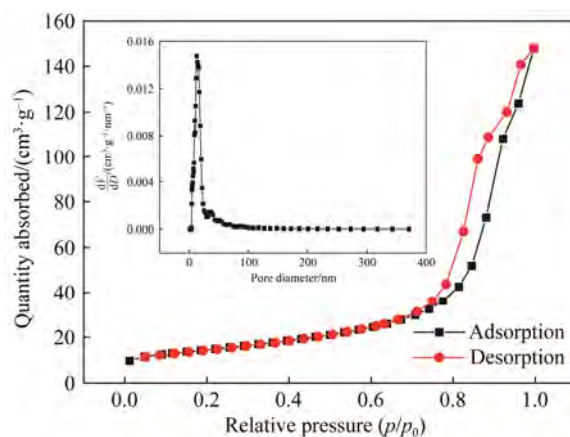


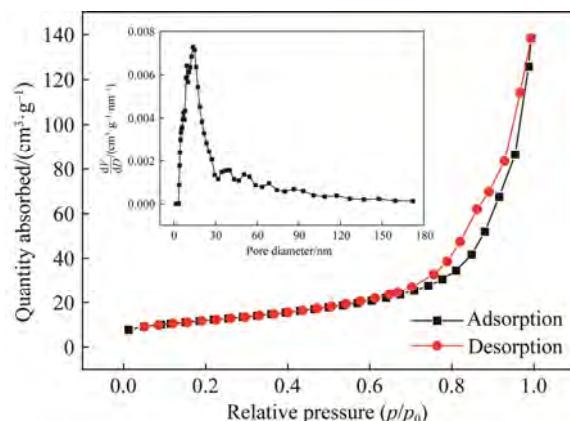
图 4 样品 MM-2 和 MgFe_2O_4 的 FT-IR 谱

Fig. 4 Fourier-transformed infrared (FT-IR) patterns of MM-2 sample and MgFe_2O_4

对 MgFe_2O_4 与样品 MM-2 进行了全自动比表面及孔径分析, 结果见图 5, 样品 MM-2 的氮气吸附类型属于 III 型, H3 滞后环。在低压和中压段 ($p/p_0 < 0.6$), 样品 MM-2 的氮气吸附量随相对压力的增



(a) MgFe_2O_4



(b) MM-2 sample

图 5 MgFe_2O_4 纳米材料和样品 MM-2 的氮吸附脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of MgFe_2O_4 nanomaterials and MM-2 sample

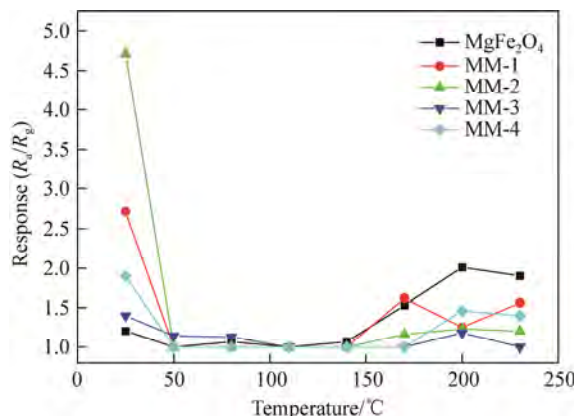
加上升缓慢,在高压段($0.8 < p/p_0 < 1.0$),样品 MM-2 的氮气吸附量较多。 MgFe_2O_4 和样品 MM-2 的比表面积经氮气吸附脱附实验后可得分别是 $42.3284 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $50.6390 \text{ m}^2/\text{g}$,显然相较于单一 MgFe_2O_4 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 增大了样品 MM-2 的比表面积,较大的比表面积会产生更多气敏反应的活性位点,这是样品 MM-2 的气敏性能相较于单一 MgFe_2O_4 有所提升的原因之一^[24]。由样品 MM-2 和 MgFe_2O_4 复合材料的孔径分布计算可得样品 MM-2 和 MgFe_2O_4 的平均孔径分别是 17.13 nm 与 17.40 nm ,样品 MM-2 存在介孔结构。

2.2 气敏性能

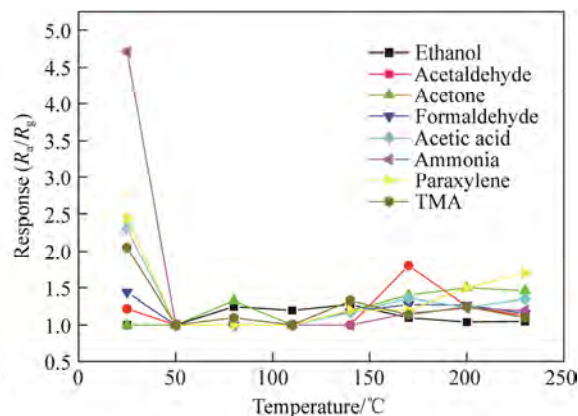
图 6 为 MgFe_2O_4 与不同比例 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的气敏性能。从图 6a 可见, MgFe_2O_4 在 200°C 时对 $100 \mu\text{L/L}$ 氨气的响应达到最高,而不同比例的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料在室温时对 $100 \mu\text{L/L}$ 氨气的响应达到最高,说明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的加入有效地降低了 MgFe_2O_4 的工作温度。样品 MM-1,样品 MM-2,样品 MM-3,样品 MM-4 复合材料在室温对 $100 \mu\text{L/L}$

氨气的响应分别为 2.7, 4.7, 1.4 和 1.9,这意味着当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合质量分数为 2.5% 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料在室温对 $100 \mu\text{L/L}$ 氨气的响应有最大的提升。当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的添加量大于 2.5% 时,该复合材料对于 NH_3 的气体响应值降低,这可能是由于加入过多的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料表面发生了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的堆积,使复合材料表面上气体分子的化学吸附和解吸的活性位点减少^[14]。

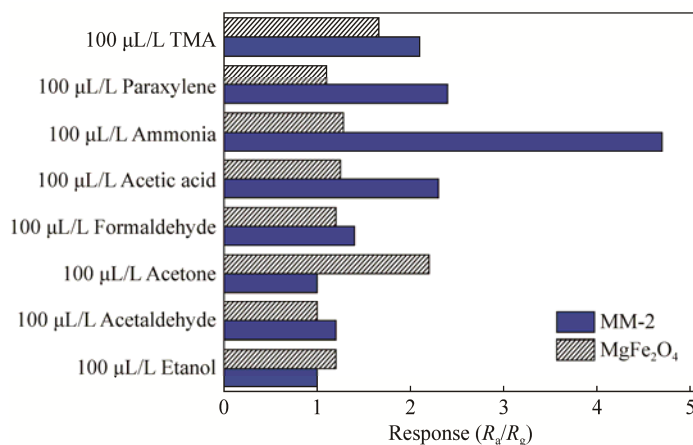
图 6b 为样品 MM-2 在不同工作温度下对 $100 \mu\text{L/L}$ 8 种不同气体的响应。由图 6b 可见,在室温,样品 MM-2 对 $100 \mu\text{L/L}$ 氨气的响应最高。并且,高温下对氨气的响应远低于室温。 MgFe_2O_4 和样品 MM-2 在室温对 $100 \mu\text{L/L}$ 不同气体的气敏性能对比如图 6c 所示, MgFe_2O_4 在室温对 $100 \mu\text{L/L}$ 的丙酮响应最高,可以达到 2.2,而样品 MM-2 对 $100 \mu\text{L/L}$ 的丙酮的响应只有 1.0; 样品 MM-2 在室温对 $100 \mu\text{L/L}$ 氨气的响应最高可以达到 4.7,而同样条件下 MgFe_2O_4 对 $100 \mu\text{L/L}$ 氨气的响应只有 1.3,可见 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的加



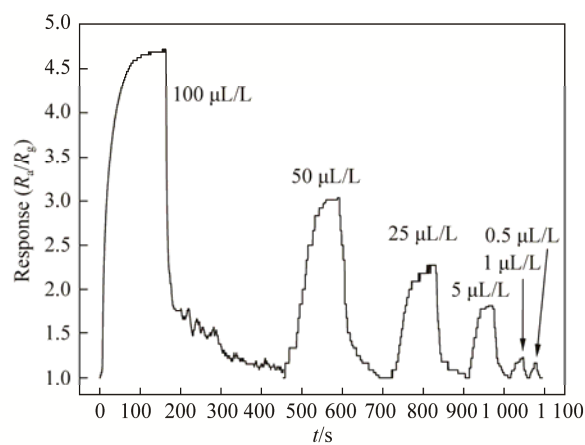
(a) Ammonia ($100 \mu\text{L/L}$) gas sensing response of MgFe_2O_4 and a series of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ composites



(b) Response of MM-2 sample to 8 kinds of gases of $100 \mu\text{L/L}$ under different operating temperature



(c) Gas sensing properties comparison at 25°C of MgFe_2O_4 and MM-2 sample



(d) Response-recovery curve of MM-2 sample for different concentrations of ammonia at 25°C

图 6 气敏性能测试结果
Fig. 6 Results of gas response tests

入改变了 MgFe_2O_4 的气敏选择性。通过样品 MM-2 对 $100\ \mu\text{L/L}$ 氨气和 $100\ \mu\text{L/L}$ 对二甲苯响应比值的计算, 得到样品 MM-2 气敏选择性(S) [$S(100\ \mu\text{L/L}$ 氨气)/ $S(100\ \mu\text{L/L}$ 对二甲苯)] 为 1.9, 而 MgFe_2O_4 对 $100\ \mu\text{L/L}$ 丙酮和 $100\ \mu\text{L/L}$ 三甲胺(TMA)响应比值计算气敏选择性为 $S(100\ \mu\text{L/L}$ 丙酮)/ $S(100\ \mu\text{L/L}$ TMA)=1.3。比较二者的气敏选择性得知相较于 MgFe_2O_4 , 样品 MM-2 的气敏选择性得到了一定程度的改善。响应-恢复时间是评价气敏传感器性能的一个重要指标。由图 6d 可见, 样品 MM-2 对 100.0, 50.0, 25.0, 5.0, 1.0, 0.5 $\mu\text{L/L}$ 氨气的响应/恢复时间分别是 139.5 s/256.5 s, 94.8 s/87.8 s, 97.4 s/65.4 s, 46.5 s/33.8 s, 27.9 s/7.8 s, 10.8 s/6.6 s。

湿度是影响气敏传感器性能的干扰因素之一。因此, 对样品 MM-2 在不同相对湿度(20%~90%)对 $100\ \mu\text{L/L}$ 氨气的响应变化进行了研究。从图 7 可见, 在相对湿度较低(20%~40%)的条件下, 样品 MM-2 的氨气响应较低, 随着相对湿度的增加而缓慢增加。当相对湿度增大至 60%, 随着相对湿度的增加, 样品 MM-2 的氨气响应也随之大幅增加。这是因为 NH_3 是水溶性气体, 当环境湿度增大时, 空气中的水分子含量增多, 极大程度地促进了 NH_3 在气敏材料表面的吸附, 从而增加了气体响应^[25]。在实际应用中, 可以通过湿度补偿或防水封装等方法来减少湿度对气敏响应的影响^[26]。

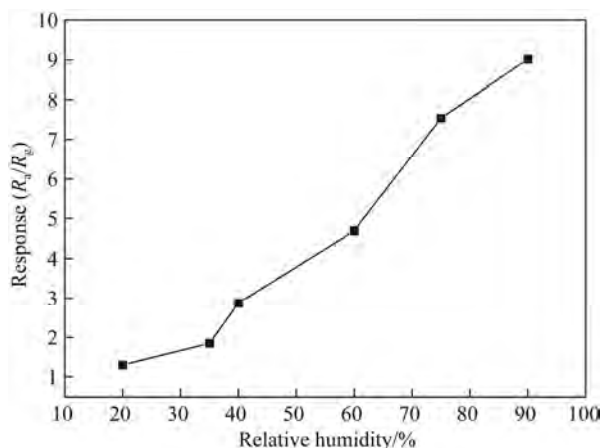


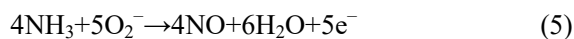
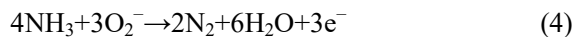
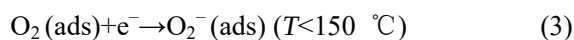
图 7 相对湿度对样品 MM-2 在室温检测 $100\ \mu\text{L/L}$ 氨气的影响

Fig. 7 Influence of relative humidity on detection of $100\ \mu\text{L/L}$ ammonia at room temperature for MM-2 sample

2.3 气敏机理

氨气在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料表面所发生的气敏机理为: 在空气气氛中氧气分子吸附于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的表面, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$

复合材料表面的电子与吸附在其上的氧气分子发生反应生成了 O_2^- , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料表面的电子浓度减小, 增大了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的电阻值; 当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料放入至氨气气氛中时, 氨气分子也吸附至 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的表面, 并且与此时 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料表面的 O_2^- 发生反应, 这一步反应生成了 NO , N_2 和 H_2O , 并且释放出了一部分电子, 导致 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料表面的电子浓度增大, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的电阻值降低^[27]。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料的氨气气敏反应中涉及的化学反应方程式为^[28]:



3 结论

利用超声分散混合的方法制备了一系列不同比例的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料, 通过表征分析发现, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 具有大的比表面积, 有利于气体的吸附和扩散。随后对 MgFe_2O_4 与不同比例的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料进行了气敏性能研究。结果表明, 2.5% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料在室温对 $100\ \mu\text{L/L}$ 氨气的响应($R_a/R_g=4.7$)比单一 MgFe_2O_4 纳米材料($R_a/R_g=1.3$)高 3.6 倍, 并表现出良好的气敏选择性 [$S(100\ \mu\text{L/L}$ 氨气)/ $S(100\ \mu\text{L/L}$ 对二甲苯)=1.9]。此外, 该复合材料对氨气的最低检测限可以达到 $0.5\ \mu\text{L/L}$, 远低于慢性肾病患者呼出气中氨气浓度阈值($1.8\ \mu\text{L/L}$)。并且, 当检测 $0.5\ \mu\text{L/L}$ 氨气时, 响应-恢复时间仅为 10.8 s 和 6.6 s, 如此快速的响应-恢复时间在检测早期肾病患者呼出气体中的氨浓度方面具有潜在价值。

参考文献:

- [1] XIONG Y, XU W W, DING D G, et al. Ultra-sensitive NH_3 sensor based on flower-shaped SnS_2 nanostructures with sub- $\mu\text{L/L}$ detection ability[J]. J Hazard Mater, 2018, 341: 159–167.
- [2] JEEVITHA G, ABHINAYAA R, MANGALARAJ D, et al. Porous reduced graphene oxide (rGO)/ WO_3 nanocomposites for the enhanced detection of NH_3 at room temperature[J]. Nanoscale Adv, 2019, 5: 1799–1811.
- [3] WU M, HE M, HU Q K, et al. Ti_3C_2 MXene-based sensors with high selectivity for NH_3 detection at room temperature[J]. ACS Sens, 2019, 4: 2763–2770.
- [4] WANG S, JIANG Y D, LIU B H, et al. Ultrathin Nb_2CT_x nanosheets-supported polyaniline nanocomposite: Enabling

- ultrasensitive NH_3 detection[J]. *Sens Actuators B: Chem*, 2021, 343: 130069.
- [5] ABDULLA S, MATHEW T L, PULLITHADATHIL B. Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection[J]. *Sens Actuators B: Chem*, 2015, 221: 1523–1534.
- [6] MAOUT P L, WOJKIEWICZ J-L, REDON N, et al. Polyaniline nanocomposites based sensor array for breath ammonia analysis. Portable e-nose approach to non-invasive diagnosis of chronic kidney disease[J]. *Sens Actuators B: Chem*, 2018, 274: 616–626.
- [7] SIVAKUMAR N, GNANAKAN S R P, KARTHIKEYAN K, et al. Nanostructured MgFe_2O_4 as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Alloy Compd*, 2011, 509: 7038–7041.
- [8] JESEENTHARANI V, MARY GEORGE, JEYARAJ B, et al. Synthesis of metal ferrite (MFe_2O_4 , $\text{M}=\text{Co}$, Cu , Mg , Ni , Zn) nanoparticles as humidity sensor materials[J]. *J Exp Nanosci*, 2013, 8(3): 358–370.
- [9] 杨留方, 李星, 赵鹤云, 等. MgFe_2O_4 纳米复合氧化物的制备和气敏性能[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(12): 1491–1495.
YANG Liufang, LI Xing, ZHAO Heyun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2004, 32(12): 1491–1495.
- [10] NAGARAJAN V, THAYUMANAVAN A. MgFe_2O_4 thin films for detection of ethanol and acetone vapours[J]. *Surf Eng*, 2018, 34(9): 711–720.
- [11] HANKARE P P, JADHAV S D, SANKPAL U B, et al. Gas sensing properties of magnesium ferrite prepared by co-precipitation method[J]. *J Alloy Compd*, 2009, 488: 270–272.
- [12] 鲍思洁, 卜鑫, 白玉莹, 等. 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[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(10): 1–8.
BAO Sijie, BU Xin, BAI Yuying, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(10): 1–8.
- [13] 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 Energ Mater*, 2020, 3: 4755–4766.
- [14] SUN S B, WANG M W, CHANG X T, et al. $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanocomposites for highly sensitive acetone gas[J]. *Sens Actuators B: Chem*, 2020, 304: 127274–127285.
- [15] LIANG D, SONG P, LIU M, et al. 2D/2D SnO_2 nanosheets/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanocomposites for detection of triethylamine at low temperature[J]. *Ceram Int*, 2022, 48: 9059–9066.
- [16] SENGUPTA A, RAO B V B, SHARMA N, et al. Comparative evaluation of MAX, MXene, NanoMAX, and NanoMAX-derived-MXene for microwave absorption and Li ion battery anode applications[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(15): 8466–8476.
- [17] HE L F, GAO C P, YANG L, et al. Facile synthesis of $\text{MgGa}_2\text{O}_4/\text{graphene}$ composites for room temperature acetic acid gas sensing[J]. *Sens Actuators B: Chem*, 2020, 306: 127453.
- [18] 毛威, 高冀芸, 侯明, 等. 二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 官能团微波等离子体调控及其气敏性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(3): 519–527.
MAO Wei, GAO Jiyun, HOU Ming, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(3): 519–527.
- [19] YIN Y H, LIU W F, HUO N N, et al. Synthesis of vesicle-like $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{graphene}$ 3D network anode material with enhanced lithium storage performance[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 563–570.
- [20] CHENG R F, WANG Z H, CUI C, et al. One-step incorporation of nitrogen and vanadium between $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene interlayers enhances lithium ion storage capability[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 6012–6021.
- [21] BARATHIRAJA C, MANIKANDAN A, UDUMAN MOHIDEEN A M, et al. Magnetically recyclable spinel $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0\text{--}0.5$) nano-photocatalysts: Structural, morphological and opto-magnetic properties[J]. *J Supercond Nov Magn*, 2016, 29: 477–486.
- [22] 蒋和雁, 吴豪, 胡志德, 等. 温和条件下磁性 $\text{Pd-MgFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}(\text{O})$ 催化 4-氯苯酚高效加氢脱氯[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(3): 969–979.
JIANG Heyan, WU Hao, HU Zhide, et al. *Acta Math Sci (in Chinese)*, 2021, 41(3): 969–979.
- [23] 南岚, 连超群, 耿慧凯, 等. MXene@CS 复合絮凝剂的制备及其对刚果红去除的研究[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(12): 59–63.
NAN Lan, LIAN Chaoqun, GENG Huikai, et al. *Inorg Chem Ind (in Chinese)*, 2020, 52(12): 59–63.
- [24] WANG B J, MA S Y, PEI S T, et al. High specific surface area SnO_2 prepared by calcining Sn-MOFs and their formaldehyde-sensing characteristics[J]. *Sens Actuators B: Chem*, 2020, 321: 128560.
- [25] WANG S, LIU B H, DUAN Z H, et al. PANI nanofibers-supported Nb_2CT_x nanosheets-enabled selective NH_3 detection driven by TENG at room temperature[J]. *Sens Actuators B: Chem*, 2021, 327: 128923.
- [26] ZHANG Y G, JIANG Y D, DUAN Z H, et al. Highly sensitive and selective NO_2 sensor of alkalized V_2CT_x MXene driven by interlayer swelling[J]. *Sens Actuators B: Chem*, 2021, 344: 130150.
- [27] SIVASANKARAN B R, BALAJI M. Novel gallium oxide/reduced graphene oxide nanocomposite for ammonia gas sensing application[J]. *Mater Lett*, 2021, 288: 129386.
- [28] DUONG V T, NGUYEN C T, LUONG H B, et al. Ultralow-detection limit ammonia gas sensors at room temperature based on MWCNT/ WO_3 nanocomposite and effect of humidity[J]. *Solid State Sci*, 2021, 113: 106534.