

TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的制备及其室温氨气敏感行为

张彪¹, 益恒¹, 陈毕谣¹, 刘泓宇¹, 李学林^{1,2}, 朱建锋¹, 殷澍³, 施佩¹

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西科技大学文物保护科学与技术学院, 地下文物保护材料与技术教育部重点实验室, 西安 710021, 中国; 2. 西部宝德科技股份有限公司, 西安 710200, 中国; 3. 日本东北大学多元物质科学研究所, 仙台 980-8577, 日本)

摘 要: 以 MXene-Ti₃C₂ 和钛酸丁酯为原料, 通过水热法在不同水热温度下制备出 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、氮气吸附脱附、Raman 光谱等对制备出的 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料进行了结构和形貌表征。对 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料进行了室温氨气敏感性能研究。结果表明: 复合材料相较于纯相 TiO₂ 纳米颗粒和 Ti₃C₂ 具有更加优异的响应性, 150 °C 水热得到的复合材料(样品 TiO₂/Ti₃O₂-150), TiO₂ 颗粒负载较均匀且团聚现象较弱, 比表面积较高, 孔径较小, 相较于 180 °C 和 210 °C 的样品响应值更高; 当氨气浓度为 300 μL/L 时, 样品 TiO₂/Ti₃O₂-150 气敏响应值达到 34.77, 相比于纯相 TiO₂ 响应值提升了 7 倍以上, 响应时间也由 43 s 缩短到了 28 s, 恢复时间由 49 s 缩短为 37 s。此外, 该样品在 5 种气体中表现出对氨气极高的选择性, 且具有长期的响应稳定性。复合材料较纯相 TiO₂ 具有更优异的气敏性能: 一方面归因于 Ti₃C₂ 的负载提升了复合材料的电子传输速率; 另一方面两者复合产生的异质结界面势垒增大了气敏响应过程的电阻变化, 从而使得气敏响应更加灵敏。

关键词: 二氧化钛; 碳化钛; 水热法; 气体传感器

中图分类号: TB332; TP212 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2718-10

网络出版时间: 2025-08-29



氨气是一种有毒有害气体, 对环境及人类健康都有着重大的威胁。在农业领域, 活性氮(包括氨气和氮氧化物)的释放失控会严重影响当地生态平衡。并且氨气对于人体皮肤、眼睛和呼吸道有着很强的刺激作用, 易诱发由氨气的细颗粒物引起的肺部疾病。氨气还是肝肾功能紊乱的生物性标志物, 因此, 快速、准确地识别氨气并检测出其浓度对于人体健康监测和生态环境治理具有重要意义^[1-4]。

在目前众多气体传感器中, 基于金属氧化物型的半导体气体传感器^[5-7]得到了广泛的应用。常见的金属氧化物敏感材料包括 TiO₂、CuO、ZnO 等^[8-10]。其中, 二氧化钛(TiO₂)由于具有稳定性好、环境耐受性强、无污染、接触反应性质突出等优点^[11]而被广泛应用于气体传感器领域。Moradian 等^[12]制备了二氧化钛/聚苯胺复合材料, 对体积分数为 4 mL/L 的液化石油气响应值和响应时间分别为 43.2% 和 76 s/95 s。张晓星等^[13]制备了二氧化钛纳米管并测试

了其在 200 °C 对体积分数为 100 μL/L 的 SO₂F₂ 气体的响应为 8.37%。在长期的研究过程之中逐渐发现 TiO₂ 存在响应/恢复时间长和工作温度偏高等缺点, 对于上述问题, 研究人员通过掺杂、复合、贵金属修饰、微观形貌改性等多种方法^[14-16]进行改善。

碳化钛(Ti₃C₂)是一种新型二维材料, Ti₃C₂ 材料拥有丰富的活性反应位点^[17]和良好的电子迁移速率^[18-19], 使得它在气体传感领域具有较大潜力。Lee 等^[20]制备并测试了室温下 Ti₃C₂ 的气敏性能, 室温下对 100 μL/L 浓度的氨气具有 21% 响应。刘志华等^[21]制备了 Ti₃C₂T_x 纳米片气敏材料, 在室温下对 150 μL/L 浓度的氨气响应值为 1.05%, 响应恢复时间为 249 s/53 s。Kim 等^[22]制备了少层 2D-Ti₃C₂ 材料, 在室温下对 100 μL/L 浓度的氨气响应值为 0.8%, 室温下与石墨烯等二维材料相比具有更低的信噪比。越来越多的研究使 Ti₃C₂ 成为室温气敏传感领域新的宠儿, 但由于其灵敏度较低及易氧化的缺陷限制了它的大规模应用。

收稿日期: 2025-01-10。 修订日期: 2025-02-14。

基金项目: 国家自然科学基金(52102108, 52102026); 中国博士后科学基金面上资助项目(2021M691997); 陕西省外国专家服务计划项目(2024WZ-YBXM-17)。

第一作者: 张彪(1990—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 施佩(1990—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2025-01-10. Revised date: 2025-02-14.

First author: ZHANG Biao (1990—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhangbiao@sust.edu.cn

Correspondent author: SHI Pei (1990—), female, Ph.D., associate Professor.

E-mail: shipei7121@163.com

基于上述原因, 本工作利用 HF 选择性刻蚀 Ti_3AlC_2 获得二维层状 Ti_3C_2 , 并以 Ti_3C_2 为支撑体, 钛酸丁酯为外加钛源, 通过一步水热法在不同水热温度下制备出 TiO_2 为主体, Ti_3C_2 改性的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。一方面 Ti_3C_2 负载减少了 TiO_2 的团聚, 提高了复合材料的比表面积; 另一方面 TiO_2 的包覆减少了 Ti_3C_2 的氧化, 且它们之间的异质结接触界面和 Ti_3C_2 良好的电子传导性能提高了材料电子传输速率, 为提升材料的气敏性能打下基础。

1 实验

1.1 原材料与试剂

钛铝碳(Ti_3AlC_2 , 纯度 98%, 400 目)购于福斯曼科技(北京)有限公司。氢氟酸(HF, 40 vol%)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、钛酸丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, 纯度 98%)均购于国药集团化学试剂有限公司。去离子水为实验室自制。

1.2 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的制备

1.2.1 Ti_3C_2 的制备 将 40 mL HF 溶液与 2 g

的 Ti_3AlC_2 在聚四氟乙烯烧杯中混合, 200 r/min 下磁力搅拌 24 h, 随后进行离心分离, 水洗直至 $\text{pH} \geq 6$, 而后加入无水乙醇离心 3 次, 倒出上清液, 在 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 成功制备出 Ti_3C_2 。

1.2.2 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的制备 称取 0.168 g 的 Ti_3C_2 溶于 30 mL 去离子水中, 进行超声处理至溶液稳定均匀无沉淀。随后量取 3.06 g 钛酸丁酯溶于盛有无水乙醇的烧杯中, 以防止其水解, 再进行超声处理, 缓慢加入 Ti_3C_2 溶液中。室温下搅拌 3 h, 再在 150、180 °C 和 210 °C 水热反应 12 h。反应结束后离心分离, 60 °C 真空干燥 24 h。最后研磨得到 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。同时 Ti_3C_2 和在各温度条件下利用钛酸丁酯制备的纯相 TiO_2 作为对照组, 不同温度条件下的复合材料样品分别标记为样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150、样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -180 和样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -210, 纯相 TiO_2 样品分别标记为样品 TiO_2 -150、样品 TiO_2 -180 和样品 TiO_2 -210。 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的制备过程如图 1 所示。

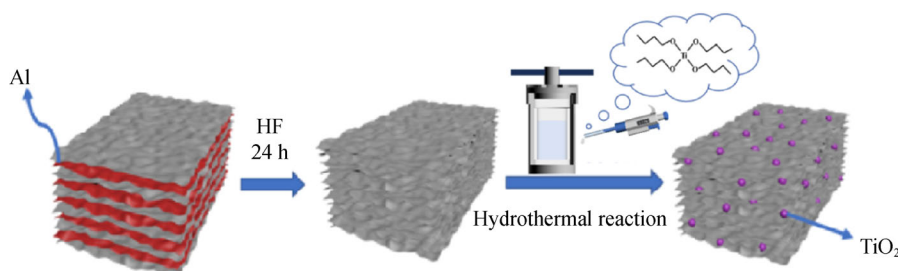


图 1 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料制备过程示意图

Fig. 1 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites preparation process diagram

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征 用 D/max-2200 型 X 射线粉末衍射仪分析样品物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜分析样品表面形貌, 加速电压为 5 kV。用 G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜分析样品在高分辨状态下的形貌变化。用 ASAP2460 型比表面积及孔隙度分析仪检测样品比表面积及孔径分布。用 Renishaw-inVia 型激光共聚焦 Raman 光谱仪分析样品结构, 扫描范围 $100\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 气敏性能测试 取少量样品粉体与乙醇混合, 在研钵之中充分研磨后搅拌形成均匀的浆液。将浆液均匀涂覆在陶瓷管外壁, 涂覆后在 60 °C 干燥以去除乙醇, 制成气敏元件。再将气敏元件焊接在六角底座上, 组装成可进行电阻变化及气敏性能测试的气体传感器。

n 型半导体在还原型气体中的阻值往往小于空气之中的阻值, 因此用样品在空气中的阻值 R_a 与暴露在氨气中的阻值 R_g 的比值来定义样品的气体响应值, 即式(1):

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

式中: S 为气体响应值; R_a 为样品在空气中的阻值, $\text{M}\Omega$; R_g 为样品在目标气体中的阻值, $\text{M}\Omega$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 2 为不同温度条件下水热制备 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料、 Ti_3C_2 和样品 TiO_2 -150 的 XRD 谱。由图 2 可见, 在 2θ 为 9.08° 、 18.51° 、 27.90° 、 60.80° 时出现的衍射峰分别对应 Ti_3C_2 的(002)、(006)、(008)和(110)晶面, 反映了 Ti_3C_2 的二维层状结构特征, 这与文献报道结果一致^[23]。所制备样品 TiO_2 -150 的

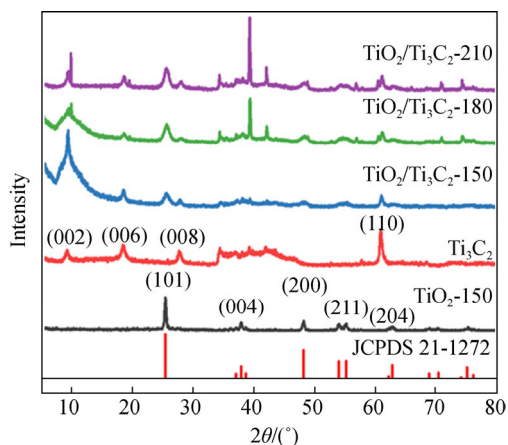


图2 Ti_3C_2 、 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of Ti_3C_2 , TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites

XRD 谱与 TiO_2 的 PDF 卡片(JCPDS 21-1272)吻合, 在 2θ 位于 25.28° 、 37.80° 、 48.05° 、 53.89° 和 55.06° 处的衍射峰分别对应锐钛矿型 TiO_2 的(101)、(004)、(200)、(211)和(204)晶面。 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 XRD 谱中既有 Ti_3C_2 的特征峰, 又有 TiO_2 的衍射峰, 表明成功制备出了 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。 180°C 及 210°C 制备的复合材料 2θ 为 40° 左右处出现的衍射强峰是由于 Ti_3C_2 样品中含有未刻蚀完的 Ti_3AlC_2 , 导致(004)等峰异常保留, 除去 Ti_3AlC_2 的强峰后, 2θ 为 $35^\circ\sim 45^\circ$ 处出现的衍射峰代表 TiC 等副产物, 这

是由于腐蚀后的产物继续与溶液之中的 HF 反应, 导致 Ti_3C_2 材料之中部分的 Ti 原子与 C 原子之间的结合被破坏, 产生少量的 TiC , 并与溶液之中游离的— O 和— F 官能团相结合, 以此来保持自身的稳态, 而随着水热温度上升, 高温使 Ti_3C_2 被氧化, 结构产生变化, 生成 TiO_2 和更多的 TiC , 其中间的衍射峰越来越强, 而代表 Ti_3C_2 (110)等的特征峰, 一方面受高温的影响结构产生变化; 另一方面被生成的 TiO_2 和 TiC 所掩盖, 因此, 峰强越来越弱。

图3为 Ti_3C_2 、 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的扫描电子显微镜(SEM)照片。由图3a可见, 结构中 Al 原子层被选择性刻蚀, 层与层之间间隔均匀, 表面光滑, 没有出现与空气接触而氧化产生的 TiO_2 颗粒, 呈现整齐的风琴状结构, 为 TiO_2 纳米颗粒的负载提供支撑作用。由图3b可以看出, 水热反应之后, Ti_3C_2 的层状结构依然保留, 同时在层与层之间和边缘处可以观察到许多粒径约 50 nm 的不规则的纳米颗粒, 这些夹层纳米颗粒的存在有效地防止了 Ti_3C_2 片层的堆积。与相同温度制备的纯相 TiO_2 相比, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料中 TiO_2 颗粒尺寸减小, 团聚现象也明显改善, 表明 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料具有更大的比表面积。由图3c、图3d可见, 随着水热温度的升高, Ti_3C_2 表面上的 TiO_2 颗粒明显增加, 但颗粒团聚现象严重。

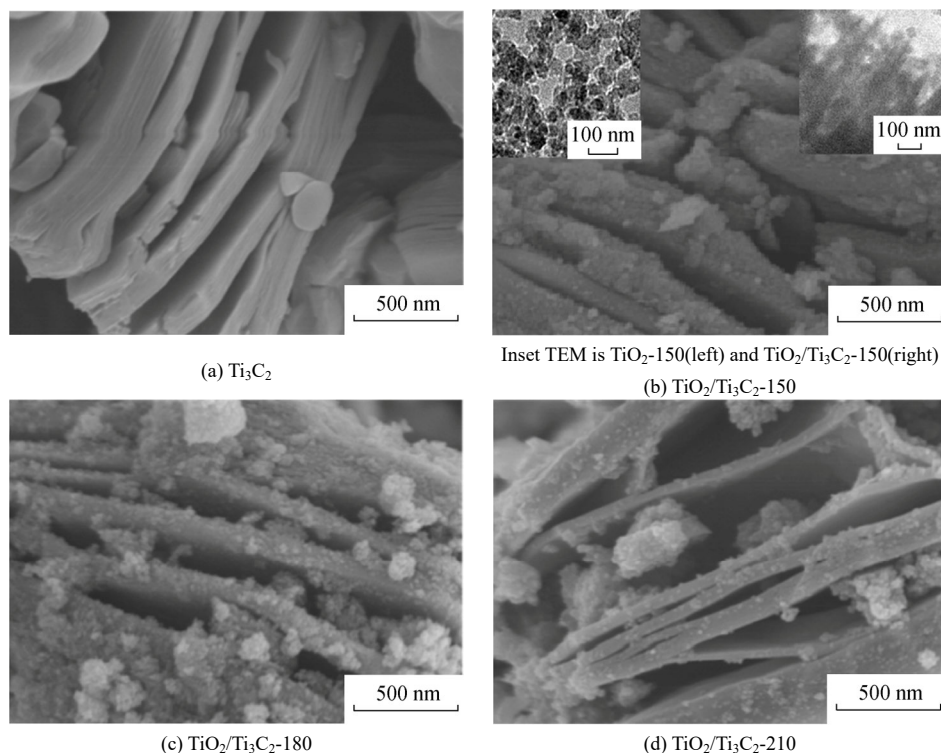


图3 Ti_3C_2 与不同水热温度下 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of Ti_3C_2 and $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites obtained under different hydrothermal temperatures

Ti_3C_2 表面及负载的 TiO_2 颗粒可以为接触到的气体分子提供更多的活性位点, 从而提高材料的气敏响应性能。

图 4 为纯相 TiO_2 、 Ti_3C_2 与不同水热温度下得到 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布。由图 4 可见, Ti_3C_2 表现出典型的 III 型等温线, TiO_2 及 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料表现出典型的

IV 型等温线, 使用 BET 方程计算试样的比表面积, 则 TiO_2 、 Ti_3C_2 及不同温度下的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的比表面积分别为 49.81、4.53、123.38、99.40 m^2/g 和 62.12 m^2/g 。采用 BJH 模型来计算样品的孔体积和孔径分布, 通过比表面积与孔径分布数据分析可知, 在水热复合后 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料较纯相 TiO_2 和 Ti_3C_2 材料比表面积显著增加, 这主要归因于 Ti_3C_2

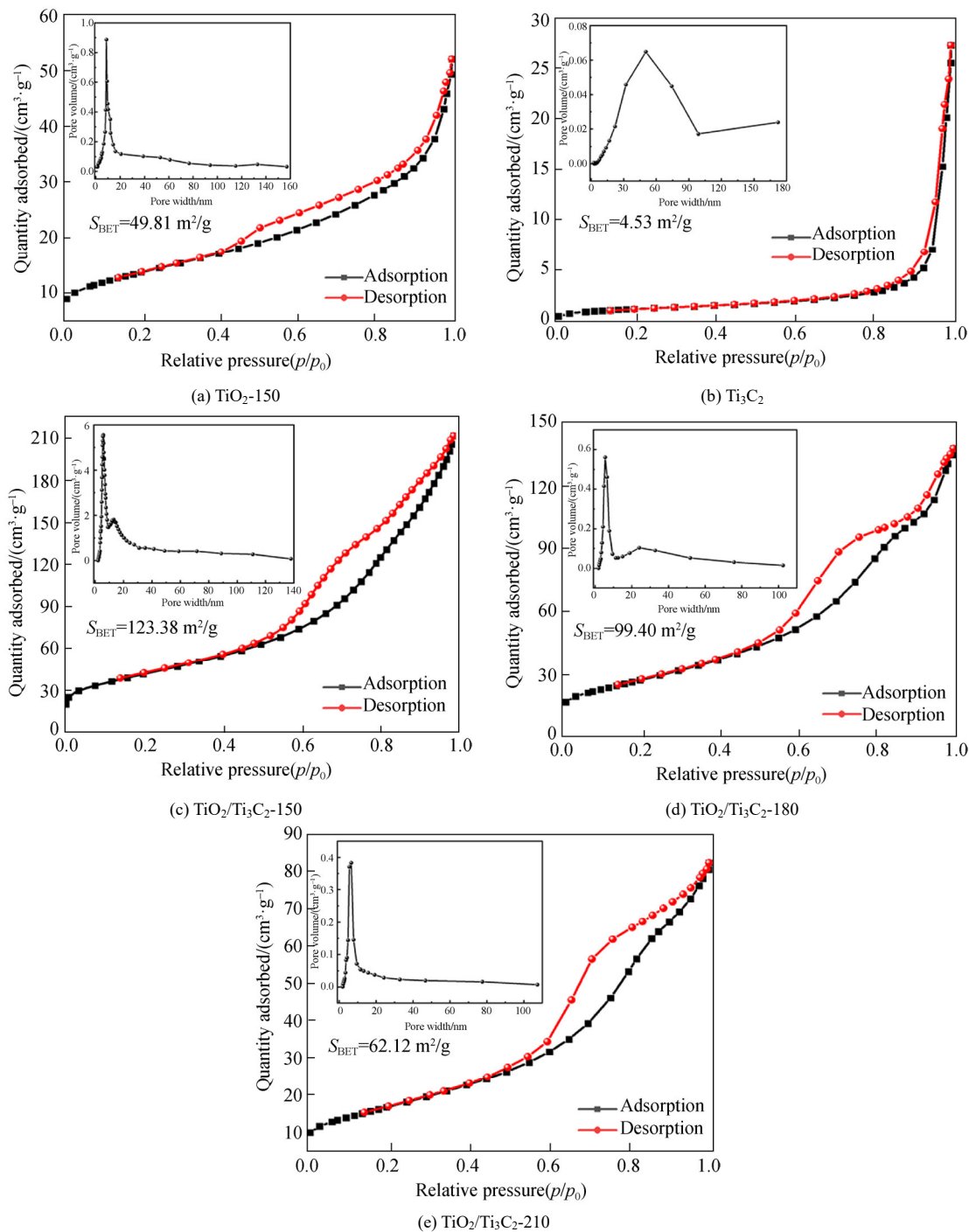


图 4 纯相 TiO_2 、 Ti_3C_2 与不同水热温度下得到 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of pure TiO_2 , Ti_3C_2 and $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites obtained under different hydrothermal temperatures

的复合后, TiO_2 纳米粒子在 Ti_3C_2 表面及层间的均匀负载, TiO_2 纳米粒子团聚显著减轻。但随着水热温度的逐渐升高, 比表面积却逐渐减小, 主要是由于水热反应温度偏高, TiO_2 增多又致使其团聚加重, 材料比表面积减小。大的比表面积可以为气体提供更多的吸附位点, 有利于材料气敏性能的提升。

$\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料还表现出 H4 型的吸附回滞环, 这是典型的微孔结构特征。当相对压力在 0.4~1.0 时, 曲线出现明显的滞后现象, 说明外加 TiO_2 与反应温度的影响导致其孔隙结构的变化。同时 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的孔径主要集中在 0~10 nm, 属于介孔/微孔结构, 而孔径是气敏响应中影响气体分子吸附脱附行为的重要因素之一, 它决定了材料气敏响应性能的高低。由图 4 还可以看出, 样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 的比表面积大于其他材料, 平均孔径尺寸和数量也优于其他材料, 表现出较好的气敏响应潜力。

图 5 为 Ti_3C_2 及不同水热温度下所得 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 Raman 光谱。由图 5 可见, 144、198、398、513 cm^{-1} 和 640 cm^{-1} 处的振动峰分别对应锐钛矿型 TiO_2 的 $E_{g(1)}$ 、 $E_{g(3)}$ 、 B_{1g} 、 A_{1g} 和 $E_{g(2)}$ 振动模式。这表明钛酸丁酯在水热过程中生成了锐钛矿型 TiO_2 , 同时随着温度的升高振动峰逐渐增强。样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150、样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -180 和样品 Ti_3C_2 在 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处 2 个宽的振动峰分别对应碳原子的 D 峰和 G 峰。当水热温度升高到 210 $^{\circ}\text{C}$ 时, D 峰和 G 峰几乎消失, 一方面是由于 Ti_3C_2 表面及层间被负载的 TiO_2 纳米颗粒所填充; 另一方面是 210 $^{\circ}\text{C}$ 高温条件下 Ti_3C_2 表面容易部分氧化生成 TiO_2 颗粒, Ti_3C_2 被包覆在内部, 使得碳原子信号急剧减弱^[24]。

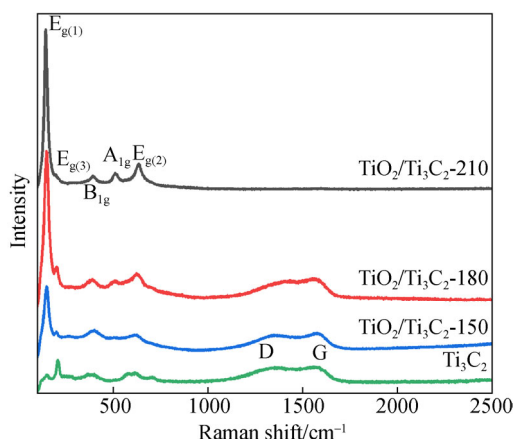


图 5 Ti_3C_2 及不同水热温度下所得 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectra of Ti_3C_2 and $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites obtained under different hydrothermal temperatures

2.2 气敏性能分析

图 6 为气敏材料在 100 $\mu\text{L/L}$ 氨气中的响应曲线。由图 6 可见, 在接触氨气 60 s 后重新暴露到空气气氛中, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料可以快速恢复到初始状态, 而纯相 TiO_2 却难以恢复到气体通入前的初始状态。同时, 随着水热温度的上升, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料和纯相 TiO_2 的响应值均有所降低, 样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 的响应值要明显优于其他材料。

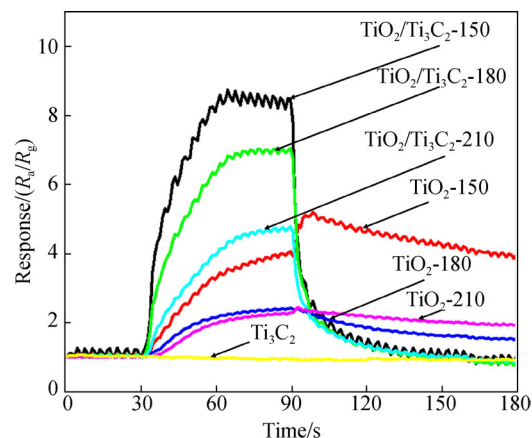


图 6 气敏材料在 100 $\mu\text{L/L}$ 氨气中的响应曲线

Fig. 6 Response curve of gas sensing materials in 100 $\mu\text{L/L}$ ammonia

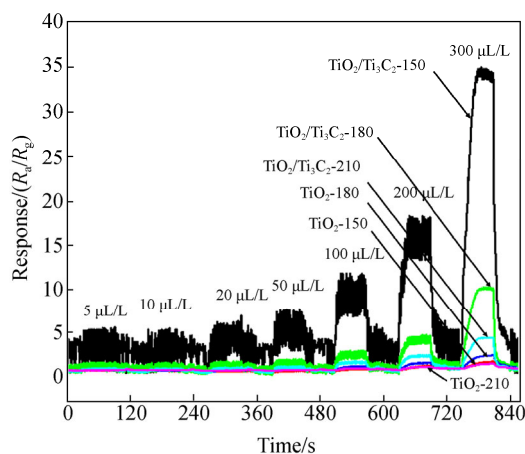
图 7 为气敏材料对不同浓度氨气的室温响应行为。由图 7a 可见, 常温下 2 种材料对氨气的响应值均随氨气浓度的增大而增大。纯相 TiO_2 对于 5 $\mu\text{L/L}$ 、10 $\mu\text{L/L}$ 及 20 $\mu\text{L/L}$ 浓度条件下氨气的响应特征不明显, 氨气浓度达到 50 $\mu\text{L/L}$ 及以上时, 气体响应值逐渐提升, 但提升幅度不大, 响应值不高。而 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料在氨气浓度为 5 $\mu\text{L/L}$ 时就表现出一定的响应, 当浓度提升到 50 $\mu\text{L/L}$ 后, 复合材料的响应值有了很大提升, 特别是在氨气浓度达到 300 $\mu\text{L/L}$ 时, 样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 的响应值达到 34.77, 明显优于其他水热温度下制备出的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。由此可知, 虽然复合材料和纯相 TiO_2 的响应值均随氨气浓度的增加而增加, 但 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料响应值增大的幅度更明显。因此, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料对氨气的响应行为更具优势。复合材料气敏性能提升的原因是由于 Ti_3C_2 的层状结构与其表面和层间负载的 TiO_2 纳米颗粒, 为气体分子吸附提供了大的接触面积与丰富的活性位点。

由图 7b 可见, 对样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 在不同氨气浓度下的响应值进行线性拟合, 两者拟合关系可

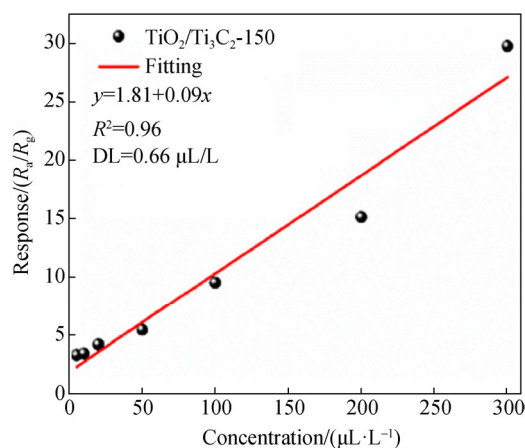
表示为:

$$y=1.81+0.09x(R^2=0.96) \quad (2)$$

式中: R^2 为拟合度, 其数值接近 1.0, 表明两者具有高度的线性相关关系。检测限(DL)是敏感材料响应值为 1 时所对应的气体浓度, 即理论极限最低响应气体浓度, 但是在实际应用过程中需要考虑到机械噪声而导致的偏差。根据电磁性噪声定义, 当信噪比为 3 时, 响应信号有效, 噪声($\text{rms}_{\text{noise}}$)由 $(S^2/N)^{1/2}$ 方根偏差表示^[25], 其中: S 为 0~30 s 气体响应的标准偏差; N 为采集数据点数。敏感材料 DL 可由 $3(\text{rms}_{\text{noise}}/\text{slope})$ 得到。因此, 样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 的理论气体 DL 为 $0.66 \mu\text{L/L}$ 。其对低浓度条件下氨气的室温检测具有一定的应用价值。



(a) Response curves for different concentrations of ammonia



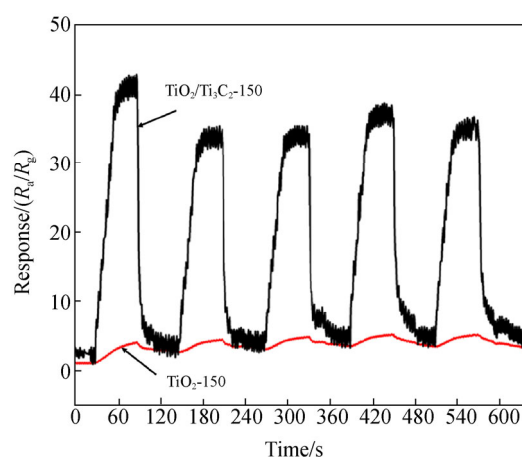
(b) Linear fit chart

图 7 气敏材料对不同浓度氨气的室温响应行为

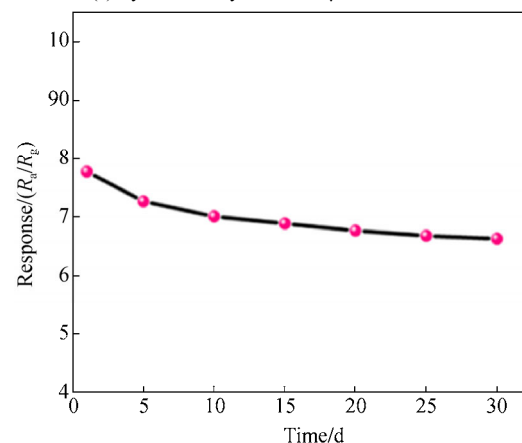
Fig. 7 Response behavior of gas sensing materials to different concentrations of ammonia at room temperature

图 8 为气敏材料对氨气室温响应的稳定性曲线。由图 8a 可见, 氨气通入后, 样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 和样品 TiO_2 -150 均能作出快速响应, 并在重新暴露

在空气环境后能够迅速回到初始状态。经过 5 次循环后材料的响应恢复曲线基本稳定, 无明显波动。样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 在连续的测试中表现出更优异的响应特性。由图 8b 可以看出, 样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 对 $100 \mu\text{L/L}$ 氨气的响应值在一个月后仅下降 14.1%, 说明该敏感材料的长期稳定性较好, 这是因为具有较高稳定性的 TiO_2 与 Ti_3C_2 之间的协同作用所导致的^[26]。



(a) Cyclic stability under $300 \mu\text{L/L}$ ammonia



(b) Long-term stability under $100 \mu\text{L/L}$ ammonia

图 8 气敏材料对氨气室温响应的稳定性曲线

Fig. 8 Stability curve of gas sensing material in response to ammonia at room temperature

敏感材料的响应/恢复时间一般定义为到达或恢复到稳定值 90% 的时间。图 9 为样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 和样品 TiO_2 -150 在 $100 \mu\text{L/L}$ 氨气下的响应/恢复时间。由图 9 可以看出, 通入 $100 \mu\text{L/L}$ 氨气后, 2 种材料都迅速作出响应, 待响应值趋于稳定后, 将测试环境恢复到空气, 响应值逐渐下降并趋于稳定。经计算可以得到, 样品 TiO_2 -150 在室温下对 $100 \mu\text{L/L}$ 氨气的响应时间为 43 s, 恢复时间为 49 s, 且很难恢复到初始响应值,

而样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 复合材料的响应时间为 28 s, 恢复时间为 37 s, 相较纯相 TiO_2 , 其响应/恢复时间都得到了明显改善, 并且能够快速恢复到初始响应值。

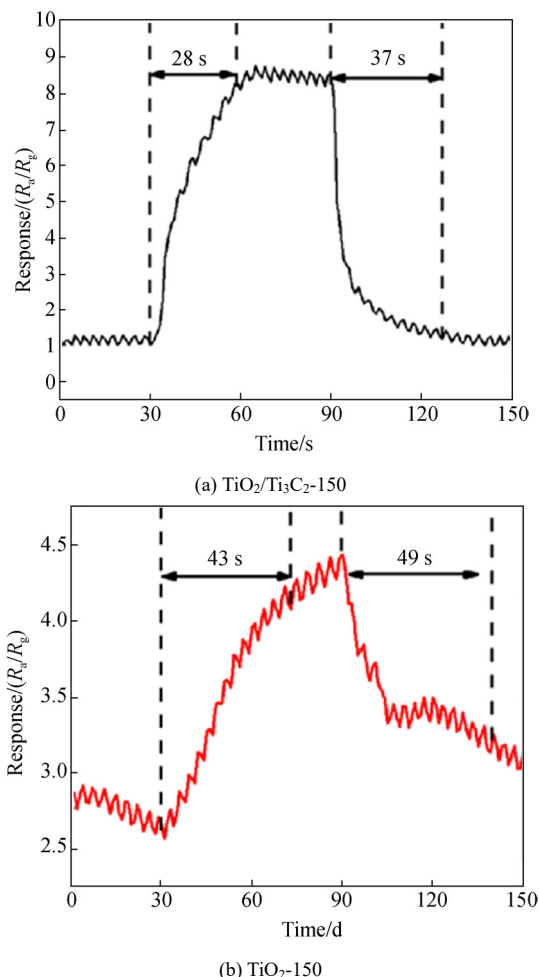


图9 样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 和样品 TiO_2 -150 在 100 μL/L 氨气下的响应/恢复时间

Fig. 9 Response and recovery time of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 and TiO_2 -150 under 100 μL/L ammonia

选择性是指气敏材料对于某些气体的优先选择行为, 对于目标气体是否拥有选择性也是衡量材料气敏性能的重要指标。图 10 为室温条件下样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 对 100 μL/L 氨气(NH_3)、甲苯(GH_8)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、丙酮(CH_3COCH_3)、异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)和甲醛(CH_3O)的响应值。由图 10 可以看出, 样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 对于氨气的响应值明显高于其他气体, 为 8.97。而在相同测试条件下, 对于甲苯、乙醇、丙酮、异丙醇和甲醛等气体的响应值较低, 分别为 1.42、1.02、1.03、1.01、1.17。可知在 150 °C 水热条件下制备的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料对于氨气室温检测具有很好的选择性。

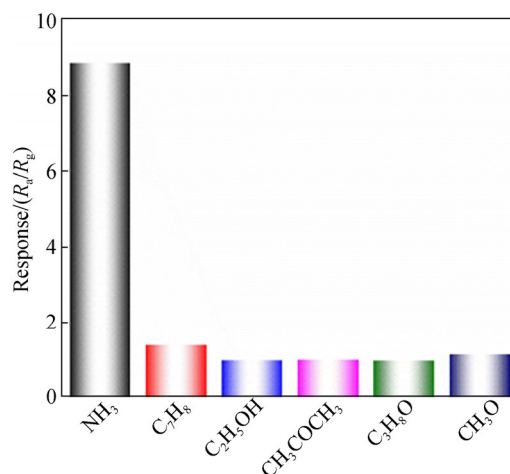


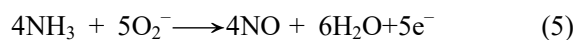
图10 样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 对 100 μL/L 不同气体的响应值
Fig. 10 The response value of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 to different gases of 100 μL/L

2.3 气敏机理

在 Ti_3C_2 材料表面负载 TiO_2 纳米颗粒后得到的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料具有更加优异的氨气敏感性能。样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 的初始电阻约为 16.78 MΩ, 而样品 TiO_2 -150 的初始电阻约为 1884.76 MΩ, 远大于 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料, 说明 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的电荷传输行为主要取决于 Ti_3C_2 。当 Ti_3C_2 与 n 型半导体 TiO_2 复合后, 因为 Ti_3C_2 自身优异的金属属性与较高的功函数, TiO_2 导带上的电子会向 Ti_3C_2 上迁移, 从而在界面处形成肖特基势垒(见图 11a)。当 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料接触空气后, 材料表面按照式(3)和式(4)发生反应。表面吸附的 O_2 分子 [$\text{O}_2(\text{ads})$] 可以捕获来自氧化物半导体上的电子形成 O_2^- (工作温度低于 100 °C), 导致 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料表面空穴浓度增加, 电子浓度下降, 电子耗尽层宽度增大, 电阻升高, 其肖特基势垒增大^[27–29](见图 11b)。当工作温度超过 100 °C 后, 形成 O^- 与 O^{2-} ^[30–31]。而 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料在室温状态下就表现出优异的氨气复合特性, 表明其主要以 O_2^- 为主。

当 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料暴露在氨气中时, 电荷转移过程按照式(5)进行。氨气与 O_2^- 进一步反应释放电子, 表面电子浓度增多, 空穴浓度减小, 电子耗尽层宽度减小, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的电阻降低, 肖特基势垒恢复到初始状态(见图 11c)。由于肖特基势垒的存在, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料相比于纯相 TiO_2 拥有更高的响应, 并且负载在 Ti_3C_2 上的 TiO_2 纳米颗粒可以促进氨气分子的吸附, 从而增加 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料在氨气/空气气氛下的电阻变化, 提高传感器的响应。同时, 界面势垒的高低还与电子耗尽层的宽度有关, 在泊松

方程近似的前提下, 界面势垒可表示为式(6)^[32-33]。因此, 电子耗尽层与肖特基势垒的调控应该是 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料对氨气响应性增强的主要原因。



$$V_B = qn_d W^2 / 2\varepsilon \quad (6)$$

式中: V_B 为界面势垒; q 为电子电量; n_d 为 n 型半导体施主载流子密度; W 为耗尽层宽度; ε 为半导体介电常数。

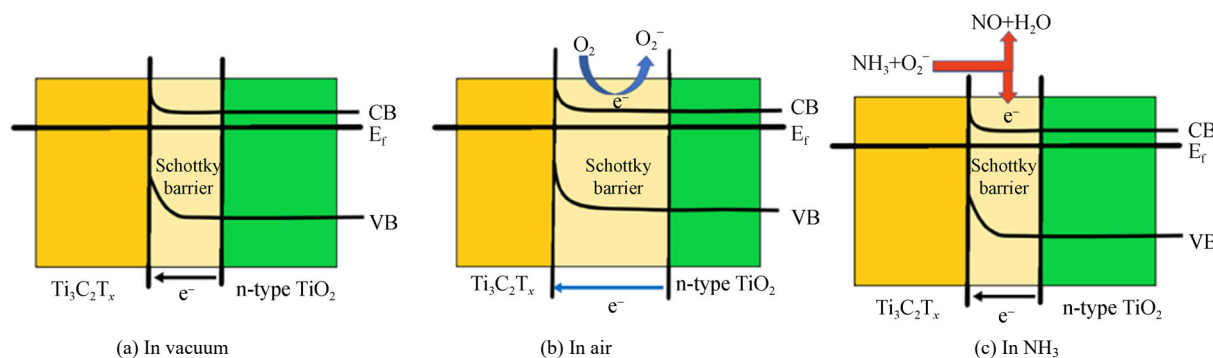


图 11 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的氨气敏感机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of ammonia sensing mechanism of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites

3 结论

1) 通过水热法在 Ti_3C_2 表面及层间成功负载锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒, 水热温度为 150°C 时, TiO_2 颗粒负载较均匀且团聚现象较弱, 比表面积较高, 孔径较小, 为氨气分子的吸附和扩散提供了丰富的活性位点。

2) 利用水热法制备出的样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-150}$ 复合材料, 相较于纯相 TiO_2 纳米颗粒和 Ti_3C_2 在室温下均表现出良好的氨气响应特性, 在 $300\ \mu\text{L/L}$ 氨气浓度下, 复合材料气敏响应值高达 34.77, 远高于纯相 TiO_2 响应值, 浓度检测限低至 $0.66\ \mu\text{L/L}$, 同时响应值与氨气浓度之间表现出高度的线性相关关系。

3) 与纯相 TiO_2 相比, 样品 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-150}$ 的响应时间由 43 s 缩短到了 28 s, 恢复时间由 49 s 缩短为 37 s, 表现出快速的响应恢复速率, 对于氨气的选择性也高于其他种类气体, 具有长期的响应稳定性。在常温气敏应用领域有着巨大的潜力。

参考文献:

- [1] 储向峰, 白玉莹, 章寅, 等. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-Mg Fe}_2\text{O}_4$ 复合材料的制备及氨气气敏性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(4): 1034-1041.
CHU Xiangfeng, BAI Yuying, ZHANG Yin, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(4): 1034-1041.
- [2] KOH H J, KIM S J, MALESKI K, et al. Enhanced selectivity of MXene gas sensors through metal ion intercalation: *in situ* X-ray diffraction study[J]. ACS Sens, 2019, 4(5): 1365-1372.
- [3] 郑雅伟, 李文婷, 周传刚. CuO/MXene 的制备及 NO_2 的气敏性能[J]. 传感器与微系统, 2024, 43(9): 87-90.

ZHENG Yawei, LI Wenting, ZHOU Chuangang. Transducer Microsyst Technol, 2024, 43(9): 87-90.

- [4] WANG F, YANG C H, DUAN C Y, et al. An organ-like titanium carbide material (MXene) with multilayer structure encapsulating hemoglobin for a mediator-free biosensor[J]. J Electrochem Soc, 2015, 162(1): B16-B21.
- [5] LI S Q, LIU A, YANG Z J, et al. Design and preparation of the WO_3 hollow spheres@PANI conducting films for room temperature flexible NH_3 sensing device[J]. Sens Actuat B Chem, 2019, 289: 252-259.
- [6] LI Z J, LIN Z J, WANG N N, et al. High precision NH_3 sensing using network nano-sheet Co_3O_4 arrays based sensor at room temperature[J]. Sens Actuat B Chem, 2016, 235: 222-231.
- [7] MENG W W, DAI L, ZHU J, et al. A novel mixed potential NH_3 sensor based on TiO_2/WO_3 core-shell composite sensing electrode[J]. Electrochim Acta, 2016, 193: 302-310.
- [8] 王伟恒, 王云帆, 夏滔, 等. 花状 SnO_2 与多层 Ti_3C_2 MXene 材料的制备及室温 NO_2 气敏传感性能[J]. 微纳电子技术, 2024, 61(11): 53-61.
WANG Weiheng, WANG Yunfan, XIA Tao, et al. Micronanoelectronic Technol, 2024, 61(11): 53-61.
- [9] TSHABALALA Z P, SHINGANGE K, CUMMINGS F R, et al. Ultra-sensitive and selective NH_3 room temperature gas sensing induced by manganese-doped titanium dioxide nanoparticles[J]. J Colloid Interface Sci, 2017, 504: 371-386.
- [10] ALEV O, ERDEM S, ZAFER ZIYA Ö. Improved gas sensing performance of p-copper oxide thin film/n- TiO_2 nanotubes heterostructure[J]. J Alloys Compd, 2018, 749: 221-228.
- [11] EADI S B, DUONG T T, KIM S. TiO_2 coated ZnO nanorods growth using NCD process and their gas sensing properties[J]. Superlattices Microstruct, 2018, 120: 250-256.
- [12] MORADIAN M, NASIRIAN S. Structural and room temperature gas sensing properties of polyaniline/titania nanocomposite[J]. Org Electron, 2018, 62: 290-297.
- [13] 张晓星, 吴法清, 铁静, 等. 二氧化钛纳米管气体传感器检测 SF_6 的气体分解组分 SO_2F_2 的气敏特性[J]. 高电压技术, 2014, 40(11): 2725-2730.

- 3396–3402.
ZHANG Xiaoxing, WU Faqing, TIE Jing, et al. High Volt Eng, 2014, 40(11): 3396–3402.
- [14] TIAN Yun, ZHANG Xiaohua, FENG Qing, et al. J Chongqing Norm Univ:Nat Sci, 2017, 34(6): 93–101.
- [15] TANG H, PRASAD K, SANJINÉS R, et al. TiO₂ anatase thin films as gas sensors[J]. Sens Actuat B Chem, 1995, 26(1/3): 71–75.
- [16] MILLER D R, AKBAR S A, MORRIS P A. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review[J]. Sens Actuat B Chem, 2014, 204: 250–272.
- [17] ZHAO T, QIU P P, FAN Y C, et al. Hierarchical branched mesoporous TiO₂–SnO₂ nanocomposites with well-defined n-n heterojunctions for highly efficient ethanol sensing[J]. Adv Sci, 2019, 6(24): 1902008.
- [18] DEY A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review[J]. Mater Sci Eng B, 2018, 229: 206–217.
- [19] LEI J C, ZHANG X, ZHOU Z. Recent advances in MXene: Preparation, properties, and applications[J]. Front Phys, 2015, 10(3): 276–286.
- [20] 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.
- [21] 刘志华, 刘碌琛, 韩丹. 二维材料 Ti₃C₂T_xMXene 对氨气的气敏性能[J]. 微纳电子技术, 2023, 60(1): 70–77.
LIU Zhihua, LIU Lulu, HAN Dan. Micronanoelectronic Technol, 2023, 60(1): 70–77.
- [22] KIM S J, KOH 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.
- [23] 顾家玉, 潘云芳, 孙璇. 基于纳米 TiO₂ 气敏性传感器的研究进展[J]. 印染, 2024, 50(11): 76–79.
GU Jiayu, PAN Yunfang, SUN Xuan. China Dye Finish, 2024, 50(11): 76–79.
- [24] TAI H L, DUAN Z H, HE Z Z, et al. Enhanced ammonia response of Ti₃C₂T_x nanosheets supported by TiO₂ nanoparticles at room temperature[J]. Sens Actuat B Chem, 2019, 298: 126874.
- [25] JIANG Y F, WU H Y, GUO X F, et al. Preparation and gas sensing properties of graphene/SnO₂ by solvothermal method[J]. Chin J Inorg Chem, 2019, 35(7): 1163–1168.
- [26] GAO Y P, WANG L B, ZHOU A G, et al. Hydrothermal synthesis of TiO₂/Ti₃C₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity[J]. Mater Lett, 2015, 150: 62–64.
- [27] KIM H J, LEE J H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview[J]. Sens Actuat B Chem, 2014, 192: 607–627.
- [28] NISHIKAWA M, MITANI Y, NOSAKA Y. Photocatalytic reaction mechanism of Fe(III)-grafted TiO₂ studied by means of ESR spectroscopy and chemiluminescence photometry[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(28): 14900–14907.
- [29] 曾艳, 花中秋, 田学民, 等. Ru 负载 WO₃ 纳米颗粒对 NH₃ 的气敏特性[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 70–77.
ZENG Yan, HUA Zhongqiu, TIAN Xuemin, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 70–77.
- [30] KONG J, FRANKLIN N R, ZHOU C, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors[J]. Science, 2000, 287(5453): 622–625.
- [31] LI T, LI L H, SUN H W, et al. Porous ionic membrane based flexible humidity sensor and its multifunctional applications[J]. Adv Sci, 2017, 4(5): 1600404.
- [32] ZHENG X K, FAN H Q, WANG H, et al. ZnO–SnO₂ nano-heterostructures with high-energy facets for high selective and sensitive chlorine gas sensor[J]. Ceram Int, 2020, 46(17): 27499–27507.
- [33] ZHANG S D, YANG M J, LIANG K Y, et al. An acetone gas sensor based on nanosized Pt-loaded Fe₂O₃ nanocubes[J]. Sens Actuat B Chem, 2019, 290: 59–67.

Preparation and Ammonia Sensing Behavior of TiO₂/Ti₃C₂ Composites at Room Temperature

ZHANG Biao¹, YI Heng¹, CHEN Biyao¹, LIU Hongyu¹, LI Xuelin^{1,2}, ZHU Jianfeng¹, YIN Shu³, SHI Pei¹

(1. School of Material Science and Engineering, School of Conservation Science and Technology for Cultural Heritage, Key Laboratory of Underground Cultural Relics Conservation Materials and Technology, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Western Baode Technology Co., Ltd, Xi'an 710200, China;
3. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

Extended Abstract

Introduction Ammonia is a toxic and harmful gas that affects the environment and human health. It is thus of great significance to identify and detect ammonia and its concentration rapidly and accurately for human health monitoring and ecological environment management. TiO₂ is widely used in the field of gas sensors due to its advantages of good stability, environmental tolerance, non-pollution, and outstanding contact reaction properties. However, it is gradually found that it has the disadvantages of long response/recovery time and low response value. MXene has a great potential in the field of gas sensing because of its large specific surface area and superior electron mobility rate, but its response value is rather low. In this work, TiO₂/Ti₃C₂ composites were prepared by an one-step hydrothermal method. The synergistic effect of semiconductor properties of TiO₂ and excellent electron transport performance of Ti₃C₂ was analyzed.

Methods TiO₂/Ti₃C₂ composites at different hydrothermal temperatures were prepared by a hydrothermal method with MXene–Ti₃C₂ and butyl titanate as raw materials. The physical phase, surface morphology, specific surface area and pore size distribution, and structure of the samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), surface area measurement based on BET, and Raman spectroscopy. In addition, the ammonia sensing properties of TiO₂/Ti₃C₂ composites at

room temperature were also analyzed.

Results and discussion $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites can be prepared by a hydrothermal method. The XRD patterns indicate that the characteristic peaks of Ti_3C_2 and the diffraction peaks of anatase TiO_2 both appear in the composites. The Raman spectra show the generation of anatase TiO_2 . The SEM images indicate that TiO_2 nanoparticles are uniformly loaded on the interlayer and surface of Ti_3C_2 . The agglomeration of TiO_2 particles becomes more severe with the increase of hydrothermal temperature. The N_2 adsorption-desorption experiment shows that the specific surface area of prepared $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ is much larger than that of Ti_3C_2 . Moreover, the specific surface area of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 is the largest, but it gradually decreases with the increase of hydrothermal temperature possibly due to the agglomeration of the generated TiO_2 particles. The gas sensing test results show that $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites and pure TiO_2 have responses to 100 $\mu\text{L/L}$ ammonia at room temperature, while Ti_3C_2 has little response. The response values of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites are significantly better than that of pure TiO_2 obtained at the same temperature. Among all the samples, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 has the maximum response value (*i.e.*, 8.37). Also, the response value of the composites increases with the increase of ammonia concentration, showing a high linear correlation. After the stability test for one month, the response value of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 to 100 $\mu\text{L/L}$ ammonia is only decreased by 14.1%, indicating a long-term stability. Compared to TiO_2 -150, the response time of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 decreases from 43 s to 28 s, and the recovery time reduces from 49 s to 37 s, manifesting a high selectivity to ammonia. The stable gas absorption/desorption reaction of TiO_2 and the superior electron transport rate of Ti_3C_2 can enhance the response of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ to ammonia.

Conclusions The nanoparticles of anatase TiO_2 were supported on the interlayer and surface of Ti_3C_2 by a hydrothermal method. At the hydrothermal temperature of 150 $^\circ\text{C}$, TiO_2 particles were supported evenly and agglomerated weakly, with a greater specific surface area and smaller particle size. Compared to pure TiO_2 and Ti_3C_2 , $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 had a good response to ammonia at room temperature. At an ammonia concentration of 300 $\mu\text{L/L}$, the gas sensing response value of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 was 34.77, which was greater than that of pure TiO_2 . In addition, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -150 also showed a rapid response recovery rate, a good selectivity and a long-term response stability, having a promising application prospect in the field of rapid detection of ammonia at room temperature.

Keywords titanium dioxide; titanium carbide; hydrothermal method; gas sensor