

Ti₃C₂T_x-CdGa₂O₄ 复合材料的制备及其气敏性能

胡梦婷¹, 刘翠翠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: 采用溶剂热法制备了 CdGa₂O₄ 纳米材料, 通过水热法制备不同组成比例的 Ti₃C₂T_x-CdGa₂O₄ 复合材料。利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱(XPS)等方法对 Ti₃C₂T_x-CdGa₂O₄ 复合材料进行了形貌、表面化学成分及元素价态分析。结果表明, 最佳工作温度 110 ℃, 7.0%(质量分数)的 Ti₃C₂T_x-CdGa₂O₄ 复合材料对 0.01% 甲醛气体的响应为 105.0, 是纯 CdGa₂O₄ 的 9.4 倍。由该复合材料制作的传感器, 具有优异的甲醛敏感性和较低的检测限, 在室内空气污染检测方面具有巨大的应用潜力。

关键词: 碳化钛; 镓酸镉; 甲醛; 气敏性能

中图分类号: O614.121; O614.37⁺1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3694-08

网络出版时间: 2025-10-16



甲醛是一种挥发性有机化合物(VOCs), 是建筑材料、家具和室内装饰行业产生的主要室内气体污染物之一^[1], 过量接触甲醛会对人类健康造成伤害, 即使吸入较低浓度的甲醛也会引起咳嗽、过敏、头痛等症状^[2], 严重者甚至会导致神经损伤^[3-4]。世界卫生组织提出室内甲醛浓度应低于 0.10 mg/m³, 并指出在甲醛暴露风险较高的工作场所, 应采取通风、环境监测等预防措施^[5]。因此, 对甲醛进行高效监测, 控制室内环境污染, 对于维护人体健康具有重要意义。

基于金属氧化物半导体(MOS)的气体传感器具有价格低廉、操作简单、稳定性高、响应和恢复快等优点, 广泛应用于有毒和挥发性气体化合物的快速高效检测^[6]。近年来, 尖晶石型氧化物因其稳定的晶体结构、良好的气敏性能, 在气敏领域显示出潜在的应用前景^[7]。CdGa₂O₄ 是一种宽带隙半导体尖晶石结构氧化物。Wang 等^[8]采用超声喷雾热解技术和自组装硬模板法相结合, 合成了具有 3D 反蛋白石球形结构的尖晶石 CdGa₂O₄, 在工作温度为 225 ℃时对 0.01% 甲醛的响应值为 56.00。Liang 等^[7]采用溶剂热法制备了 CdGa₂O₄, 在 120 ℃对 0.01%

甲醛的响应值为 28.00。尽管 CdGa₂O₄ 是一种极具潜力的气敏材料, 但目前相关研究仍相对较少。现有研究表明, CdGa₂O₄ 传感器对甲醛气体具有良好的气敏性能, 但存在制备工艺复杂、产量低、工作温度高以及响应较低等问题。

以 Ti₃C₂T_x 为代表的 MXene 是一类二维过渡金属碳化物或碳氮化物。由于其独特的层状结构、较大的比表面积、丰富的官能团和良好的导电性, MXene 被广泛用于储能、湿度传感、气体传感等领域^[9]。Ta 等^[10]利用超声技术制备 ZnO/Ti₃C₂T_x 纳米复合材料, 该复合材料在室温下对 0.0005% NO₂ 的响应是纯 ZnO 纳米颗粒的 35.00 倍。Xu 等^[11]用水热法合成了层叠自组装的 ZnO/Ti₃C₂T_x 纳米复合材料, 该复合材料对三乙胺(TEA)的响应比纯 Ti₃C₂T_x 和 ZnO 分别提高了 66.00 倍和 1.58 倍, 且其最佳工作温度比纯 ZnO 低 60 ℃。

本工作采用溶剂热法制备了 CdGa₂O₄ 纳米材料, 在此基础上, 用水热法制备了不同比例的 Ti₃C₂T_x-CdGa₂O₄ 复合材料。经过表征和气敏性能测试, 结果如下: CdGa₂O₄ 与 Ti₃C₂T_x 质量比为

收稿日期: 2025-02-26。 修订日期: 2025-03-27。

基金项目: 国家自然科学基金(62371003); 山东省自然科学基金(ZR2020MF025)。

第一作者: 胡梦婷(2000—), 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, 副教授。

Received date: 2025-02-26. Revised date: 2025-03-27.

First author: HU Mengting (2000—), female, Master candidate.

E-mail: 670968912@qq.com

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

1.000 : 0.007 时, 该复合材料在 110 °C 对 0.01% 甲醛的响应值为 105, 最低检测限为 0.00001%。与纯 CdGa_2O_4 的传感器相比, 不仅降低了工作温度, 还提高了响应值。

1 实验

1.1 试剂

Ti_3AlC_2 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、异丙醇、甘油、浓盐酸、无水乙醇均为分析纯, 去离子水(实验室自制)。

1.2 材料制备

1) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的制备。

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料是利用浓盐酸和 LiF 的混合溶液作为刻蚀剂, 两者生成的 HF 除去 Ti_3AlC_2 中的 Al 原子层。称取 1.6 g LiF 和 20 mL 浓盐酸装入聚四氟乙烯烧杯中, 充分混合后, 将 1 g Ti_3AlC_2 粉末分 4~6 次加入混合溶液, 40 °C 恒温油浴搅拌 48 h。反应结束后离心(3500 r/min, 10 min), 去离子水洗涤至上清液 pH≈7, 60 °C 真空干燥 12 h, 得到多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末。

2) CdGa_2O_4 的制备。

按摩尔比($n\text{Cd}^{2+} : n\text{Ga}^{3+}=1 : 2$)称取 3.085 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 5.1148 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 加入 30 mL 异丙醇和 8 mL 甘油, 搅拌 30 min 溶解。转移至 100 mL 反应釜中, 180 °C 反应 12 h。产物用无水乙醇和去离子水各洗涤 6 次, 80 °C 烘干 12 h 得前驱体。研磨后, 在马弗炉中 700 °C 热处理 3 h(1 °C/min), 制得 CdGa_2O_4 粉体。

3) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ 的制备。

称取 0.1 g CdGa_2O_4 粉体, 按比例加入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (0.005 g, 0.006 g, 0.007 g, 0.008 g)于 50 mL 烧杯中, 加入 25 mL 去离子水, 磁力搅拌 2 h。转移至 100 mL 反应釜中, 180 °C 反应 12 h。反应结束后离心 15 min, 80 °C 干燥 6 h, 分别得到复合材料样品 TC-1[5%(质量分数, 下同) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$]、样品 TC-2(6% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$)、样品 TC-3(7% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$)、样品 TC-4(8% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$)。

1.3 样品表征

用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, $5^\circ\sim 70^\circ$ 。用 JSM-7800F 型扫描电子显微镜研究材料的形貌, 测试条件: 加速电压 15 kV。用 Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪分析材料的元素组成, 测试条件:

加速电压 15 kV。用 ASAP2010C 型氮气吸附脱附分析仪测定材料的比表面积和孔径分布, 测试条件: 加速电压 15 kV。

1.4 材料气敏性能测试

将制备的样品在研钵中充分研磨后, 加入 1~2 滴松节油透醇, 继续研磨至均匀的浆状液体。用毛笔将浆液涂在氧化铝陶瓷管外壁, 重复 2~3 次。然后将 Ni-Cr 加热丝穿过陶瓷管, 焊接在旁热式气敏元件上。通过调节加热丝两端所加功率来控制工作温度, 将气敏元件在 170 °C 煅烧 4 h, 随后进行气敏性能测试。对于旁热式气体传感器, 其响应值(R)定义如下:

$$R(\text{response})=R_a/R_g \quad (1)$$

式中: R_a 为气敏材料在空气中的稳定电阻值; R_g 为气敏材料在被测气体中的稳定电阻值。所有材料在进行气敏性能测试过程中, 相对湿度条件皆为 50%。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为 CdGa_2O_4 和样品 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ 复合材料的 XRD 谱以及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 Ti_3AlC_2 的 XRD 对比图。由图 1a 可见, 在 $2\theta = 29.42^\circ$ 、 34.65° 、 55.63° 和 60.98° 处的特征衍射峰, 分别与 CdGa_2O_4 (PDF#20-0863)晶体的(220)、(311)、(511)和(440)晶面对应。由图 1b 可见, MAX 相 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 $2\theta = 9.50^\circ$ 和 39.21° 处的典型特征峰分别对应于该材料的(002)和(104)晶面^[12]。经过刻蚀处理后, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的 XRD 图谱显示 $2\theta = 39.21^\circ$ 处的特征峰消失, 这表明 Al 层已被完全去除。同时, (002)特征峰的位置移动至 $2\theta = 6.50^\circ$, 说明刻蚀处理后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层间距显著增大^[13]。这一结果表明, 在 LiF 和浓盐酸体系中, MAX 相 Ti_3AlC_2 已成功转化为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料。

图 2 为纯 CdGa_2O_4 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、样品 TC-3 的 SEM 照片以及样品 TC-3 的 EDS 能谱。由图 2a 可见, 纯 CdGa_2O_4 材料呈颗粒状形貌, 颗粒不规则堆叠并存在团聚现象。由图 2b 可见, 刻蚀处理后的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料呈现手风琴状形貌, 与文献[14]报道一致。由图 2c 可见, 有明显的层状结构与颗粒形貌, 二者无序堆叠形成大量孔隙, 有助于增加气体吸附活性位点^[15]。图 2d 为样品 TC-3 的能谱分析(EDS)结果, 其中, Cd、Ga、O 的元素比例为 1.0 : 2.5 : 7.0, 与 CdGa_2O_4 理论比例 1 : 2 : 4 存在偏差, 这是由于复合材料中存在 Ga_2O_3 组分。

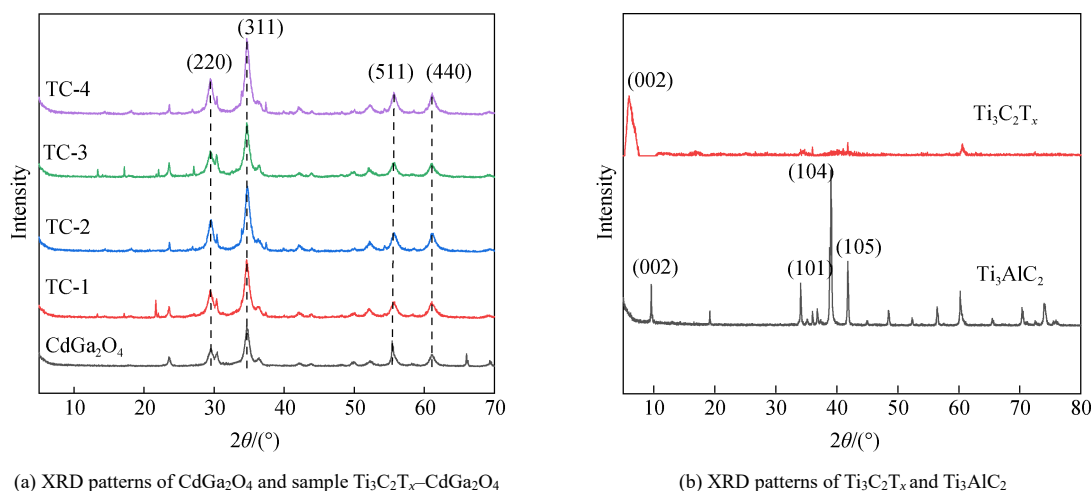


图 1 XRD 谱(a) CdGa_2O_4 和样品 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ 复合材料: (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 Ti_3AlC_2
Fig. 1 XRD patterns (a) CdGa_2O_4 and sample $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$: (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and Ti_3AlC_2

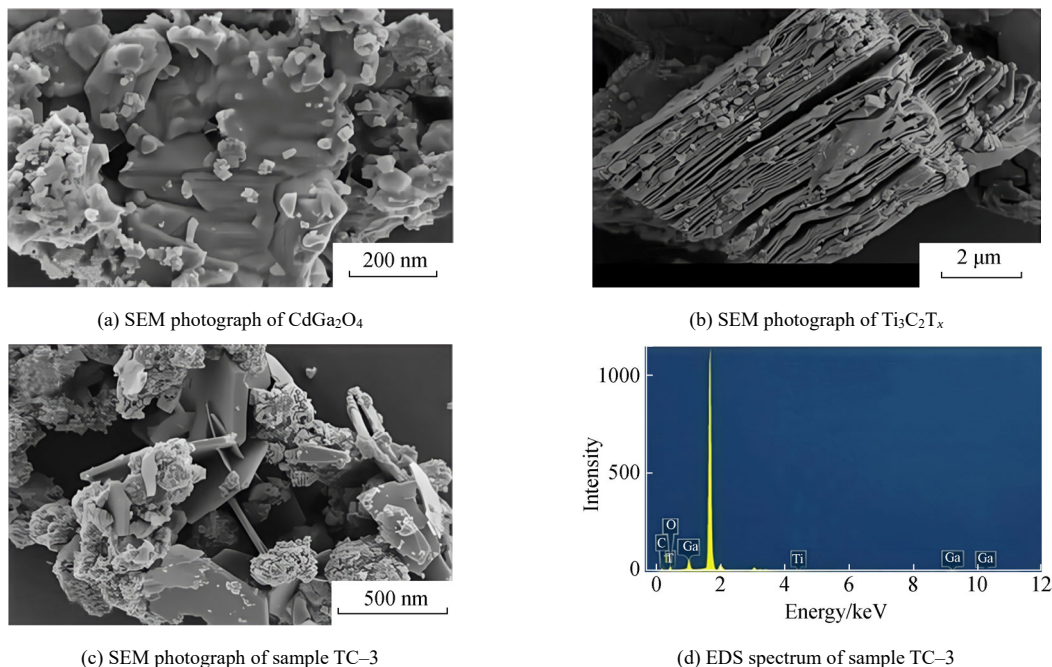


图 2 (a) 纯 CdGa_2O_4 的 SEM; (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 SEM; (c) 样品 TC-3 的 SEM; (d) 样品 TC-3 的 EDS 能谱
Fig. 2 (a) SEM photograph of CdGa_2O_4 ; (b) SEM photograph of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; (c) SEM photograph of sample TC-3; (d) EDS spectrum of sample TC-3

图 3 为样品 TC-3 的 XPS 谱。由图 3a 和图 3b 可见, 复合材料中存在 Cd、Ga、O、Ti 和 C 元素, Cd 3d 的特征峰位于 404.49 eV(Cd 3d_{5/2})和 411.24 eV(Cd 3d_{3/2})^[16], 表明 Cd 以 Cd^{2+} 形式存在, Ga 2p 的特征峰位于 1117.49 eV(Ga 2p_{3/2})和 1144.35 eV(Ga 2p_{1/2}), 表明 Ga 以 Ga^{3+} 形式存在^[17]。图 3c 中的 O 1s XPS 谱显示氧以 3 种化学状态存在: 529.94(晶格氧)、530.74 eV(氧空位中的吸附氧)和 531.58 eV(表面吸附氧)^[18]。图 3d 中 C 1s XPS 谱显示 4 种化学状态: 284.45 eV(C—C)、284.95 eV(—CH₂—CH₂—)、286.68 eV

(C—O)和 288.76 eV(C—F)^[19]。C—F 键的存在证实了 MXene 表面存在—F 基团^[20]。图 3d 中 Ti 2p 的 XPS 谱, 包括 4 个双态(Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2})。Ti 2p_{3/2} 对应的 Ti—C、Ti²⁺、Ti³⁺和 Ti—O 的结合能分别为 457.50、458.20、459.20 eV 和 463.10 eV, 与文献报道一致^[21]。

图 4 为 CdGa_2O_4 和样品 TC-3 的氮吸附脱附等温线和孔径分布曲线。由图 4 可见, 两者均呈现典型的 IV 型吸附等温线和 H3 型磁滞回线, 表明材料具有多孔结构。样品 TC-3 的比表面积(BET)为

$21.32 \text{ m}^2/\text{g}$, 而纯 CdGa_2O_4 的比表面积为 $6.74 \text{ m}^2/\text{g}$, 这表明加入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 后, 样品 TC-3 的比表面积显著增加, 产生更多气敏反应的活性位点^[22]。此外, 从

对应的孔径分布曲线可以看出, 纯 CdGa_2O_4 的孔径主要集中在 8.00 nm 左右, 而样品 TC-3 主要集中在 5.00 nm 左右。

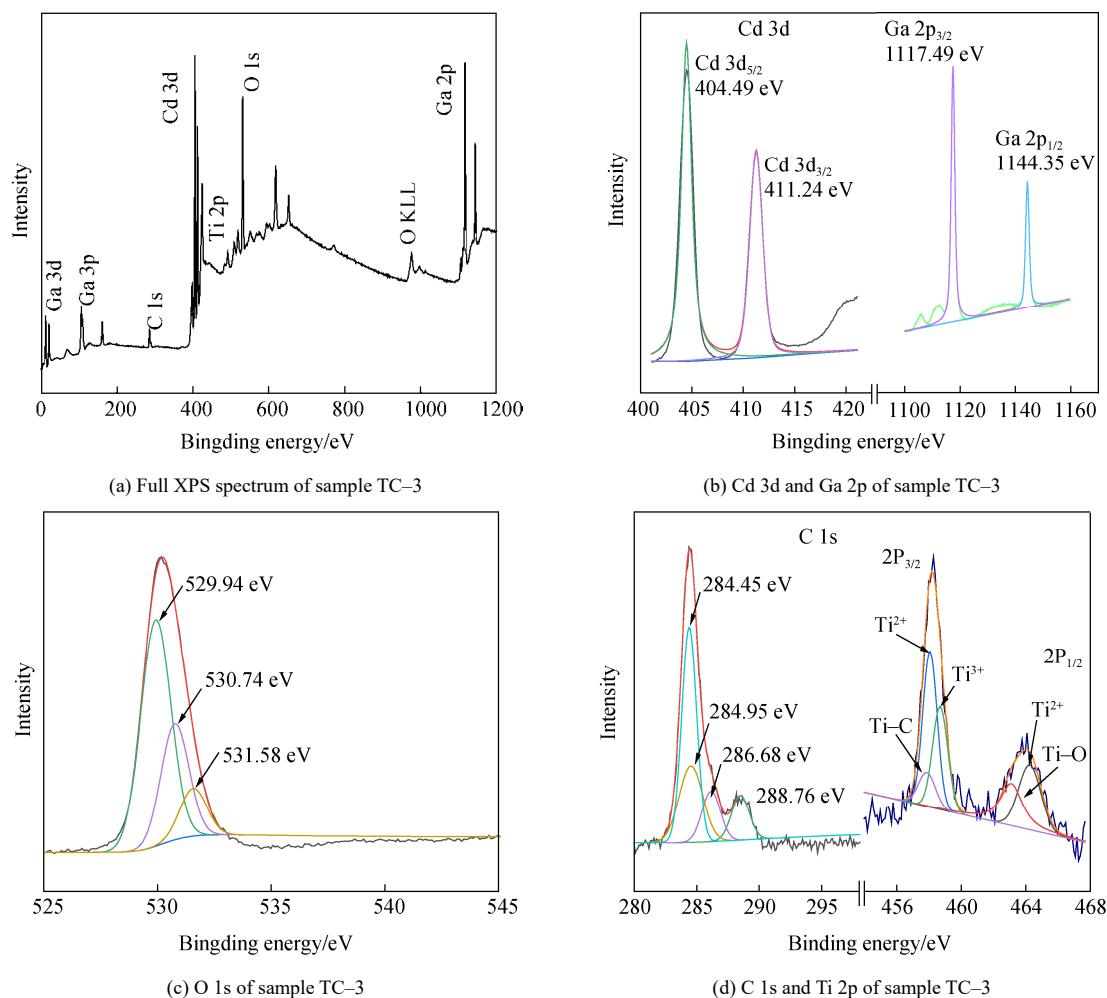


图 3 样品 TC-3 的 XPS 谱
Fig. 3 XPS spectra of sample TC-3

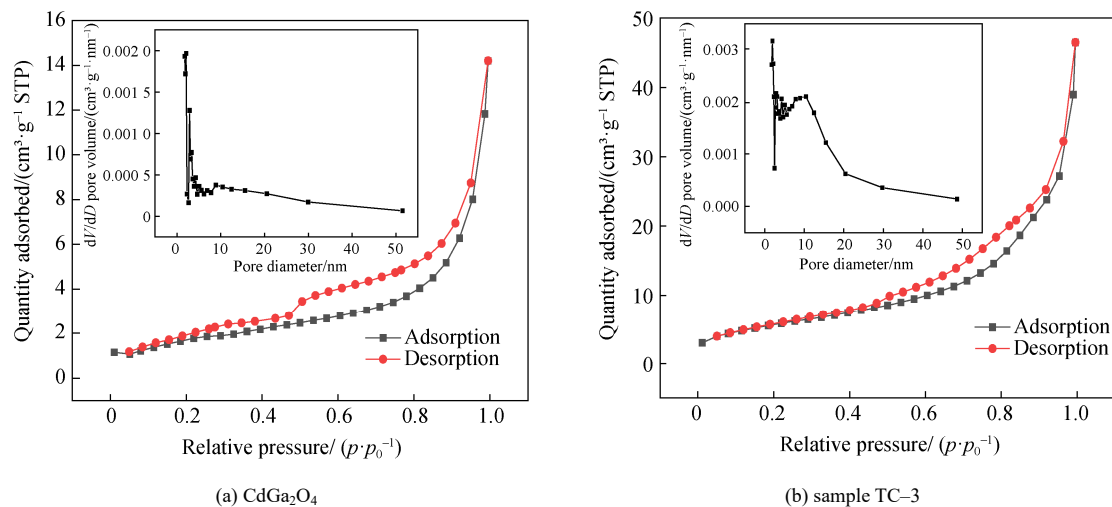
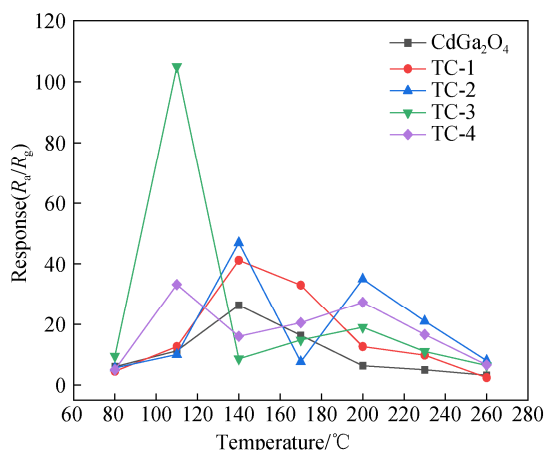


图 4 CdGa_2O_4 和样品 TC-3 的氮吸附脱附等温线和孔径分布曲线
Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of CdGa_2O_4 and sample TC-3

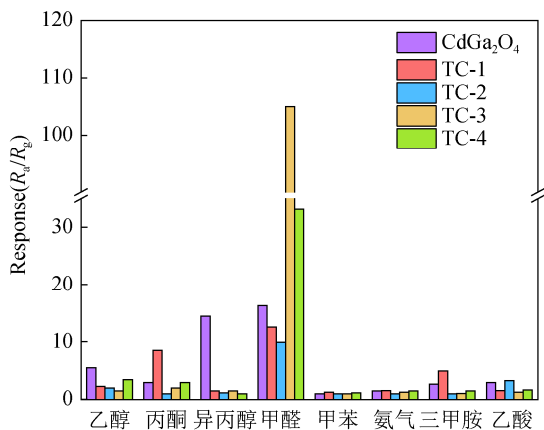
2.2 气敏性能

图 5 为样品气敏性能测试结果。由图 5a 可见, 不同 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合量显著影响材料对甲醛的响应值, 纯 CdGa_2O_4 、样品 TC-1 和样品 TC-2 在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 时响应值最高, 分别为 26.40、41.20 和 47.00; 而样品 TC-3 和样品 TC-4 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时响应值最高, 分别为 105.00 和 33.20。与纯 CdGa_2O_4 相比, 复合材料制备的气体传感器对甲醛的响应值显著提高, 这表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合不仅降低了最佳工作温度, 还提高了响应值。其中, 样品 TC-3 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时响应值最高, 因此, 该温度被认定为最佳工作温度, 后续性能测试均在此温度下进行。

由图 5b 为纯 CdGa_2O_4 和系列 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ 复合材料制备的气体传感器对 8 种气体(0.01% 乙醇、丙酮、异丙醇、甲醛、甲苯、氨气、三甲胺和乙酸)的响应值, 纯 CdGa_2O_4 传感器对上述气体的响应分别为 5.57、3.00、14.50、16.34、1.00、1.50、



(a) Formaldehyde (0.01%) gas sensing response of CdGa_2O_4 and a series of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ composites under different operating temperature



(b) Response of CdGa_2O_4 and a series of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ composites to 8 kinds of gases of 0.01%

图 5 样品气敏测试结果

Fig. 5 Results of gas response tests

2.71 和 3.00。与纯 CdGa_2O_4 相比, 复合了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的传感器对甲醛的响应显著高于其他气体, 表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 提升了材料的选择性。样品 TC-3 对甲醛的响应值高达 105.00, 而对其他气体的响应值均低于 5.00。其中, CdGa_2O_4 和样品 TC-3 对不同气体的响应, 样品 TC-3 的气敏选择性为 $S_{0.01\% \text{ formaldehyde}}/S_{0.01\% \text{ acetone}}=23.40$, 远高于纯 CdGa_2O_4 的 $S_{0.01\% \text{ formaldehyde}}/S_{0.01\% \text{ isopropanol}}=1.10$, 说明样品 TC-3 具有优异的气体选择性。

图 6 为样品 TC-3 在最佳工作温度($110\text{ }^\circ\text{C}$)下对 0.000 01%~0.010 00% 甲醛气体的响应-恢复曲线。随着甲醛浓度降低, 传感器的响应值也逐渐降低。样品 TC-3 对不同浓度甲醛的响应值分别为: 105.00 (0.010 00%), 88.00 (0.008 00%), 69.50 (0.006 00%), 33.00 (0.004 00%), 22.50 (0.002 00%), 13.00 (0.001 00%), 4.00 (0.000 01%) 和 1.50 (0.000 01%), 这表明样品 TC-3 的最低检测限为 0.000 01%, 能够检测低浓度甲醛气体, 通过计算得响应时间为 18 s, 恢复时间为 74 s。

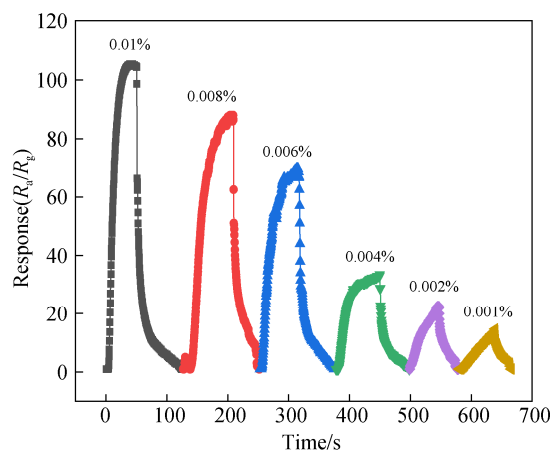


图 6 样品 TC-3 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 对不同浓度甲醛气体的动态响应-恢复曲线

Fig. 6 Dynamic response-recovery curves of sample TC-3 to different concentrations of formaldehyde gas at $110\text{ }^\circ\text{C}$

图 7 为样品 TC-3 的环境稳定性测试结果。由图 7a 可见, 传感器在 15 d 内的响应值虽略有下降, 但始终保持在 85 以上, 表现出良好的长期稳定性。由图 7b 可见, TC-3 传感器在不同相对湿度(10%~80%)下对 0.01% 甲醛的响应值分别为 126.00、110.00、107.50、84.00 和 62.50, 响应值随湿度增加而降低, 这是由于水分子与氧分子的竞争吸附, 导致活性位点被大量水分子被占据, 气敏性能降低^[23-24]。

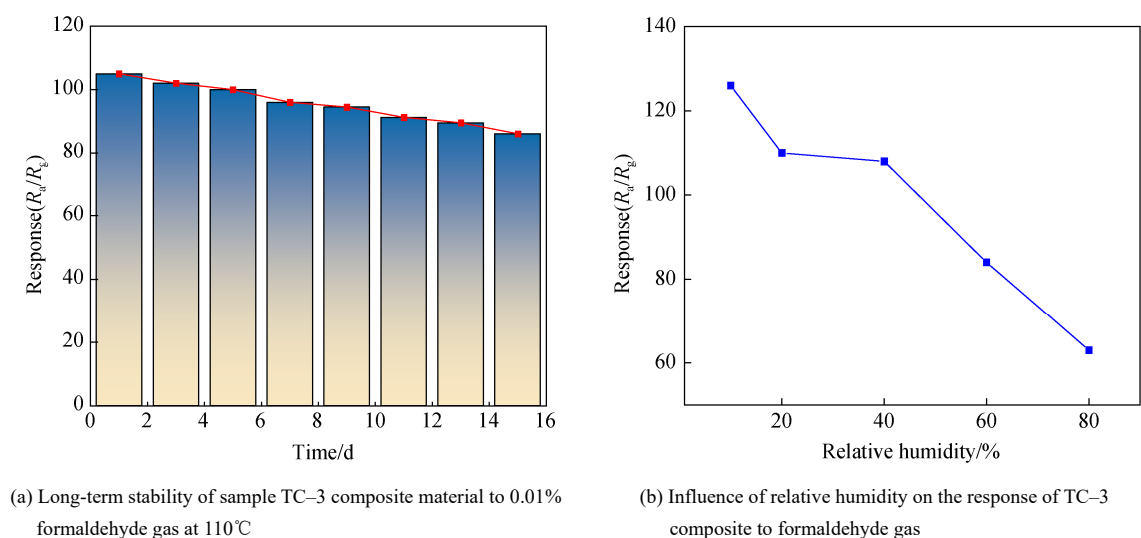


图 7 样品 TC-3 的环境稳定性测试
Fig. 7 Environmental stability test of sample TC-3

2.3 气敏机理

图 8 为样品 TC-3 在空气和甲醛中的传感机理示意图。由图 8 可见, 基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ 复合材料的气体传感器的气敏机理如下: 在空气环境中, 传感器表面吸附氧分子, 氧分子从复合材料导带中捕获自由电子, 形成氧离子(O_2^- 、 O^- 、 O^{2-})并产生电子耗尽层^[25], 导致电子浓度降低, 电阻增大。在 110 °C 时, O_2 主要通过反应式(2)和反应式(3)形成 O_2^- 。当复合材料暴露于甲醛时, 甲醛与 O_2^- 反应[反应式(4)], 被捕获的电子重新释放回材料中, 导致电子浓度提高, 而电子耗尽层的厚度减小, 电阻降低。传感器气体性能增强的原因包括: $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的加入构建了介孔结构, 使复合材料的比表面积(21.32 m/g)与纯 CdGa_2O_4 材料(6.73 m/g)相比明显提高, 从而吸附更多氧分子, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中的官能团($-\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$)为吸附甲醛分子提供了额外的活性位点^[26-27], 这对提高气体敏感响应值起着重要的作用。而对于气体传感器对甲醛气体选择性提高的原因, 可以用气体分子的大小和偶极矩来解释^[28]。首先, 甲醛分子的动力学直径为 2.43 Å, 而其他目标分子的动力学直径更大, 例如: 丙酮为 4.69 Å, NH_3 为 3.26 Å, 乙醛为 5.10 Å, 乙醇为 4.50 Å。对于偶极矩(D), 甲醛的值相对较高, 为 2.30 D(丙酮为 2.88 D, NH_3 为 1.46 D, 乙醛为 2.69 D, 乙醇为 1.69 D)^[29]。从孔径分布曲线来看, 纯 CdGa_2O_4 的孔径主要集中在 8.00 nm 左右, 样品 TC-3 主要集中在 5.00 nm 左右, 孔径减小 37.5%, 只有甲醛分子凭借其微小尺寸和较大的偶极矩顺利通过减小后的孔径, 所以, 气体传感器对甲醛气体的选择性有所提高。

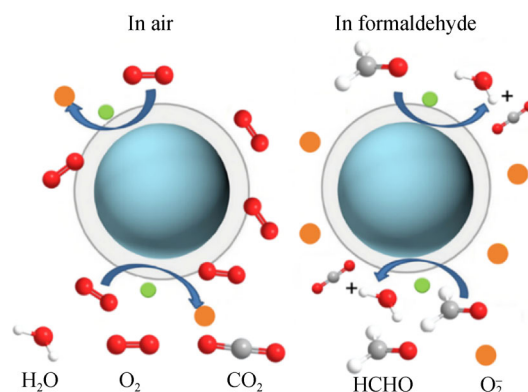
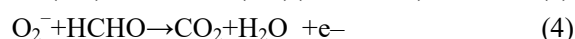
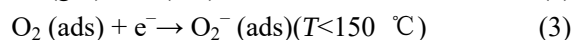


图 8 样品 TC-3 在空气和甲醛中的传感机理示意图
Fig. 8 Schematic diagram of the sensing mechanism in air and in formaldehyde of sample TC-3



3 结论

本工作采用溶剂热法制备了 CdGa_2O_4 纳米材料, 利用 LiF 和浓盐酸的体系制备具有层状结构的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料, 经水热法制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ 复合材料。对 CdGa_2O_4 以及一系列 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ 复合材料进行了气敏性能的实验。结果表明, 在 110 °C 的工作温度时, 样品 TC-3(7%的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$) 复合材料对 0.01% 甲醛气体的响应值为 105, 最低检测限为 0.000 01%, 与纯 CdGa_2O_4 相比, 不仅提高了响应值, 还降低了工作温度。

因此, 复合适量的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 有利于提升 CdGa_2O_4 材料对甲醛气体的气敏性能。本工作研究开发的

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ 复合材料具有高灵敏度、低检测限和低温工作特性, 在室内甲醛气体检测领域展现出巨大的应用潜力, 为高性能气敏传感器的设计提供了新思路。

参考文献:

- [1] LI X B, ZHOU H, HUANG L L, et al. Detection of formaldehyde sensitive properties of Sm^{3+} doped NdFeO_3 [J]. *J Alloys Compd*, 2025, 1010: 176933.
- [2] 崔佳宝, 毛婷婷, 陈俊霞, 等. $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 可见光下的甲醛光电气敏性能[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 48(2): 66–72.
CUI Jiabao, MAO Tingting, CHEN Junxia, et al. *J Henan Norm Univ: Nat Sci Ed*, 2020, 48(2): 66–72.
- [3] SUN B T, LIU M, WANG Q, et al. Enhanced formaldehyde gas sensing properties of $\text{p-LaFeO}_3/\text{n-Fe}_2\text{O}_3$ composite nanofibers synthesized by electrospinning method[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2025, 426: 137010.
- [4] YANG B, WANG X D, WANG Y, et al. Preparation of Pt-modified In_2O_3 nanobundles with enhanced formaldehyde gas sensing performance[J]. *J Porous Mater*, 2024, 31(6): 2091–2100.
- [5] TORRE G L, VITELLO T, COCCHIARA R A, et al. Relationship between formaldehyde exposure, respiratory irritant effects and cancers: A review of reviews[J]. *Public Health*, 2023, 218: 186–196.
- [6] LIU X, HAN J T, QIAO X P, et al. Bimetallic Au and Pd nanoparticles modified WO_3 nanosheets for enhancing the sensitivity and selectivity of formaldehyde assessment in aquatic products[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(17): 22155–22165.
- [7] LIANG Q H, ZHENG J J, LI X T, et al. General synthesis of porous spinel gallate nanospheres for selective and quick detection of formaldehyde[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 896: 162911.
- [8] WANG T S, SUN P, LIU F M, et al. Revealing the correlation between gas selectivity and semiconductor energy band structure derived from off-stoichiometric spinel CdGa_2O_4 [J]. *Sens Actuat B Chem*, 2022, 352: 131039.
- [9] LI C, TAO R, ZHANG J L, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Nanosheet/ Bi_2S_3 Nanobelt Composites for NO_2 Gas Sensing[J]. *ACS Appl. Nano Mater*. 2024, 7, 13062–13070.
- [10] TA Q T H, THAKUR D, NOH J S. Enhanced gas sensing performance of $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanocomposite[J]. *Micromachines*, 2022, 13(10): 1710.
- [11] XU X L, MA W, JIANG H T, et al. Highly selective triethylamine gas sensor based on $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene self-assembly heterostructure[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2025, 422: 136595.
- [12] SHARMA N, CHARAN S, KUMAR D, et al. Preparation of Ti_3AlC_2 MAX phase as a precursor material using industrial waste carbon flex for MXene synthesis[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(24): 55706–55713.
- [13] LI Z C, LONG Z W, DAI H, et al. Increased interlayer spacing N-doping $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-based mezzanine heterostructure for enhanced performance lithium/sodium storage[J]. *Chem Eng J*, 2024, 498: 155814.
- [14] GHAEMMAGHAMI M, YAMINI Y, MOUSAVI K Z. Accordion-like $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets as a high-performance solid phase microextraction adsorbent for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons using GC-MS[J]. *Mikrochim Acta*, 2020, 187(2): 151.
- [15] HUANG B, ZENG W, LI Y Q. Synthesis of $\text{ZnO}/\text{ZIF-8}$ Nanorods with Enhanced Response to VOCs[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022 169 047508.
- [16] MAJUMDER S, MENDHE A C, KIM D, et al. CdO nanonecklace: Effect of air annealing on performance of photo electrochemical cell[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 788: 75–82.
- [17] SINGH A K, YADAV S, KATHARRIA Y S. Impact of Si^{4+} substitution on structural and dielectric properties of Si-mixed Ga_2O_3 compounds[J]. *Bull Mater Sci*, 2024, 47(4): 241.
- [18] BAI S L, TIAN Y, ZHAO Y H, et al. Construction of $\text{NiO}/\text{ZnSnO}_3$ hierarchical microspheres decorated with NiO nanosheets for formaldehyde sensing[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2018, 259: 908–916.
- [19] SUNAIWI R, GAUR R, AZHAR ABDUL RAZAB M K, et al. Synthetic and natural antibacterial carbon adsorbents for clinical nuclear waste management[J]. *Heliyon*, 2024, 10(19): e38682.
- [20] 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 sensor with low detection limit[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2020, 304: 127274.
- [21] GUPTA M, CHAUDHARY P, MAURYA D K, et al. 2D- $\text{MoO}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanocomposite deposited on borosilicate glass and cotton yarn substrates for acetone sensing[J]. *Surf Interfaces*, 2025, 56: 105497.
- [22] LI Q T, LI Y Q, ZENG W. Preparation and application of 2D MXene-based gas sensors: A review[J]. *Chemosensors*, 2021, 9(8): 225.
- [23] SUI N, ZHANG P, ZHOU T T, et al. Selective ppb-level ozone gas sensor based on hierarchical branch-like In_2O_3 nanostructure[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2021, 336: 129612.
- [24] MA Y T, MA S Y, TANG J, et al. Constructed Heterostructured SnS/MoO_3 Hollow Nanotubes and Detected Sensing Properties towards TEA[J]. *Vacuum*, 2021, 184: 109939.
- [25] WANG Z H, HOU C L, DE Q M, et al. One-step synthesis of Co-doped In_2O_3 nanorods for high response of formaldehyde sensor at low temperature[J]. *ACS Sens*, 2018, 3(2): 468–475.
- [26] 尹优优, 刘晨辉, 杨黎, 等. 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[J]. *现代化工*, 2023, 43(7): 113–119.
YIN Youyou, LIU Chenhui, YANG Li, et al. *Mod Chem Ind*, 2023, 43(7): 113–119.
- [27] ZHANG Y, WANG M Y, SAN X G, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{SnO}_2$ P-N heterostructure construction boosts room-temperature detecting formaldehyde[J]. *Rare Met*, 2024, 43(1): 267–279.
- [28] KANG S J, LEE J, PAK J J, et al. Ultra-exclusive selectivity for the detection of formaldehyde in laser-induced ZnO mesh sensor with few-nanometer pores[J]. *J Alloys Compd*, 2025, 1013: 178475.
- [29] KUMAR A., MEATH W.J. Isotropic dipole properties for acetone, acetaldehyde and formaldehyde[J]. *Mol Phys*, 1997, 90: 389.

Preparation and Gas Sensitive Properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ Composites Materials

HU Mengting¹, LIU Cuicui¹, 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)

Extended Abstract

Introduction Formaldehyde as a volatile organic compound (VOCs) is one of the main indoor gas pollutants produced by building materials, furniture and interior decoration industry. The excessive exposure to formaldehyde can affect human-being health, and lead to nerve damage. Inhaling lower concentrations of formaldehyde can cause cough, allergies, headaches and other symptoms. It is thus of great significance to monitor formaldehyde efficiently, control indoor environmental pollution and maintain human health. In recent years, spinel oxides have some potential application prospects in the field of gas sensing due to their stable crystal structure and good gas sensing performance. CdGa_2O_4 is a kind of wide-band gap semiconductor spinel structure oxide, which has a good gas sensitivity to formaldehyde gas, but it has some problems such as complex preparation process, low yield, high working temperature and low response. Some studies show that metal oxides modified with two-dimensional materials can effectively improve the performance of gas sensors. MXene, represented by $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, is a class of two-dimensional transition metal carbides or carbonitrides, which is widely concerned because of its unique layered structure, large specific surface area, rich functional groups and good electrical conductivity. In this paper, CdGa_2O_4 nanomaterials were prepared by a solvothermal method. On this basis, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ composites with different proportions were prepared by a hydrothermal method. The morphology, surface chemical composition and valence state of the elements were investigated, and the gas-sensitive properties of the composite were analyzed.

Methods $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ was prepared by using the mixed solution of concentrated hydrochloric acid and LiF (AR, Shanghai Aladdin Reagent Co., China) as an etching agent, and the Al atomic layer in Ti_3AlC_2 was removed by HF generated. CdGa_2O_4 was prepared from $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR, Shanghai Sarn Chemical Technology Co., China) and $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (AR, Shanghai Maclin Chemical Technology Co., LTD., China). The $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ composite was prepared by mixing CdGa_2O_4 with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ magnetically in different proportions, and then reacting at 180°C for 12 h by a hydrothermal method. The phase composition of the materials was analyzed by a model D8 Advance X-ray diffractometer (XRD, Bruker Co., Germany, 40 kV, 40 mA, Cu K_α , $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, $5^\circ\text{--}70^\circ$) and analyzed by a model JSM-7800F scanning electron microscope (SEM, accelerated voltage 15 kV). The elemental composition of the material was analyzed by a model ESCALAB 250 XI X-ray photoelectron spectrometer (XPS, Thermo Co., USA, accelerated voltage 15 kV), and the specific surface area and pore size distribution of the material were determined by a model ASAP2010C nitrogen adsorption and desorption instrument (Micromeritics Co., USA, accelerated voltage 15kV).

To determine the gas-sensitive properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ composite material, the sample was ground into a pulp with turpentine permeation alcohol, uniformly coated on the outer wall of alumina ceramic tube. After drying, Ni-Cr heating wire was installed and welded into para-heated components. The working temperature was controlled *via* adjusting the power added at the both ends of the heating wire and tested after calcination at 170°C for 4 h. The sensitivity was defined as a ratio of the material stability resistances in air and a target gas, and the relative humidity of the test environment was constant (i.e., 50%).

Results and discussion The SEM images show that granular CdGa_2O_4 accumulates on the surface of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with a layered structure. The EDS spectra show that there are elements Cd, Ga and O in the composites, and the ratio is 1:2:5:7, which may be caused in the presence of Ga_2O_3 components in the composites. According to the adsorption desorption isotherm analysis of XPS and N_2 , the functional groups ($-\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$) in $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ provide additional active sites for the adsorption of gas molecules. The addition of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ builds the mesoporous structure, and also increases the specific surface area of the composite, exposing more gas adsorption active sites, thus improving the gas sensitive performance of the sensor. The maximum response value of sample TC-3 to 0.01% formaldehyde at 110°C is 105, which is 9.4 times greater than that of pure CdGa_2O_4 . The selectivity and sensitivity of the sensor to different gases at 110°C are investigated. The results show that the sample TC-3 has good selectivity and detection limit for formaldehyde, and the lowest detection limit is 0.00001%, which proves that the prepared sensor TC-3 has a great practical application potential.

Conclusions In this paper, CdGa_2O_4 nanomaterial was prepared by a solvothermal method, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with a layered structure was prepared with LiF and concentrated hydrochloric acid system, and then $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ composite was prepared by a hydrothermal method. The gas sensitive properties of CdGa_2O_4 and a series of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$ composites were investigated. The results showed that at 110°C , the response value of sample TC-3 (7% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-CdGa}_2\text{O}_4$) composite to 0.01% formaldehyde gas was 105, the lowest detection limit was 0.00001%, compared with pure CdGa_2O_4 , thus improving the sensitivity and reducing the operating temperature. The combination of appropriate amount of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ could be conducive to improving the gas sensitivity of CdGa_2O_4 material to formaldehyde gas.

Keywords titanium carbide powder; cadmium galliate; formaldehyde; gas sensitive property