

ZnO/Ti₃C₂复合材料的NO₂气敏检测

张 钊

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2025年2月15日; 录用日期: 2025年3月11日; 发布日期: 2025年3月20日

摘 要

NO₂作为一种有毒有害气体,并且我们在生产生活中无法避免的会产生NO₂如汽车尾气、锅炉废气排放等,所以对于二氧化氮的检测是迫在眉睫的。本文通过电沉积技术制作实现了在碳化钛表面物理生长了氧化锌纳米线,后对所得到的材料进行了一系列表征,并对材料进行了气敏测试。实验表明,本文所制备的材料具有良好的对NO₂的气体选择性和长期工作稳定性。

关键词

电沉积, 二氧化氮, 气敏检测, 肖特基结

NO₂ Gas Sensing Detection of ZnO/Ti₃C₂ Composite Material

Zhao Zhang

College of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Feb. 15th, 2025; accepted: Mar. 11th, 2025; published: Mar. 20th, 2025

Abstract

NO₂ is a toxic and harmful gas, and in our production and daily life, the generation of NO₂ is inevitable, such as in automobile exhaust, boiler waste gas emissions, etc. Therefore, the detection of nitrogen dioxide is extremely urgent. In this paper, through the electrodeposition technique, zinc oxide nanowires were physically grown on the surface of titanium carbide. Subsequently, a series of characterizations were carried out on the obtained material, and gas sensing tests were conducted on this material. The experiments show that the material prepared in this paper has good gas selectivity for NO₂ and long-term operational stability.

Keywords

Electrodeposition, Nitrogen Dioxide, Gas Sensing Detection, Schottky Junction

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在 2011 年由 Yury Gogotsi 教授领导的课题组首次合成出第一个 MXene 材料[1]以来, MXene 材料已经被应用在各个领域中, 如气体/湿度传感、储能系统、水净化和 EMI 屏蔽[2]-[5]。MXene 家族中的代表材料 Ti_3C_2 具有优秀的物理结构和高导电性, 但是同时也存在一定的缺点如材料易氧化容易变质。Xiaoli Xu 和他的同事制作了一种通过水热法将氧化锌与碳化钛进行一种结合的气敏材料可以用来检测三乙胺[6], Zijie Yang 和他的同事通过超声喷雾热解技术将碳化钛球与氧化锌结合所获得的材料可以检测二氧化氮[7], Lijia Yao 和他的同事通过搅拌加热法合成了碳化钛与氧化锌的合成产物用于检测氨气[8]。前者的生长方式一般为分别制作碳化钛和氧化锌再通过二次加工合成碳化钛/氧化锌。区别于以往的合成方式, 本文通过电沉积的方式实现了在碳化钛上直接生长氧化锌纳米线, 而不需要再次加工。而且由于碳化钛表面生长了一层氧化锌从而降低了碳化钛与空气的直接接触, 从而减缓了碳化钛氧化变质的速率提高了材料的工作寿命。利用 MXene 的高比表面积加以氧化锌纳米线的梳状结构增大了材料与空气的接触面积。此外, 我们通过氧化锌纳米线在碳化钛上的生长, 以产生更多的活化吸附位点。结果显示 MXene 传感器相较于其他类型的 NO_2 传感器相比 NO_2 灵敏度、选择性、响应和恢复性能均有显著的提升。

2. 实验部分

2.1. 碳化钛的制备

Ti_3C_2 纳米片的合成。首先将 2.6 g LiF 与 45 mL 7Mol/L HCl 混合, 在 35°C 下搅拌 25 min。然后加入 1.7 g Ti_3AlC_2 , 搅拌 40 h, 以蚀刻 Al 层。在 6500 rpm 的转速下离心, 直到上清液的 pH 值达到 6。将上清液溶解于 50 mL 乙醇中, 冷水浴超声分散 30 min, 5000 rpm 再次离心, 超纯水分散 30 min, 得到 Ti_3C_2 溶液。再将所得到的碳化钛溶液抽滤成薄膜。

2.2. 氧化锌/碳化钛的制备

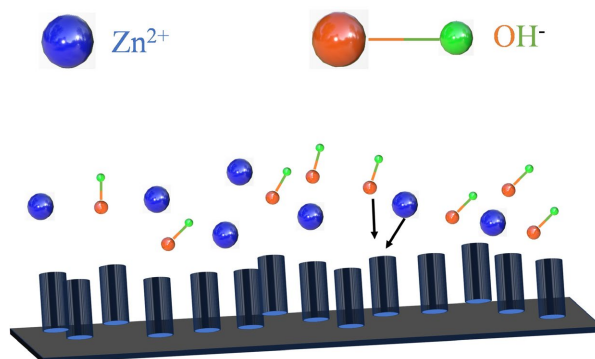


Figure 1. Schematic diagram of the electrodeposition growth mechanism
图 1. 电沉积生长机理图

图 1 展示了氧化锌纳米线在电沉积环境下的生长过程，溶液中的锌离子和氢氧根在电场的影响下逐渐附着在碳化钛表面形成氢氧化锌，氢氧化锌又在 75 度的环境下受热水解成氧化锌纳米线。

ZnO 纳米线的合成是通过 Auto Lab PGSTAT Model302 (恒电位仪/恒电流仪)进行的，该装置是一种三电极工作装置，其中参比电极为饱和甘汞，阳极为铂片，阴极为抽滤过的碳化钛膜。将装置放于 75 摄氏度的水浴锅中加热，工作电压为 -1.1 v 时间为 1 h。电沉积后，取出生长了氧化锌纳米线的碳化钛膜。用水和乙醇冲洗样品并烘干。

2.3. 表征

利用扫描电子显微镜(FEI Tecnai F20)，对样品的微观结构进行表征。采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max2600, Hitachi)对样品的晶体结构进行了表征。

2.4. 测试条件

将传感材料与乙醇混合形成糊状，然后用刷子将其涂在 4 毫米长的 Al_2O_3 管(内径 0.8 毫米)上。这个管子装有两个相距 1 毫米的金电极，并连接到铂丝上，用 Ni/Cr 丝螺纹连接，然后焊接到铂丝上。为了达到峰值性能，该装置在室温下进行了 72 小时的稳定期。这一过程促进了乙醇的完全干燥，增强了陶瓷管和试样之间的紧密接触。利用动态测试系统对传感器的传感性能进行了研究，使用模拟空气(80% N_2 和 20% O_2)作为背景气体。对硫化氢，氨气，二氧化氮，二氧化硫以及氢气进行了气敏测试。气体传感器响应性被定义为目标气体(R_g)和混合模拟空气(R_a)，响应/恢复时间定义为 90%的总电阻变化所需的时间。

3. 结果讨论

3.1. 氧化锌/碳化钛的表征

图 2(a)~(d)显示了在 Ti_3C_2 上生长的氧化锌纳米棒在不同倍率下的形貌。从图 2(d)中可以很好地观察到在碳化钛表面垂直生长的氧化锌纳米棒具有很好的方向性，而且在 Ti_3C_2 的层内也可以观察到生长的氧化锌颗粒，其中 Ti_3C_2 纳米片作为主要支撑，ZnO 纳米颗粒在层上和层之间形成 ZnO/ Ti_3C_2 异质结构。加载到 Ti_3C_2 表面的 ZnO 颗粒可以提供更丰富的表面活性位点。

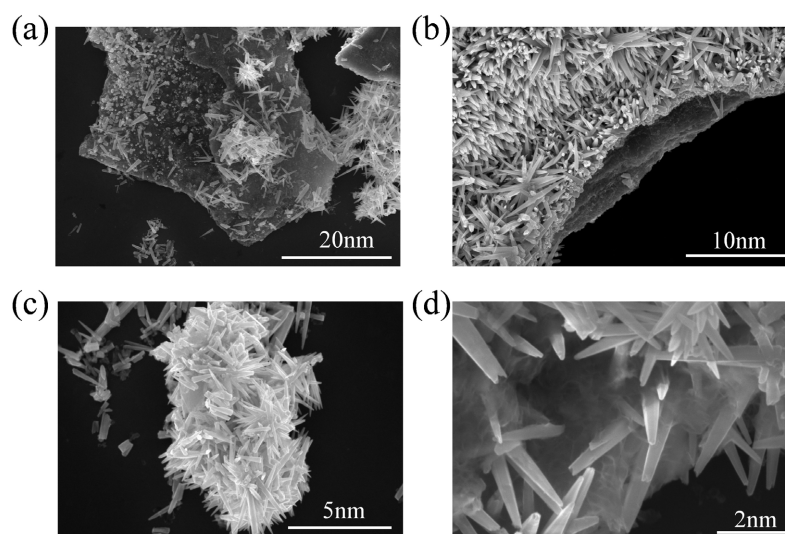


Figure 2. (a)~(d) The morphology of zinc oxide nanowires grown on titanium carbide at different magnifications
图 2. (a)~(d) 不同倍率下碳化钛上生长氧化锌纳米线形貌

在图 3(a)中, ZnO 的衍射峰位与标准 80-74ZnO 匹配良好。无任何杂质峰, 说明 ZnO 的纯度较高。证实了 ZnO/Ti₃C₂ 传感材料的成功制备, 证明了合成方法的可行性。综上所述, XRD 结果完全符合预期。EDX 分析图 3(b)~(d), 元素映射显示 C, O, Zn 和 Ti 均匀分散, 这进一步证实了 ZnO/Ti₃C₂ 纳米复合材料的成功制备。

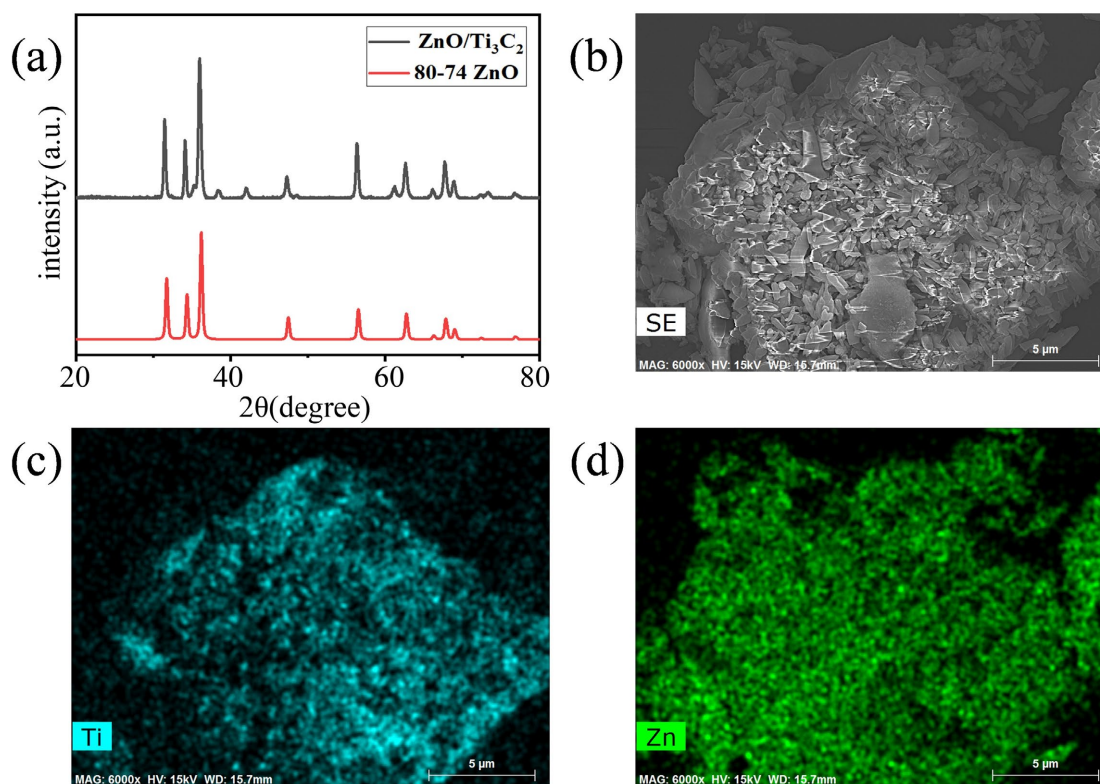


Figure 3. (a) X-ray diffraction patterns of ZnO/Ti₃C₂, 80-74ZnO, (b) SEM images of ZnO/Ti₃C₂, (c)~(d) The element mappings of ZnO/Ti₃C₂

图 3. (a) ZnO/Ti₃C₂ 的 X 射线衍射图谱, (b) ZnO/Ti₃C₂ 的扫描电子显微镜图像, (c)~(d) ZnO/Ti₃C₂ 的元素分布图

3.2. 气敏测试

在图 4(a)中我们测试在 20°C (±1°C)和 10% (±2%)的相对湿度的稳定气氛中进行, ZnO/Ti₃C₂ 对于 100 ppm NO₂ 的气敏响应, 气体传感器响应性被定义为目标气体(R_g)和混合模拟空气(R_a), 响应/恢复时间定义为 90%的总电阻变化所需的时间。可以明显地观察到 ZnO/Ti₃C₂ 对于 50 ppm NO₂ 的气敏响应是非常迅速的, 响应时间大约为 83 毫秒恢复时间为 186 毫秒。ZnO/Ti₃C₂ 对于 50 ppm NO₂ 的灵敏度为 3.5 倍。据报道 ZnO 作为一种 n 型半导体, Ti₃C₂ 为 p 型。从而使二者生长的接触面构成一种特殊的 p-n 结称之为肖特基结。p-n 结形成的耗尽层促进了电子和空穴的漂移转移。当 NO₂ 分子被吸附时, NO₂ 分子获得电子, 并且耗尽层进一步加宽, 从而提高了传输效率并且增大了电阻的变化图 4(b)中为 ZnO/Ti₃C₂ 对五种不同气体的选择性, 测试气体为: 二氧化氮, 硫化氢, 氨气, 二氧化硫以及氢气。从测试结果中, 我们可以清楚地看到 ZnO/Ti₃C₂ 对二氧化氮的优异的选择性和出色的识别能力。同时, 判断一种材料能否应用于实际的生产生活中去, 材料的长期稳定性也是一种必须要测试的数据。图 4(c)中为材料在六十天内的对于 50 ppm NO₂ 的响应监测。从结果来看在为期 60 天的测试中, 响应值的衰减仅仅不到百分之十五。说明 ZnO/Ti₃C₂ 具有良好的长期稳定性。

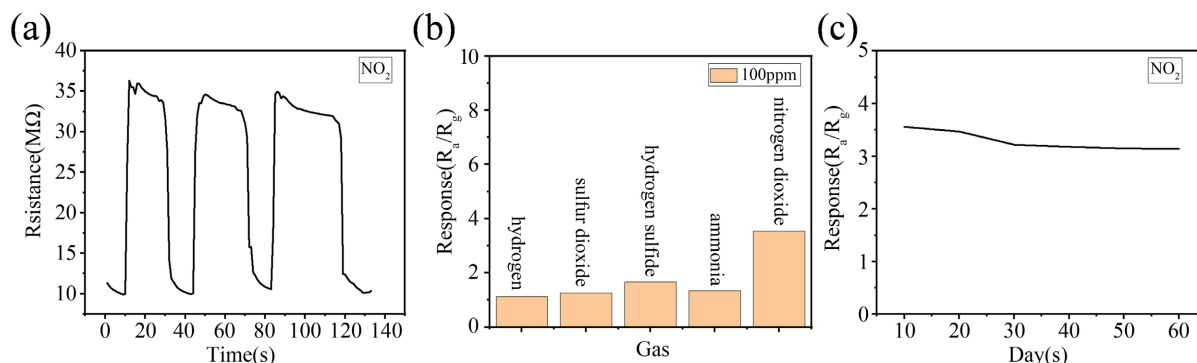


Figure 4. (a) Gas sensing cycle test of the ZnO/Ti₃C₂T_x material; (b) Gas selectivity of the ZnO/Ti₃C₂T_x material; (c) Long-term stability test

图 4. (a) ZnO/Ti₃C₂T_x 材料的气敏循环测试; (b) ZnO/Ti₃C₂T_x 材料的气体选择性; (c) 长期稳定性测试

4. 结论

具有高表面体积比的 Ti₃C₂T_x MXene 纳米片确保了增强吸附的活性位点的可用性。此外, ZnO 纳米粒子与 Ti₃C₂T_x MXene 纳米片之间的多个异质结界面有助于提高检测灵敏度。通过整合各个组分的性能和协同效应, 所得的 ZnO/Ti₃C₂T_x MXene 基气体传感器对 NO₂ 表现出出色的灵敏度。这项作为高性能 MXene 衍生物气体传感器的制造提供了一条新的途径。

参考文献

- [1] Naguib, M. (2011) Two-Dimensional Nanocrystals: Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂ *Advanced Materials*, **23**, 4248-4253.
- [2] Zhao, S., Zhang, H., Luo, J., Wang, Q., Xu, B., Hong, S., *et al.* (2018) Highly Electrically Conductive Three-Dimensional Ti₃C₂T_x MXene/Reduced Graphene Oxide Hybrid Aerogels with Excellent Electromagnetic Interference Shielding Performances. *ACS Nano*, **12**, 11193-11202. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b05739>
- [3] Tang, X., Guo, X., Wu, W. and Wang, G. (2018) 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) as High-performance Electrode Materials for Lithium-based Batteries. *Advanced Energy Materials*, **8**, 1-21. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801897>
- [4] Ren, C.E., Hatzell, K.B., Alhabeb, M., Ling, Z., Mahmoud, K.A. and Gogotsi, Y. (2015) Charge- and Size-Selective Ion Sieving through Ti₃C₂T_x MXene Membranes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**, 4026-4031. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01895>
- [5] Lipatov, A., Alhabeb, M., Lukatskaya, M.R., Boson, A., Gogotsi, Y. and Sinitskii, A. (2016) Effect of Synthesis on Quality, Electronic Properties and Environmental Stability of Individual Monolayer Ti₃C₂ MXene Flakes. *Advanced Electronic Materials*, **2**, Article 1600255. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600255>
- [6] Xu, X., Ma, W., Jiang, H., Wang, X., Liu, W., Wang, M., *et al.* (2025) Highly Selective Triethylamine Gas Sensor Based on ZnO/Ti₃C₂T_x MXene Self-Assembly Heterostructure. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **422**, Article 136595. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136595>
- [7] Yang, Z., Jiang, L., Wang, J., Liu, F., He, J., Liu, A., *et al.* (2021) Flexible Resistive NO₂ Gas Sensor of Three-Dimensional Crumpled MXene Ti₃C₂T_x/ZnO Spheres for Room Temperature Application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **326**, Article 128828. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128828>
- [8] Yao, L., Tian, X., Cui, X., Zhao, R., Chen, T., Xiao, X., *et al.* (2023) Low Operating Temperature and Highly Selective NH₃ Chemiresistive Gas Sensors Based on a Novel 2D Ti₃C₂T_x/ZnO Composite with P-n Heterojunction. *Applied Physics Reviews*, **10**, Article 031414. <https://doi.org/10.1063/5.0138182>