



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112903763 A

(43) 申请公布日 2021.06.04

(21) 申请号 202110223761.3

(22) 申请日 2021.03.01

(71) 申请人 中国石油大学(华东)

地址 266000 山东省青岛市黄岛区长江西路66号

(72) 发明人 张冬至 于素静 曾景斌 李亭亭 王兴伟

(74) 专利代理机构 山东易佰捷知识产权代理事务所(普通合伙) 37326

代理人 臧冰

(51) Int.Cl.

G01N 27/12 (2006.01)

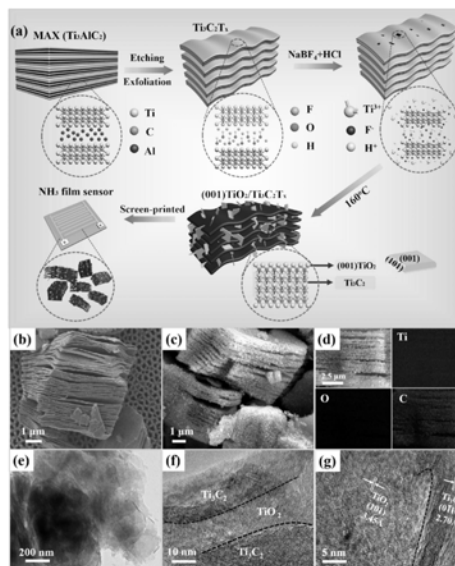
权利要求书2页 说明书13页 附图12页

(54) 发明名称

Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>基氨气传感器制备方法及其光辅助下的感测应用

(57) 摘要

本发明涉及气敏传感器检测技术领域,特别涉及一种Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>基氨气传感器制备方法及其光辅助下的应用。Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>基氨气传感器制备工艺包括合成Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>,以水热法合成(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>及以丝网印刷工艺制备检测肉类挥发气体组分的复合薄膜传感器。所得气敏传感器在氨气检测中的应用中能够借助紫外线光辅助获得更好性能,且有望应用于肉类新鲜度监测,实现对生鲜肉类的挥发气体识别及浓度检测,对保障肉类的食品安全具有重要的现实意义。



1. 一种 $Ti_3C_2T_x$ 基氨气传感器制备方法,其特征在于:制备工艺包括:

①合成 $Ti_3C_2T_x$ :

在室温下,将10g的 $Ti_3AlC_2$ 与100mL 50wt%浓缩的HF水溶液混合2小时;然后将所得的悬浮液水洗,离心并真空干燥获得 $Ti_3C_2T_x$ 粉末;

②以水热法合成(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ :

以所得 $Ti_3C_2T_x$ 粉末为基材,以 $NaBF_4$ 为晶体表面控制剂,以水为溶剂,酸性环境,160℃水热反应8-32h;冷却后,将反应产物水洗涤,离心并真空干燥制得(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 材料;

③以丝网印刷工艺制备检测肉类挥发气体组分的复合薄膜传感器。

2. 根据权利要求1所述的 $Ti_3C_2T_x$ 基氨气传感器制备方法,其特征是:在步骤③中,丝网印刷制备工艺包括:首先,将制备的(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 均匀分散在去离子水中;然后,将获得的分散体复合材料丝网印刷在具有叉指电极微结构的PCB基板上以形成传感膜;测试前,将传感器在60℃真空烘箱中干燥12小时。

3. 根据权利要求1所述的 $Ti_3C_2T_x$ 基氨气传感器制备方法,其特征是:在步骤②中,水热法制备(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 工艺流程包括:

a. 将50mg  $Ti_3C_2T_x$ 添加到1.0mol/L的8mL HCl水溶液中,并添加0.1mol/L的8mL  $NaBF_4$ 作为晶体表面控制剂,搅拌1h以使其均匀分散;b. 然后将其转移至160℃的反应容器中水热放置8-32h,使(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 在 $NaBF_4$ 的诱导下生长;c. 冷却后,将样品用去离子水洗涤,离心并真空干燥过夜。

4. 根据权利要求3所述的 $Ti_3C_2T_x$ 基氨气传感器制备方法,其特征是:在步骤b中,水热放置时间分别0h和8h、12h、16h及32h,并将不加 $NaBF_4$ 水热0h的纯 $Ti_3C_2T_x$ 和8h、12h、16h及32h不同水热放置时间的(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料分别标记为T-T-0h, T-T-8h, T-T-12h, T-T-16h和T-T-32h;更优选水热放置时间为12h,此时理论值检出限LOD为156ppt,氨气动态响应值为1.07。

5. 一种如权利要求1-4中任一项所述制备方法所得(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 材料的气敏传感器在氨气检测中的应用。

6. 根据权利要求5所述的应用,其特征是,测量不同水热放置时间的(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料传感器,对50ppb-30ppm浓度氨气的动态响应、对不同浓度氨水重复性以及氨气检测的选择性。

7. 一种如权利要求1-4中任一项所述制备方法所得(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 材料的气敏传感器在紫外线光辅助下的氨气检测应用。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征是,室温下,将(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 薄膜传感器暴露于浓度范围为5ppb至30ppm的氨气中;传感器的电阻通过记录仪进行测量;在检测过程中,将紫外线光源垂直放置在传感器上方1.5厘米处,进行紫外线照射光辅助感测。

9. 一种如权利要求1-4中任一项所述制备方法所得(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 材料的紫外线光辅助气敏传感器在肉类新鲜度监测中的应用。

10. 根据权利要求9所述的应用,其特征是,通过紫外辅助检测总挥发性碱性氮监测肉类变质,包括生物胺BAs和氨;忽略变质食品中BA的浓度以及基于T-T-12h的传感器对三甲胺气体的响应,通过检测从鱼,猪肉和虾中释放的氨气来判断新鲜度;

其中,将人对氨气的嗅觉阈值设置为 $1mg/m^3$ ,即1.438ppm;选择1ppm和5ppm的氨浓度作

为阈值表示开始和完全变质的肉。

## Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>基氨气传感器制备方法及其光辅助下的感测应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及气敏传感器检测技术领域,尤其涉及一种Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>基氨气传感器制备方法及其光辅助下的应用。

### 背景技术

[0002] 随着人们生活质量的提高,对于保障食品安全,尤其是冷链生鲜食品安全的要求越来越重要。同时储备肉作为应对重大自然灾害、公共卫生事件、动物疫情或者其他突发事件引发市场异常波动和市场调控而储备的肉类产品,成为一种重要资源。众所周知,猪肉,鱼,虾等高蛋白含量食品的变质将导致大部分氮释放到外部,这是肉类分解产生难闻气味的原因。如今,监控肉类的腐烂过程取决于总挥发性碱性氮(TVBN)的检测,其中氨是主要的分解产物。储备肉在长期储存过程中还会形成其他代谢物,例如三甲胺和酯。此外,氨也是环境污染物中最有害的成分之一,对生态环境和人类健康构成了广泛的威胁。因此,对于人类安全和健康,期望开发高性能和实时检测低含量的氨气传感器。

[0003] Mxene作为一种新型的二维过渡金属碳化物,由于其独特的物理和化学特性而广受关注。自发现以来,已在锂离子电池,催化,水净化和气体吸附等方面得到了应用。Mxene中的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>为2D结构,使其具有较高的比表面积,并且表面能够吸附许多终止基团。本申请人预估其在室温下对氨气具有良好的选择性预期。但是,纯Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>气体传感器存在电阻漂移大,响应值低的问题。这就需要技术人员对其进行改性从而提高其传感性能。

[0004] 此外,Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>具有良好的导电性和高载流子迁移率,适合用于光催化中作为助催化劑来加速电子和空穴的迁移。近年来,现有技术人员通过对现有气体敏感材料进行掺杂、改性或温度补偿以改善其传感性能。然而,目前未有公开光辐射尤其是紫外线照射对异质结气敏特性的影响。

[0005] TiO<sub>2</sub>作为一种对氨敏感的金属氧化物,由于其生态友好和出色的光催化性能而被广泛用于气体传感和光催化中。然而单一TiO<sub>2</sub>遇到的关键问题是在检测气体时需要高温操作,并且在光催化应用中载流子复合很严重,这不会产生增强气敏性反应的效果并且妨碍其进一步应用。因此,它需要与其他材料结合以改善其传感性能和光催化活性。

[0006] 目前,针对目标气体的检测主要有气相色谱法、红外光谱法、电化学传感器法、光声光谱法等多种方法,而这些方法有着诸如系统结构复杂,操作繁琐,价格昂贵,功耗较大,工作温度高等多种缺点。生鲜配送环节多为全程低温冷链运输,不仅不适于TiO<sub>2</sub>催化环境,也为新冠病毒或者腐败菌株等致病原的传输提供了土壤。因此为生鲜产品各项气体检测类传感器的便利性、及时性和准确性都提出了更高的要求。

### 发明内容

[0007] 为了克服上述现有技术中存在的问题,分别提供了一种Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>基氨气传感器构建方法及其光辅助下的应用。通过水热合成(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>插层复合材料,并构筑光敏氨气复合薄膜传感器,实现对生鲜肉类的挥发气体识别及浓度检测,对保障肉类的食品安全

具有重要的现实意义。

[0008] 本发明提供如下技术方案：

[0009] 一种 $Ti_3C_2T_x$ 基氨气传感器的构建方法，其中，制备工艺包括：

[0010] ①合成 $Ti_3C_2T_x$ ：

[0011] 在室温下，将10g的 $Ti_3AlC_2$ （简称MAX）与100mL50wt%浓缩的HF水溶液混合2小时；然后将所得的悬浮液水洗，离心并真空干燥获得 $Ti_3C_2T_x$ 粉末；

[0012] ②以水热法合成(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ ：

[0013] 以所得 $Ti_3C_2T_x$ 粉末为基材，以 $NaBF_4$ 为晶体表面控制剂，以水为溶剂，酸性环境，160℃水热反应8-32h；冷却后，将反应产物水洗涤，离心并真空干燥制得(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 材料；

[0014] ③以丝网印刷工艺制备检测肉类挥发气体组分的复合薄膜传感器。

[0015] 进一步，在步骤③中，丝网印刷制备工艺包括：

[0016] 首先，将制备的(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 均匀分散在去离子水中；然后，将获得的分散体复合材料丝网印刷在具有叉指电极微结构的PCB基板上以形成传感膜；测试前，将传感器在60℃真空烘箱中干燥12小时，提高传感器稳定性。

[0017] 进一步，在步骤②中，水热法制备(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 工艺流程包括：

[0018] a. 将50mg  $Ti_3C_2T_x$ 添加到1.0mol/L的8mL HCl水溶液中，并添加0.1mol/L的8mL  $NaBF_4$ 作为晶体表面控制剂，搅拌1h以使其均匀分散；b. 然后将其转移至160℃的反应容器中水热放置8-32h，使(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 在 $NaBF_4$ 的诱导下生长；c. 冷却后，将样品用去离子水洗涤，离心并真空干燥过夜。

[0019] 优选的，在步骤b中，水热放置时间分别0h和8h、12h、16h及32h，并将不加 $NaBF_4$ 水热0h的纯 $Ti_3C_2T_x$ 和8h、12h、16h及32h不同水热放置时间的(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料分别标记为T-T-0h，T-T-8h，T-T-12h，T-T-16h和T-T-32h。更优选水热放置时间为12h，此时理论值检出限LOD为156ppt，氨气动态响应值为1.07。

[0020] 本发明还提供一种上述制备方法所得(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 材料的气敏传感器在氨气检测中的应用。进一步，测量不同水热放置时间的(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料传感器，对50ppb-30ppm浓度氨气的动态响应、对不同浓度氨水重复性以及氨气检测的选择性。

[0021] 本发明接着提供一种上述(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 材料的气敏传感器在紫外线光辅助下的氨气检测应用。进一步，室温下，将(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 薄膜传感器暴露于浓度范围为5ppb至30ppm的氨气中；传感器的电阻通过记录仪进行测量；在检测过程中，将紫外线光源垂直放置在传感器上方1.5厘米处，进行紫外线照射光辅助感测。

[0022] 本发明继续提供一种上述(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料的紫外线光辅助气敏传感器在肉类新鲜度监测中的应用。

[0023] 与现有技术相比，本发明的有益效果：

[0024] 本发明制备了基于(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的传感器来实现室温下氨的痕量检测。有无紫外线照射的比较实验证实，紫外线能够有效地提高本发明传感器的灵敏度。基于3的信噪比，在紫外线照射下获得了超低检测限156ppt。本发明通过DFT计算了 $TiO_2$ 的不同晶面对氨气传感性能的影响并公开了感测机理。此外，本发明还设计了一种包含NFC单元和微控制器的集成电路报警系统，能够方便且经济高效地检测鱼、猪肉和虾的新鲜度。因此，(001)

TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料是一种具备有益前景的传感材料,能用于日常生活中的氨感测和肉类新鲜度监测。

### 附图说明

[0025] 附图用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本发明,并不构成对本发明的限制。

[0026] 在附图中:

[0027] 图1本发明基于(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的传感器的材料示意图;

[0028] 其中,(a)是本发明基于(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的传感器的材料制备过程图;

[0029] (b)是本发明手风琴状的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>SEM图像;(c-g)是本发明(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料的(c)SEM图像;(d)Ti, O, C的EDX元素映射;(e)200nm高分辨率TEM图像;(f)10nm高分辨率TEM图像;(g)5nm高分辨率TEM图像。

[0030] 图2本发明(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料T-T-12h光谱图;

[0031] 其中,(a)-(c)是纯Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的T-T-0h及本发明(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料的T-T-8h, T-T-12h, T-T-16h和T-T-32h的(a)XRD图,(b)紫外可见漫反射光谱,(c)FTIR光谱;

[0032] (d)是本发明(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料T-T-12h在吸附氨之前和之后的FTIR光谱;

[0033] (e)-(h)是纯Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的T-T-0h及本发明(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料的(e)总XPS测量光谱;(f)Ti 2p的XPS光谱,(g)O 1s的XPS光谱和(h)C 1s的XPS光谱。

[0034] 图3是纯Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>和本发明(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>基传感器检测应用谱图;

[0035] 其中,(a)纯Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>和(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>基传感器对室温下浓度范围为50ppb到30ppm的氨的动态电阻曲线,(b)动态响应曲线,(c)拟合函数曲线。

[0036] (d)是基于Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>和本发明(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的传感器对30ppm氨的响应-恢复曲线。

[0037] (e)基于T-T-12h的传感器对0.25、1和10ppm氨水的重复性。(f)基于Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>和(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的传感器的选择性。

[0038] 图4氨气分子吸附在Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (010)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和(110)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>上的结构状态示意图;

[0039] 其中,(a)和(b)是上述四种材料最稳定吸附构型的(a)顶视图和(b)侧视图;银:Ti,灰色:C,红色:O,蓝色:N,白色:H。

[0040] (c)是氨吸附后Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的电荷密度;(d)是氨吸附后(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的电荷密度;

[0041] (e)(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在吸附氨之前的总态密度TDOS和部分状态密度PDOS图;

[0042] (f)(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在吸附氨之后和总态密度TDOS和部分状态密度PDOS图。

[0043] 图5本发明在紫外线光辅助下的氨气检测应用谱图;

[0044] 其中,(a)是(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的T-T-8h, T-T-12h, T-T-16h和T-T-32h对浓度为5ppm氨的传感器感测响应图;

[0045] (b)-(i)是(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的T-T-12h传感器在紫外线光辅助下的氨气检测应用中:

[0046] 对浓度范围为50ppb至30ppm氨的 (b) 动态响应曲线 (c) 函数拟合曲线; 对5ppb至40ppb的超低氨浓度的 (d) 动态响应曲线, (e) 函数拟合曲线; (f) 暴露于五个月以上的氨气中的时间稳定性; (g) 五本本发明传感器的可重复性; (h) 在相对湿度为11%至83%下, 对1ppm氨的响应变化; (i) 传感器响应及响应/恢复时间, 分别与相对湿度RH的关系图。

[0047] 图6(a)  $Ti_3C_2T_x$  和 (001)  $TiO_2$  的能带图以及 (b) (001)  $TiO_2/Ti_3C_2O_2$  在紫外线照射下氨气传感机理的示意图。

[0048] 图7在不同时间间隔内的腐烂过程释放氨气后, 本发明 (001)  $TiO_2/Ti_3C_2O_2$  传感器的响应图, (a) - (b) 新鲜鱼, (c) - (d) 猪肉, (e) - (f) 虾。

[0049] 图8. 集成电路报警系统示意图;

[0050] 其中, (a) 结构框图; 对鱼的 (b) “新鲜”, (c) “开始腐败” 和 (d) “腐败” 状态监测图。

[0051] 图9. 用于测试紫外线辅助气体传感响应的实验装置示意图。

[0052] 图10.  $TiO_2/Ti_3C_2T_x$  复合材料通过直接水热反应12h没有添加 $NaBF_4$ 所得复合材料的SEM图像 (a) T-T-8h, (b) T-T-16h, (c) T-T-32h, (d)  $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 。

[0053] 图11.  $Ti_3C_2T_x$  和 (001)  $TiO_2/Ti_3C_2T_x$  (T-T-12h) 复合材料的热重分析。

[0054] 图12. 基于T-T-12h的传感器在UV开/关切换期间的电阻变化。

[0055] 图13. 直接水热反应12h制得的 $TiO_2/Ti_3C_2T_x$  复合材料在紫外线照射下对氨浓度从50ppb到30ppm的动态响应曲线。

[0056] 图14. 基于T-T-12h的传感器对10ppm  $NH_3$ 、10ppm  $NH_3$ 和10ppm三甲胺TMA混合物的响应。

[0057] 图15. 集成电路报警系统的照片; 其中, 红色虚线框说明了集成电路组件的位置。

## 具体实施方式

[0058] 本发明复合体系传感器的气体传感性能将受到 $TiO_2$ 暴露晶面的影响, 实验数据证实 (001) 晶面是吸附气体分子的有效晶面。而且, 金属氧化物半导体暴露的活性晶面会影响其催化活性。当暴露的 (001) 晶面和 (100) 晶面共存时, 其催化活性达到最高。因此, 本发明不仅为了能在一定程度上增强气体感测性能, 同时控制晶面合成使得 $TiO_2$ 的光催化作用得以体现和放大。

[0059] 进而, 本发明提供了一种通过简易的水热法来合成 (001)  $TiO_2/Ti_3C_2T_x$  异质结构的材料, 该方法能够在不同的时间条件下控制 $TiO_2$ 含量的增长。与纯Mxene及其他现有材料相比, 反应时间为12小时的 (001)  $TiO_2/Ti_3C_2T_x$  传感器对氨气具有出色的检测限、选择性和灵敏度、快速响应/恢复时间、以及出色的重复性和稳定性。更重要的是, 所得传感器的灵敏度提高了一倍, 并且在紫外线照射下理论检测极限能够达到156ppt。此外, 能够通过密度泛函理论 (DFT) 阐明传感机理以及不同晶面对氨传感特性的影响。

[0060] 进一步, 本发明公开了一种基于 (001)  $TiO_2/Ti_3C_2T_x$  传感器的包括近场通信 (NFC) 和微控制器单元的实时监测系统, 能够检测猪肉、鱼和虾等生鲜产品的新鲜度, 有望为人类日常生活带来便利并具有优良的实际应用价值。

[0061] 以下结合附图对本发明的优选实施例进行说明, 应当理解, 此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明, 并不用于限定本发明。

[0062] 实施例

[0063] 一种 $Ti_3C_2T_x$ 基氨气传感器的构建方法,其中,制备工艺包括:

[0064] ①合成 $Ti_3C_2T_x$ :

[0065] 在室温下,将10g的 $Ti_3AlC_2$ (简称MAX)与100mL50wt%浓缩的HF水溶液混合2小时;然后将所得的悬浮液用去离子水洗涤,离心并真空干燥获得 $Ti_3C_2T_x$ 粉末;

[0066] ②以水热法合成(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ :

[0067] 以所得 $Ti_3C_2T_x$ 粉末为基材,以 $NaBF_4$ 为晶体表面控制剂,以水为溶剂,酸性环境,160℃水热反应8-32h;以冷却后,将反应产物用去离子水洗涤,离心并真空干燥制得(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 材料;

[0068] ③以丝网印刷工艺制备检测肉类挥发气体组分的复合薄膜传感器。

[0069] 氨气传感装置的示意图如图9所示。所有实验均在室温下进行。将(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 薄膜传感器暴露于浓度范围为5ppb至30ppm的氨气中。传感器的电阻通过RS-232接口连接到计算机的数据记录仪(Keysight 34470A)进行测量。在测试过程中,将紫外线光源垂直放置在传感器上方1.5厘米处,并通过3.8V直流电源供电。在此实验中,使用归一化响应(S)评估传感器的传感性能,该性能定义为传感器在空气中的电阻( $R_a$ )与氨气( $R_g$ )的比值。

[0070] 优选的,叉指回形电极采用微纳制造工艺,通过在基板表面溅射沉积、光刻、蚀刻及剥离工艺流程,在衬底(尺寸优选 $8 \times 8$ mm)表面制备得到铜镍合金电极。制备工艺,更优选包括(a)溅射沉积铜镍合金层,(b)贴感光干膜,(c)贴底片,紫外曝光处理,(d)显影,1wt%碳酸钠溶液,水洗处理干膜,(f)剥离,采用氢氧化钠溶液去除干膜。

[0071] 进一步,在步骤③中,丝网印刷制备工艺包括:

[0072] 首先,将制备的(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 均匀分散在去离子水中;然后,将获得的分散体复合材料丝网印刷在具有叉指电极微结构的PCB基板上以形成传感膜;测试前,将传感器在60℃真空烘箱中干燥12小时,提高传感器稳定性。(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 基传感器的制造过程如图1(a)所示。

[0073] 进一步,在步骤②中,水热法制备(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 工艺流程包括:

[0074] 将50mg  $Ti_3C_2T_x$ 添加到1.0mol/L的8mL HCl水溶液中,并添加0.1mol/L的8mL  $NaBF_4$ 作为晶体表面控制剂,搅拌1h以使其均匀分散。然后将其转移至160℃的50mL PTFE水热反应釜中放置8-32h。冷却后,将样品用去离子水洗涤,离心并真空干燥过夜。(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 能够在 $NaBF_4$ 的诱导下生长,如图1(a)所示。

[0075] 在实施例中,为方便描述将不水热0h纯 $Ti_3C_2T_x$ 和8h、12h、16h及32h不同水热放置时间的(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料分别标记为T-T-0h,T-T-8h,T-T-12h,T-T-16h和T-T-32h。本实施例水热合成的最优选放置时间为12h,即T-T-12h为最优品,此时理论值检出限LOD为156ppt,氨气动态响应值为1.07。

[0076] 气敏材料(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的表征

[0077] 本实施例使用SEM、TEM、XRD、UV-FTIR、XPS和TGA表征方法对(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料进行表面结构和微观组成的分析,表征仪器和条件如下所述,但表征不仅限于此。

[0078] 使用扫描电子显微镜(Hitachi,S4800)和透射电子显微镜(JEOL,JEM-2100F)观察(001) $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 样品的形貌和微观结构。使用具有 $CuK\alpha(\lambda=1.5406\text{\AA})$ 辐射(Rigaku D/Max2500PC)的X射线衍射仪对样品的结构进行XRD测量。使用紫外可见分光光度计(UV1700



PharmaSpec) 测量UV-vis漫反射光谱。FTIR表征使用170SX FTIR光谱仪(美国尼科莱特)进行。使用XPS光谱仪(Thermo Scientific K-Alpha)进行样品的元素组成和表面化学分析。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和(001)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的热重(TGA)分析是通过Mettler Toledo TGA仪器在25-700°C的温度下在氮气气氛下以10K  $\text{min}^{-1}$ 的加热速率进行的。

[0079] 本实施例 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和(001)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的形貌:

[0080] 如图1(b)-(g)所示,具有典型形态的单个 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 样品显示出相当规则的分层手风琴状结构,如图1(b)所示。对于图1(c)所示的T-T-12h复合材料,(001)  $\text{TiO}_2$ 纳米片沿 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面均匀和横向生长以形成异质结构,这大大增加了材料的比表面积并有效改善了电荷传导。此外,从图10(a)-(c)数据明显得出,随着水热时间变长,生成了更多的(001)  $\text{TiO}_2$ 纳米片。当反应时间达到32h时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层状结构被破坏,形成无序团聚体,表明所有的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 均转化为 $\text{TiO}_2$ 。因此水热生长过程的反应放置时间至关重要。此外,对比例不添加晶面控制剂 $\text{NaBF}_4$ ,采用直接水热法合成的方法,制备了 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料,如图10(d)所示, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面为球形的 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒,与本实施例形态形成对比。

[0081] 通过能量色散X射线光谱(EDX)的元素光谱测试了T-T-12h样品上元素的组成和分布:

[0082] 如图1(d)所示能够观察到Ti、O和C元素均匀地分布在表面上。图1(e)-(g)显示了T-T-12h样品的TEM和HRTEM图像。十分重要的是,(001)  $\text{TiO}_2$ 纳米片均匀地嵌入到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中,如图1(e)所示。这说明(001)  $\text{TiO}_2$ 纳米片在手风琴状结构之间从外到内生长。如图1(f)所示,虚线表示 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与(001)  $\text{TiO}_2$ 之间的界面,进一步证明了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层状结构和(001)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的夹心结构。此外,从图1(g)能够详细看到, $\text{TiO}_2$ 的(1 0 1)平面和 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的(0  $\bar{1}$  1 0)平面的晶格条纹分别为3.45Å和2.70Å。

[0083] 总而言之,(001)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 独特的异质结构有利于为气体分子提供比其他现有结构更多的吸附位点,进一步促进载流子迁移并提高光催化活性,且相较而言T-T-12h最优。

[0084] 本实施例 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和(001)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的光谱表征:

[0085] 如图2(a)所示,通过XRD公开了T-T-0h,T-T-8h,T-T-12h,T-T-16h和T-T-32h样品的晶体结构和取向。它们的衍射峰与标准品一致,表明T-T-0h具有高纯度并且在水热氧化后产生锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 相。能够清楚地看到,随着水热时间的增加, $\text{TiO}_2$ 的衍射峰变得更加明显,表明 $\text{TiO}_2$ 纳米片的数量明显增加。此外,当水热时间达到32h时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的衍射峰消失,表明所有 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 已被完全氧化为 $\text{TiO}_2$ 。

[0086] 图2(b)展示了T-T-0h,T-T-8h,T-T-12h,T-T-16h和T-T-32h样品的紫外可见漫反射光谱,以及他们的光学性质。由于T-T-0h在整个光谱范围内都有很强的光吸收, $\text{TiO}_2$ 在可见光区域几乎没有光吸收。因此,该(001)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料在紫外线区域具有更强的光吸收能力和光催化活性。

[0087] 为了使技术人员更好地理解本发明的表面吸附基团,进行了FT-IR光谱表征。如图2(c)所示,在T-T-0小时,T-T-8小时,T-T-12小时,T-T-16小时和T-T-32小时样品中的3431 $\text{cm}^{-1}$ 和1628 $\text{cm}^{-1}$ 处有宽峰,它们对应于存在于其表面的官能团羟基(-OH)。随着水热反应的进行,Ti-O-Ti在547 $\text{cm}^{-1}$ 处的拉伸振动峰强度变强,这也表明生成了更多的 $\text{TiO}_2$ 。图2(d)显示了T-T-12h样品暴露于氨气之前和之后的FT-IR光谱的比较。氨气被吸附后,N-H键

的峰出现在685、1382和3395 $\text{cm}^{-1}$ 处。这些结果表明氨气与基于T-T-12h的传感器之间有很强的相互作用,这是传感器对氨具有高选择性的原因之一。

[0088] XPS公开不仅表征了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (T-T-12h)表面的元素组成,而且证实了在(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 特定界面处形成的异质结。结果清楚地表明,这两个样品主要由Ti,C,O和F元素组成如图2(e)所示。如图2(f)所示, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的Ti 2p区域能够分为以Ti 2p<sub>3/2</sub>为中心的Ti-C(Ti<sup>+</sup>),Ti-X(Ti<sup>2+</sup>)和TiO<sup>2</sup>(Ti<sup>4+</sup>),相应的结合能分别为453.8、455.2、459.8eV,其中Ti-X被视为亚化学计量的碳化钛或碳氧化钛。Ti 2p<sub>1/2</sub>在461.4eV时称为C-Ti-F<sub>x</sub>。对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行水热氧化后,Ti-C键的强度降低,C-Ti-F<sub>x</sub>键消失,TiO<sub>2</sub>峰出现在以463.5eV为中心的Ti 2p<sub>1/2</sub>处,表明水热反应促进了水合物的转化。一些 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 变成(001) $\text{TiO}_2$ 纳米片如图2(f)所示。使用位于528.4、530.6、532.1和533.4eV的四个成分拟合 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 样品的O1s核心能级如图2(g)所示,这四个成分分别对应于表面吸附O、Ti-O-Ti,Ti-OH和C-O键。水热氧化后吸附在(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面的O物种参与反应生成TiO<sub>2</sub>,这导致Ti-O-Ti键向右移动并在528.9eV处增加。在532.1eV处形成的Ti-OH键表明在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的表面上存在-OH基团,有效地增加了材料表面的气体吸附位。图2(h)表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的C1s光谱在280.4、283.3、285.3、286.9eV处出现四个峰,这可归因于Ti-C,C-C,C-O和C-F键的形成。令人惊讶的是,水热氧化后,在C1s光谱中281.8eV处出现了一个新的C-Ti-O键,证明在(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 界面上形成了异质结。TGA分析表明, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的重量损失在低于600℃时约为35.591%,如图11所示,这是由于去除了吸收的水分以及附着在 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 表面的某些基团所致。此外,(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的失重非常缓慢,整个过程仅降低了7.55%,这表明(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合异质结构具有较高的稳定性。

[0089] 本发明还提供一种上述(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的气敏传感器在氨气检测中的应用。

[0090] 进一步,测量不同水热放置时间的(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料传感器,对50ppb-30ppm浓度氨气的动态响应、对不同浓度氨水重复性以及氨气检测的选择性。

[0091] 图3(a)为基于纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的传感器的动态电阻曲线。显然,T-T-0h的电阻在暴露于氨气时会增加,这是由于其金属导电性所致。氨气吸附后载流子数量减少,通道电阻增加。然而,当注入氨气时,基于(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的传感器的电阻降低,这归因于(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料表现出n型半导体特性。此外,能够清楚地看到,基于(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的传感器的基线电阻远大于基于纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的传感器的基线电阻,并且随着水热时间的增加而增加。

[0092] 相应的动态响应曲线于图3(b)显示,基于(001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的传感器比纯基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的传感器对氨气更敏感,并且检测限更低。基于T-T-8h,T-T-12h,T-T-16h和T-T-32h的传感器即使在50ppb的极低气体浓度下也显示出强大而稳定的响应信号,基于T-T-12h传感器的响应值为1.07。在这些传感器中,基于T-T-12h的传感器显示出对氨气的最高响应值,这表明太长或太短的水热时间都会降低传感器对氨气的响应。如图3(c)所示,所有传感器的气体响应均与气体浓度成正比,并且在50ppb-30ppm的氨气范围内显示出良好的线性关系。基于T-T-12h的传感器显示出最高的灵敏度和线性度,其拟合系数接近1。

[0093] 除了出色的灵敏度外,基于T-T-12h的传感器还在响应/恢复时间,可重复性和选择性方面表现出良好的耐用性。以30ppm氨气为例基于T-T-12h的传感器的响应/恢复时间

$t_{90\%}$ , 达到电阻下降和恢复90%的时间, 为10s和5s。在这五个传感器中T-T-12h具有最快的响应/恢复时间, 如图3 (d) 所示。

[0094] 为了验证传感器的实用性, 通过暴露于0.25、1和10ppm不同浓度氨水对传感器的可重复性进行了测试, 如图3 (e) 所示。该传感器在响应时会出现轻微的基线漂移, 并且能够反复响应并恢复到气体。这能够归因于室温下氨的吸附和解吸, 反映了氨气与传感器之间适度的结合强度。从图3 (f) 能够清楚地看出, 这五个传感器对浓度为10ppm的典型还原气体的响应比相同浓度的氨的响应要弱得多。其中, 基于T-T-12h的传感器对大多数此类气体显示出从1到2的响应 ( $R_a/R_g$ )。例如, 对甲醛的响应小于氨响应的三分之一。基于T-T-12h的传感器对氨和其他气体的响应比率在4到7之间变化, 这表明它能够准确检测氨并充分消除其他气体的干扰。

[0095] 进一步, 对氨气传感特性进行DFT模拟, 使用Material Studio软件建立气体吸附模型, 并计算能量和几何参数, 从理论上证明掺杂不同TiO<sub>2</sub>晶面的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>体系对氨气传感性能的影响。

[0096] 通过理论计算表明, 当表面终止基团为O时, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在能量上最有利且更稳定。因此, 本发明优选在计算中使用表面O终止基团的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>。除了验证实验部分中(001)晶面TiO<sub>2</sub>的吸附行为外, 本发明还公开了TiO<sub>2</sub>的(010)晶面和(110)晶面, 分别建立了(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (010)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和(110)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系统模型。

[0097] 基于DFT的第一性原理计算是通过DMol<sup>3</sup>封装在自旋极化帧中进行的。气体分子与非共价化学官能化之间的相互作用用格里姆的经验扩散校正密度泛函理论DFT-D进行解释。此外, 将真空区域的厚度设置为25 Å, 以避免相邻分子层的影响。吸附计算后最稳定的几何吸附系统如图4 (a) 和 (b) 所示。使用以下公式计算吸附能 $E_{ad}$ :

$$E_{ad} = E_{gas/system} - E_{system} - E_{gas}$$

[0099] 其中 $E_{gas/system}$ 是整个系统吸附后的总能量,  $E_{system}$ 是Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (010)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和(110)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系统的能量,  $E_{gas}$ 是孤立的氨气分子的能量。

[0100]  $E_{ad}$ 的负值表示吸附过程是放热反应。此外, 表2总结了根据DFT计算出吸附后参数的更详细的信息。距离表示氨气分子与底物之间的最短垂直距离。CT是指氨分子转移至底物的电荷量。正值表示氨分子充当电子给体并将电子转移到基材上。计算结果表明, 与(010)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和(110)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>相比, (001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系的吸附能最大, 表明与氨气的相互作用最强。通过与(001)TiO<sub>2</sub>结合优化Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的电性能。结合氨气吸附前后的几何构型变化, 很明显氨分子的N-H键在Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的表面上起着重要的作用。与纯Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>相比, (001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>吸附体系中N-H键的延伸更明显, 氨分子与底物之间的距离更短, 绝对吸附能从1.086eV增加到1.934eV, 电子转移数最大, 表明与(001)TiO<sub>2</sub>的结合大大提高了氨气的吸附强度。从上述信息能够清楚地得出结论, (001)晶面的TiO<sub>2</sub>与Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的复合是最有利于氨吸附的, 并且在本发明的实验中, 其对氨的响应比纯Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>传感器高得多。

[0101] 进一步, 通过电荷密度和态密度DOS图, 验证Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的氨感测机理。图4 (c) 和 (d) 示出了Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系统吸附氨气的电子密度图。红色和蓝色区域分别代表电子密度的增加和减少。H原子失去电子, N原子附近的电子密度增加, 而Ti原子的电子密度显著增加, 这与氨气分子将一部分电子转移到衬底上的结论非常吻合。

图4(e)和(f)绘制了(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系统吸附前后的DOS曲线。(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系统在吸附前后的总态密度TDOS变化相似,这表明电荷转移行为发生在系统内部。此外,从部分状态密度PDOS能够看出,吸附的N-2p和H-1s状态占据了费米能量附近的自旋向上和向下旋转状态之间的带隙以及自旋分裂状态不见了。

[0102] 重要的是,N-2p和H-1s轨道从-0.8eV的峰值下降到0.1eV,Ti-4d(来自Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)和O-2p(来自(001)TiO<sub>2</sub>和Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)的轨道峰值增大至-0.03eV,-0.14eV和-0.18eV,这进一步证明了电荷从氨气分子转移到基底上。此外,从图4(f)中还能够看出,N-2p(来自氨气),Ti-4d和O-2p(来自(001)TiO<sub>2</sub>和Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)轨道在-0.18eV,-0.14eV和0.02eV处具有相似的峰形,这表明氨气分子与(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之间存在强杂交。

[0103] 本发明接着提供一种上述(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料的气敏传感器在紫外线光辅助下的氨气检测应用。

[0104] 进一步,氨气传感装置的示意图如图9所示。所有检测均在室温下进行。将(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>薄膜传感器暴露于浓度范围为5ppb至30ppm的氨气中。传感器的电阻通过RS-232接口连接到计算机的数据记录仪(Keysight 34470A)进行测量。在检测过程中,将紫外线光源垂直放置在传感器上方1.5厘米处,并通过3.8V直流电源供电。在此实施例中,使用归一化响应S评估传感器的传感性能,该性能定义为传感器在空气中的电阻R<sub>a</sub>与氨气R<sub>g</sub>的比值。

[0105] 由于(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对紫外光有强的吸收作用,本实施例具体公开其在紫外光照射下T-T-8h,T-T-12h,T-T-16h和T-T-32h的气体敏感特性。在该检测中使用波长为365nm的UV发光二极管。如图5(a)所示,四个传感器在紫外光照射下暴露于5ppm的氨气中,基于T-T-8h,T-T-12h,T-T-16h和T-T-32h的传感器的响应分别提高了0.52、5.15、2.23和1.56。其中, $S_{UV} - S_{Normal}$ , $S_{UV}$ 和 $S_{Normal}$ 分别是指具有或不具有UV照射的传感器的响应。显然,基于T-T-12h的传感器在紫外光下的响应增加最大。这是由于活性TiO<sub>2</sub>的含量和(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>异质结的数量在氨气吸附作用中达到了动态平衡,这有利于光生载流子的产生和分离,并增强了吸附效果。

[0106] 因此,针对基于T-T-12h的传感器进行了以下检测:

[0107] 在打开/关闭UV光条件下基于T-T-12h的传感器的电阻变化,如图12中所示。显然,当打开紫外灯时,电阻会降低,并且能够在100s内稳定电阻。基于T-T-12h的传感器在四个周期内表现出周期性且可逆的紫外线感应,这表明在紫外线照射下电荷分离得到增强,并有助于改善其气体传感性能。

[0108] 基于T-T-12h的传感器在紫外线照射下暴露于50ppb-30ppm氨气的动态响应,如图5(b)所示。紫外线照射后,由于产生了大量光生电子传感器响应急剧增加。与没有紫外照射的情况相比,在增强的传感器响应方面表现出更好的性能,分别为0.5ppm:1.9vs 1.3,5ppm:9.1vs 4.2,10ppm:12.6vs 7.4,20ppm:24.3vs 12.6,30ppm:40.6vs 20.2。如图5(c)所示,随着在紫外线照射下氨气响应增加,拟合曲线显示出1.26/ppm的灵敏度和良好的线性 $R^2=0.98$ 。显然,与没有紫外线照射相比,灵敏度大约提高了一倍。

[0109] 此外,还通过对比例验证了在紫外线照射下通过直接水热反应12小时制得的TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料对氨气的响应,与本发明(001)TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>相比,TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料的敏感性较差,如图13所示。

[0110] 此外,即使是在5-40ppb超低浓度的氨气环境中,在紫外线照射下该传感器也具有出色的灵敏度5ppb, $S=1.023$ ,以及线性拟合系数 $R^2=0.989$ ,如图5(d)-图5(e)所示。但是,在没有紫外线照射的情况下,没有检测到5ppb低浓度氨气的信号,这进一步证明,借助紫外线照射能够在灵敏度和检测极限方面提高传感器的传感性能。

[0111] 除了在紫外线辅助下的高灵敏度之外,基于3的信噪比,理论检测极限为156ppt,这能够归因于在紫外线照明下产生的载流子能够显著改变传感器的电阻,从而便于检测如氨等还原性气体。另一方面,测量了基于T-T-12h的传感器在240天内对10ppb,100ppb,250ppb,1ppm不同浓度的氨的响应。传感器的响应没有显示出明显的衰减,如图5(f)所示,表明它具有出色的长期稳定性。在大规模工业化中,必须确保传感器批次之间的可重复性。因此,准备了若干基于T-T-12h的传感器,并在相同条件下进行了测试,如图5(g)所示。这些传感器响应的最大标准偏差小于0.49%,表明它们在批次之间具有很高的稳定性和可靠性。这些结果为其将来的商业化应用提供了稳定性保证。

[0112] 湿度是影响气体传感器工作的不可忽略因素。由于在紫外线下物理吸附的水分子的分解增强,因此能够借助紫外线照射降低湿度干扰。因此,公开了在紫外线照射下相对湿度分别为11%RH,25%RH,43%RH,67%RH和83%RH时,暴露于1ppm氨水的传感器的传感性能。图5(h)显示,与25%RH,43%RH和67%RH相比,传感器在11%RH和83%RH中具有较小的响应值。这种现象可归因于水分子在低RH下优先吸附在与氧空位有关的缺陷部位上,从而减少了氧在其表面上的吸附。在较高的相对湿度下,大量物理吸附在传感器表面的水分子将捕获光生电子,这不利于氨参与反应。两者合计,适量水分子的存在将有助于氨吸附在传感器表面并增强气体响应。但是,过量的水分子将占据传感材料的吸附位,这不利于氨的吸附和气体响应。结果,基于T-T-12h的传感器的响应显示出随相对湿度的增加先上升然后下降的趋势。值得注意的是,传感器的响应值在25%-67%RH时相对稳定。此外,响应/恢复时间随湿度的变化略有波动,如图5(i),这与传感器表面反应过程的复杂性有关。

[0113] 基于以上应用的检测结果,本发明额外公开了一种(001)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基传感器在紫外线照射下的氨感测应用机理。检测数据表明,(001)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的带隙为1.6eV,介于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (0.1eV)和(001)  $\text{TiO}_2$ (3.22eV)之间,如图6(a)所示。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (3.4eV)的功函数低于(001)  $\text{TiO}_2$ (4.6eV),因此肖特基势垒将在其界面处形成,这大大提高了电子-空穴对的分离效率并抑制了它们的复合。因此,紫外线辅助照明显著提高了(001)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 传感器的灵敏度。下面详细说明光激发条件下(001)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的传感动态过程。

[0114] 由于紫外线(365nm,3.4eV)的光能大于(001)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的带隙(1.6eV),因此从图6(b)能够看出,紫外线能够激发(001)  $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面上的电子-空穴对( $h\nu \rightarrow h^+(h\nu) + e^-(h\nu)$ )。结果,更多的电子和空穴参与反应。氧气分子首先在空气被离子化成 $\text{O}_2^-$ ,然后在紫外线的照射下激发出更多的 $\text{O}_2^-$ ( $\text{O}_2 + e^-(h\nu) \rightarrow \text{O}_2^-(h\nu)$ )。 $\text{O}_2^-$ 能够进一步吸收激发的电子并将其转化为 $2\text{O}^-$ ( $\text{O}_2^-(h\nu) + e^-(h\nu) \rightarrow 2\text{O}^-$ )。因此,(001)  $\text{TiO}_2$ 表面上的吸收位点增加。另一方面,在FT-IR中已经证明在(001)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的表面上存在许多羟基键,并且这些羟基键被认为是氨气的有效化学吸附位点。在(001)  $\text{TiO}_2$ 价带中被紫外线激发的空穴将与表面上的羟基键相互作用,并将其转换为羟基自由基( $-\text{OH} + h^+(h\nu) \rightarrow \cdot\text{OH}$ )。

[0115] 另外,由紫外线激发产生的空穴增强了 $\text{O}_2^-$ 的中和作用和吸附分子的解吸作用。这些空穴能够从(001)  $\text{TiO}_2$ 流入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ,因此 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中的空穴浓度增加,这为氨分子提供了更

多的吸附位点。 $Ti_3C_2T_x$ 中的激发电子能够克服(001)  $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的势垒并移动到(001)  $TiO_2$ 的导带。(001)  $TiO_2$ 导带中的激发电子将吸收更多的氧气并与气体分子发生反应,从而有效地降低了气体吸收位点的活化能( $4NH_3+3O_2^-(hv) \rightarrow 2N_2+6H_2O+3e^-$ )。此时,与气体反应后捕获的电子将释放回导带,导致电子耗尽层变薄,传感器的电阻减小,从而提高了传感能力。

[0116] 与其他基于 $Ti_3C_2$ 和基于金属氧化物的氨气传感器的对比比例性能比较:

[0117] 表1列出了本发明基于(001)  $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 的传感器以及现有技术的基于 $Ti_3C_2$ 和金属氧化物的氨气传感器的传感性能比较。关于增强氨气传感性能的研究,许多研究人员通过掺杂贵金属,二维复合材料和氧化物来改善氨气检测。 $Ti_3C_2T_x$  MXene作为一种新型的二维材料,已被证明对氨气具有出色的选择性。尽管如此,很少有关于将 $Ti_3C_2T_x$ 复合材料用于气体传感器的报道。通过在 $Ti_3C_2T_x$ 上原位生长(001)  $TiO_2$ 的方法制备的传感器的传感性能明显优于其他基于 $Ti_3C_2T_x$ 的氨传感器。此外,本发明还比较了有无紫外线照射下基于金属氧化物的氨气传感器的性能。根据研究,目前尚无基于金属氧化物的氨气传感器能够在室温下达到亚ppb级的氨气检测。Kwak等人在他们的实验中,使用单个 $MoO_3$ 纳米带实现了50ppb氨的检测,理论检测限为280ppt。但是,基于 $MoO_3$ 纳米带的传感器需要更高的工作温度450°C,这会导致更多的能耗消耗,且无法应用于常规检测。

[0118] 因此,继续提供一种上述(001)  $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ 复合材料的紫外线光辅助气敏传感器在肉类新鲜度监测中的应用。

[0119] 总挥发性碱性氮(TVBN)的检测是监测肉类变质的重要方法,包括生物胺(BAs)和氨。由于能够忽略变质食品中BA的浓度以及基于T-T-12h的传感器对三甲胺气体的响应,如图14所示。因此能够通过检测从鱼,猪肉和虾中释放的氨气来判断新鲜度。参照“气味污染物排放标签”(GB14554-93)中规定的气味污染物一级排放标准,将人对氨气的嗅觉阈值设置为 $1mg/m^3$ ,即1.438ppm。由于人类嗅觉系统在刺激气味的强度上有细微的差别,因此当肉开始腐烂时,本发明将氨释放浓度设置为1ppm。为了说明本发明的传感器在实际应用中检测肉类新鲜度的能力,选择了100g新鲜的鱼,猪肉和虾作为目标对象,并在30°C下36h的腐烂过程中监测了氨浓度的变化。考虑到本发明设置的特殊性,选择1ppm和5ppm的氨浓度作为阈值表示开始和完全变质的肉,以后能够进行修改以适应不同的食物或存储条件。能够注意到,将时间间隔设置为6小时以测试释放的氨浓度。如图7(a-b)所示,鱼在13小时内的氨气浓度小于1ppm,表明仍保持良好的新鲜营养,而猪肉和虾的氨气浓度在12h和8h小于1ppm,图7(c-f)。在12-36小时内,能够看到鱼虾的氨气浓度迅速达到10ppm以上,这表明它们在大量微生物的作用下的腐烂速率急剧增加。能够清楚地看到,随着时间的增加,鱼,猪肉和虾的颜色变得越来越明显。总之,在炎热的夏天,当储存时间分别超过24、30和18小时时,应丢弃新鲜的鱼,猪肉和虾,并在12小时内煮熟,以确保良好的营养价值。

[0120] 在实时应用条件下,本发明还开发了一种包括NFC单元和微控制器系统的集成电路报警系统,如图8和图15所示。集成的警报系统将衰减过程分为三个级别,分别表示为“无衰减”(绿灯),“开始衰减”(黄灯)和“衰减”(红灯)。本文采用具有NFC功能的智能手机来检测信号。如图8(b-d)所示,当智能手机检测到传感器的信号时,肉类新鲜度的当前状态会显示在液晶显示屏(LCD)上,并且灯会亮起。集成电路报警系统用于在36小时内监控鲜鱼的当前状态。绿灯表示该肉在30°C情况下储存12小时内是新鲜的,表明该肉保持了良好的新鲜营养。当基于T-T-12h的传感器检测到12至24h内释放的氨浓度在1-5ppm之间时,黄灯会亮

起,提醒人们尽快进食,以免造成浪费。当检测到的气体浓度超过5ppm时,即红灯亮起,表明肉已开始变质,应丢弃。

[0121] 本实施例中理论检出限 (LOD) :

[0122] 本发明T-T-12h传感器的LOD计算公式为:

$$[0123] \quad LOD = \frac{3SD}{m} = \left(\frac{3}{m}\right) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

[0124] 其中SD是指分析物暴露之前基线的均方根,m是氨浓度为5-40ppb时拟合线的斜率。在这项工作中,SD=1.25×10<sup>-4</sup>,m=2.4061。本发明T-T-12h传感器LOD可以计算为156ppt。

[0125] 表1在不同工作温度下,此工作中的传感器与以前的报告中的性能比较

Sensing material	Response	The formula of response	Operating temperature	Detection limit
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> without UV	0.8%(100 ppm)	S=(R <sub>g</sub> - R <sub>a</sub> )/R <sub>a</sub> ×100%	RT	100 ppb
TiO <sub>2</sub> /Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> without UV	3.1% (10 ppm)	S=(R <sub>g</sub> - R <sub>a</sub> )/R <sub>a</sub> ×100%	RT	0.5 ppm
Alkalized Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> without UV	28.87 (100 ppm)	S=(R <sub>g</sub> - R <sub>a</sub> )/R <sub>a</sub> ×100%	RT	10 ppm
ZnO/MoS <sub>2</sub> without UV	9.28% (0.25 ppm)	S=(R <sub>g</sub> - R <sub>a</sub> )/R <sub>a</sub> ×100%	RT	250 ppb
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub> without UV	1.6 (5 ppm)	S=R <sub>g</sub> /R <sub>a</sub>	200°C	5 ppm
[0126] MoO <sub>3</sub> nanoribbons without UV	72% (50 ppb)	S=(R <sub>g</sub> - R <sub>a</sub> )/R <sub>a</sub> ×100%	450°C	280 ppt
SnO <sub>2</sub> @PANI upon illumination	UV 29.8 (100 ppm)	S=R <sub>g</sub> /R <sub>a</sub>	RT	10 ppb
rGO/TiO <sub>2</sub> /Au upon illumination	UV 18.7% (10 ppm)	S=(R <sub>g</sub> - R <sub>a</sub> )/R <sub>a</sub> ×100%	RT	2 ppm
PANI/TiO <sub>2</sub> upon illumination	UV 109.87% (1 ppm)	S=(R <sub>g</sub> - R <sub>a</sub> )/R <sub>a</sub> ×100%	RT	50 ppb
<b>本 发 明</b> (001)TiO <sub>2</sub> /Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> upon illumination	UV 40.6 (30 ppm)	S=R <sub>a</sub> /R <sub>g</sub>	RT	156 ppt

[0127] 表2 (001) TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和原始Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>吸附系统的特殊参数

Systems	Bond length (Å)		Bond angle (°)	Distance (Å)	E <sub>ad</sub> (eV)	CT (e)
	N-H		H-N-H			
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.029		113.386	2.442	-1.086	0.043
	1.029		113.228			
	1.029		111.143			
本 发 明 (001)TiO <sub>2</sub> /Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.035		108.926	2.301	-1.934	0.057
	1.035		108.566			
	1.036		108.923			
[0128] (010)TiO <sub>2</sub> /Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.023		116.522	2.397	-0.75	0.024
	1.023		115.222			
	1.023		115.143			
(110)TiO <sub>2</sub> /Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.110		107.975	2.580	-0.23	0.008
	1.110		107.741			
	1.110		107.434			
NH <sub>3</sub>	1.028		105.176	—	—	—
	1.028		105.174			
	1.028		105.196			

[0129] 最后应说明的是：以上所述仅为本发明的优选实例而已，并不用于限制本发明，尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，对于本领域的技术人员来说，其依然能够对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。



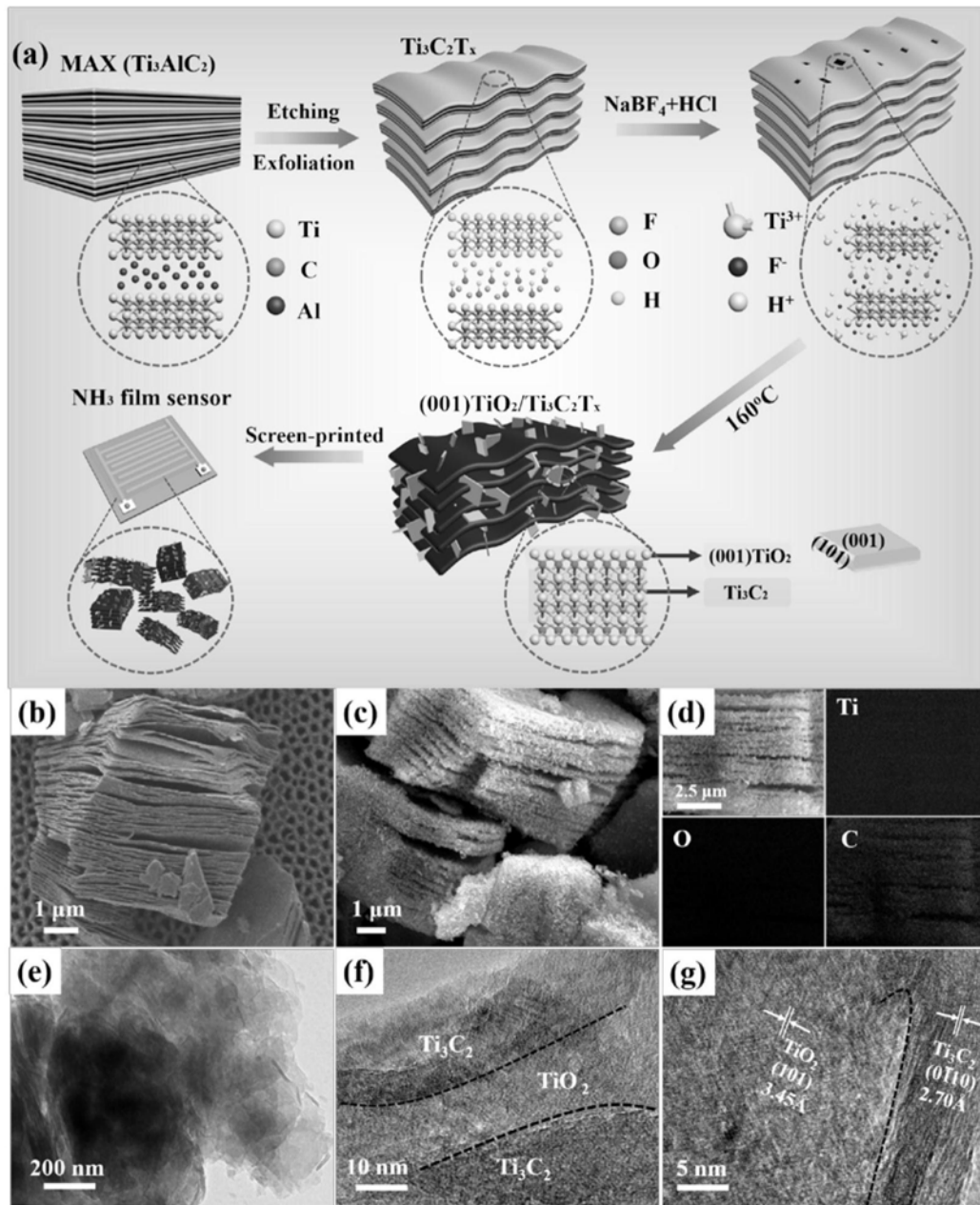


图1

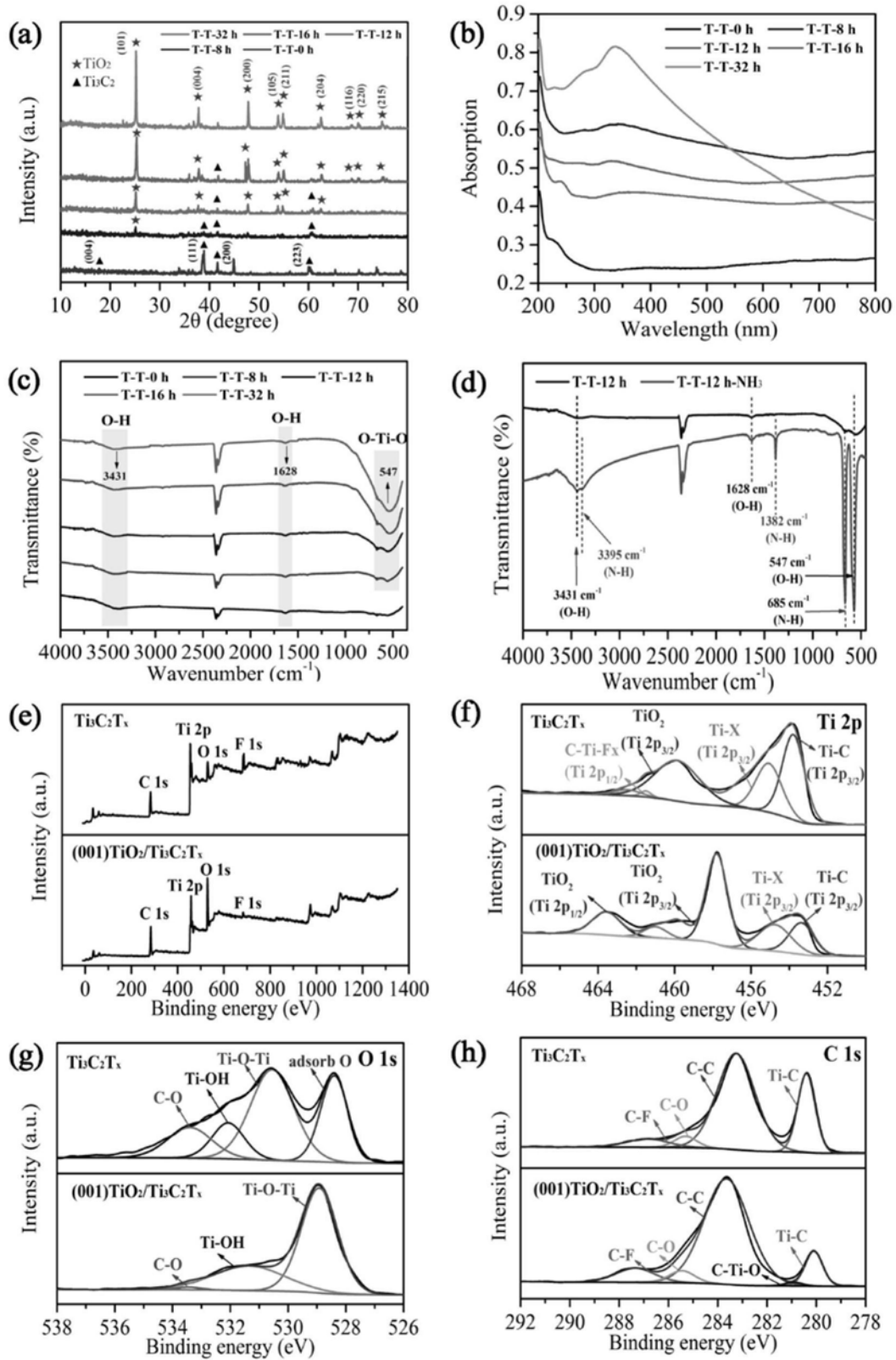


图2

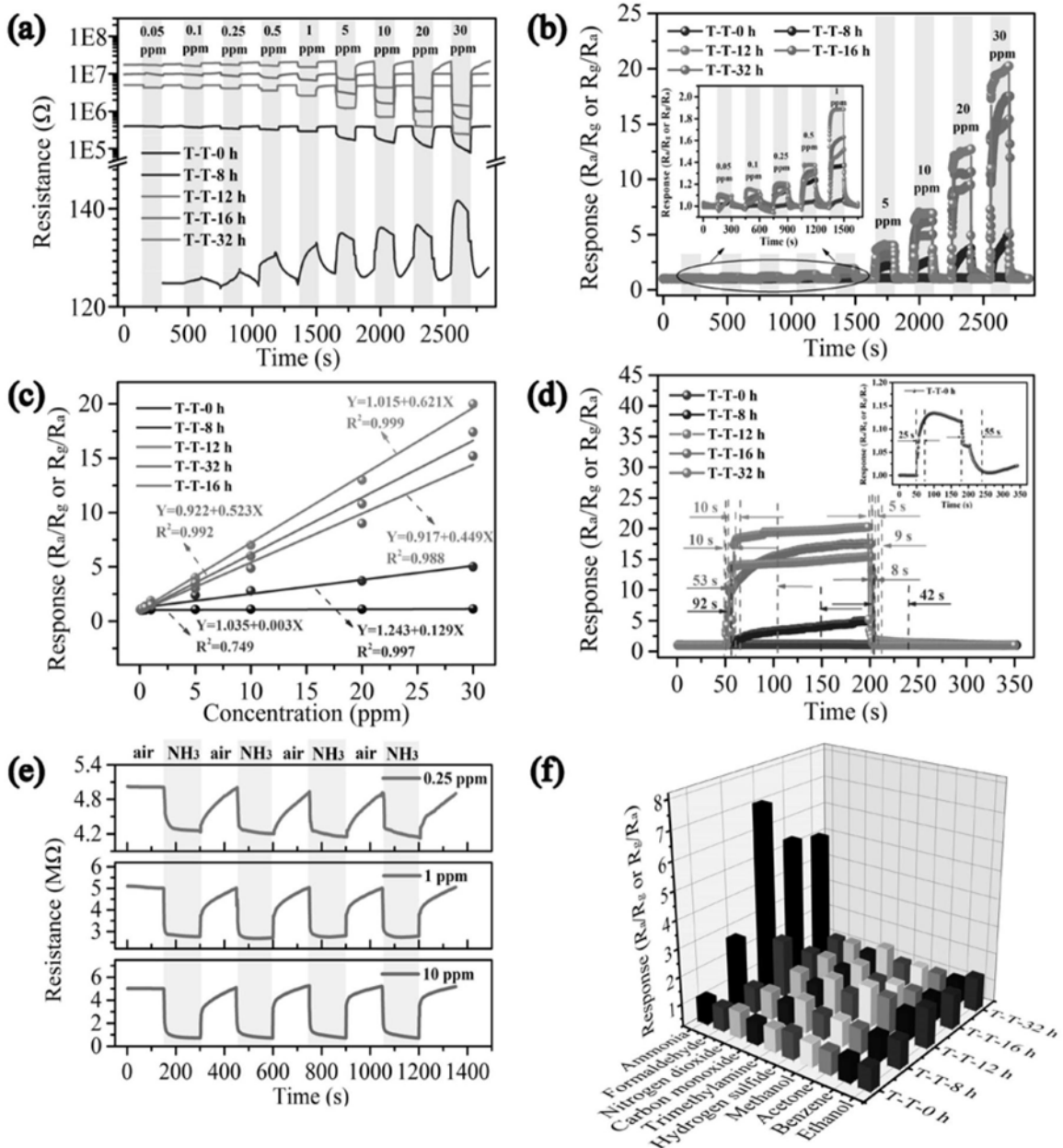


图3

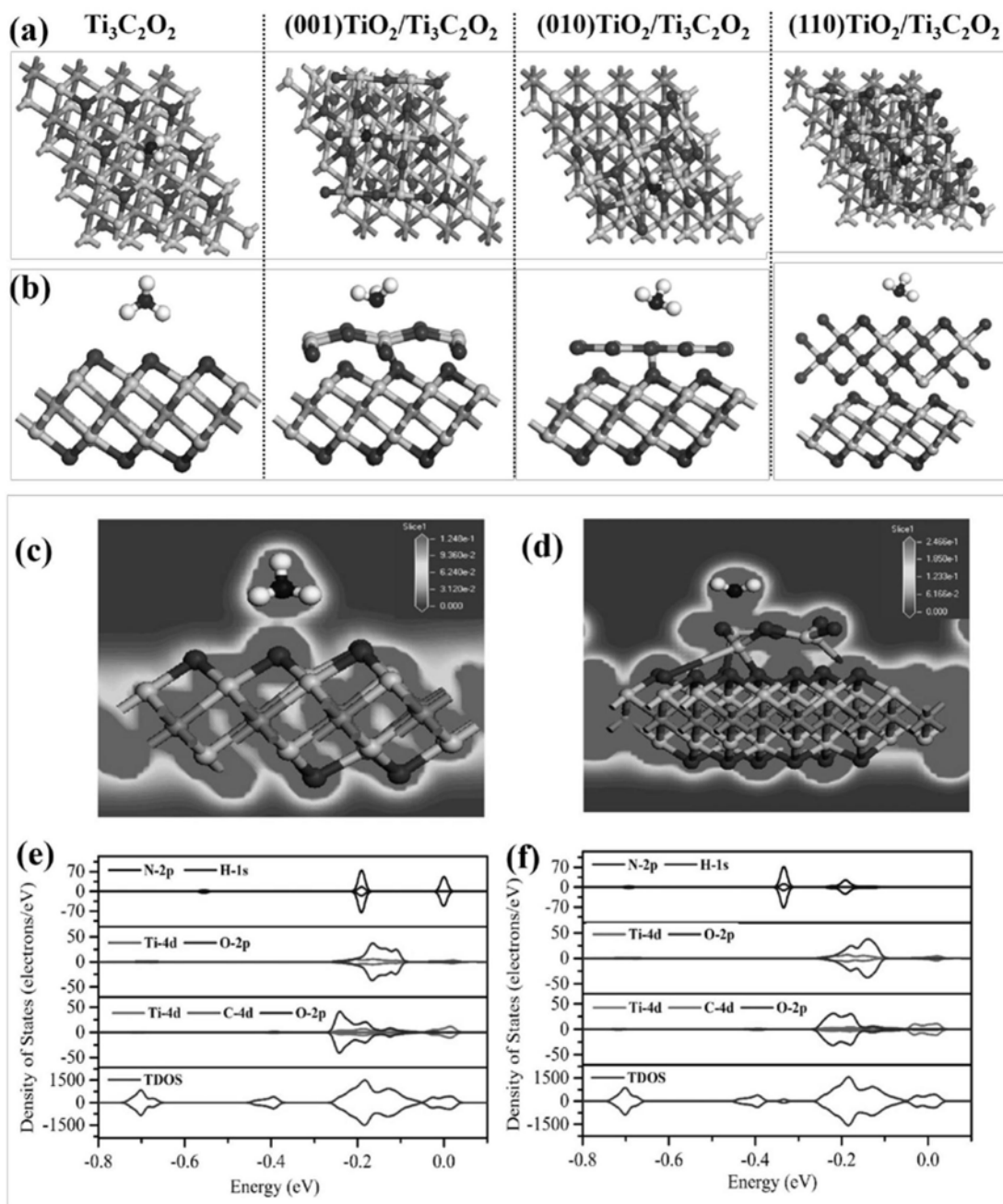


图4

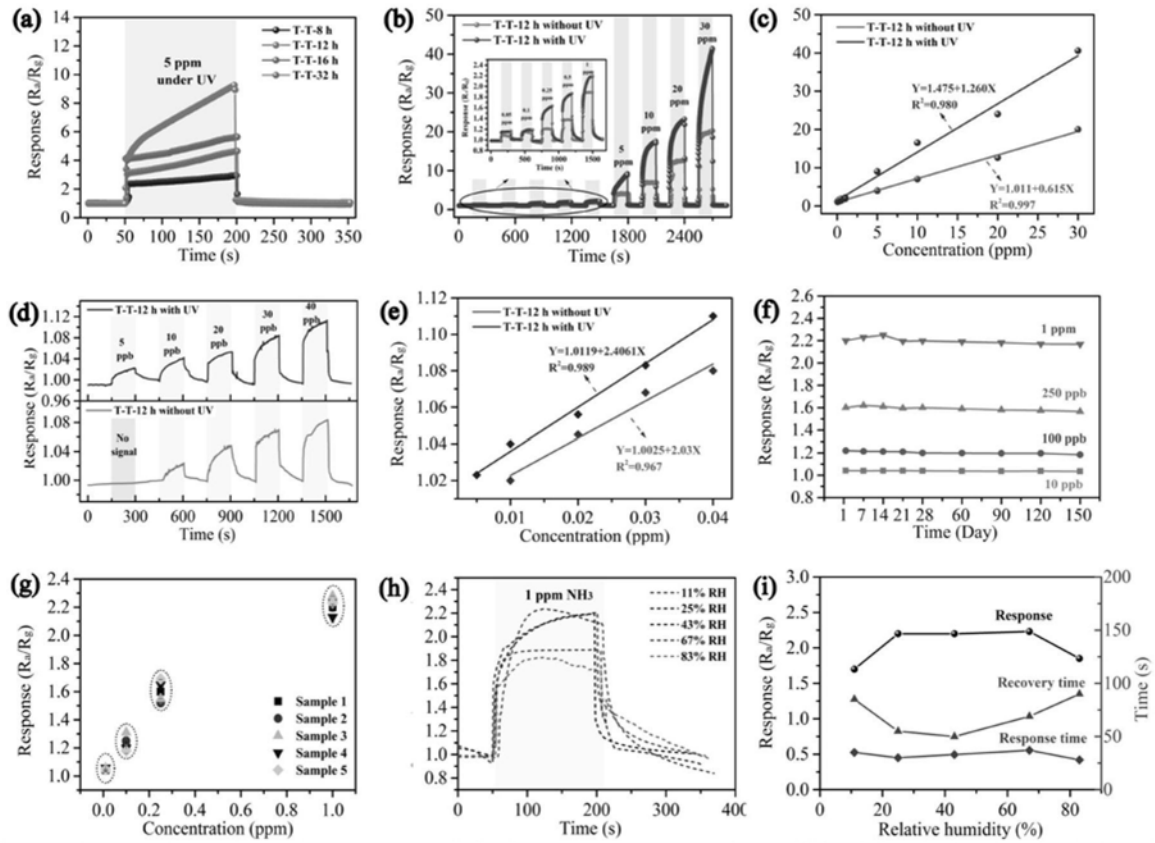


图5

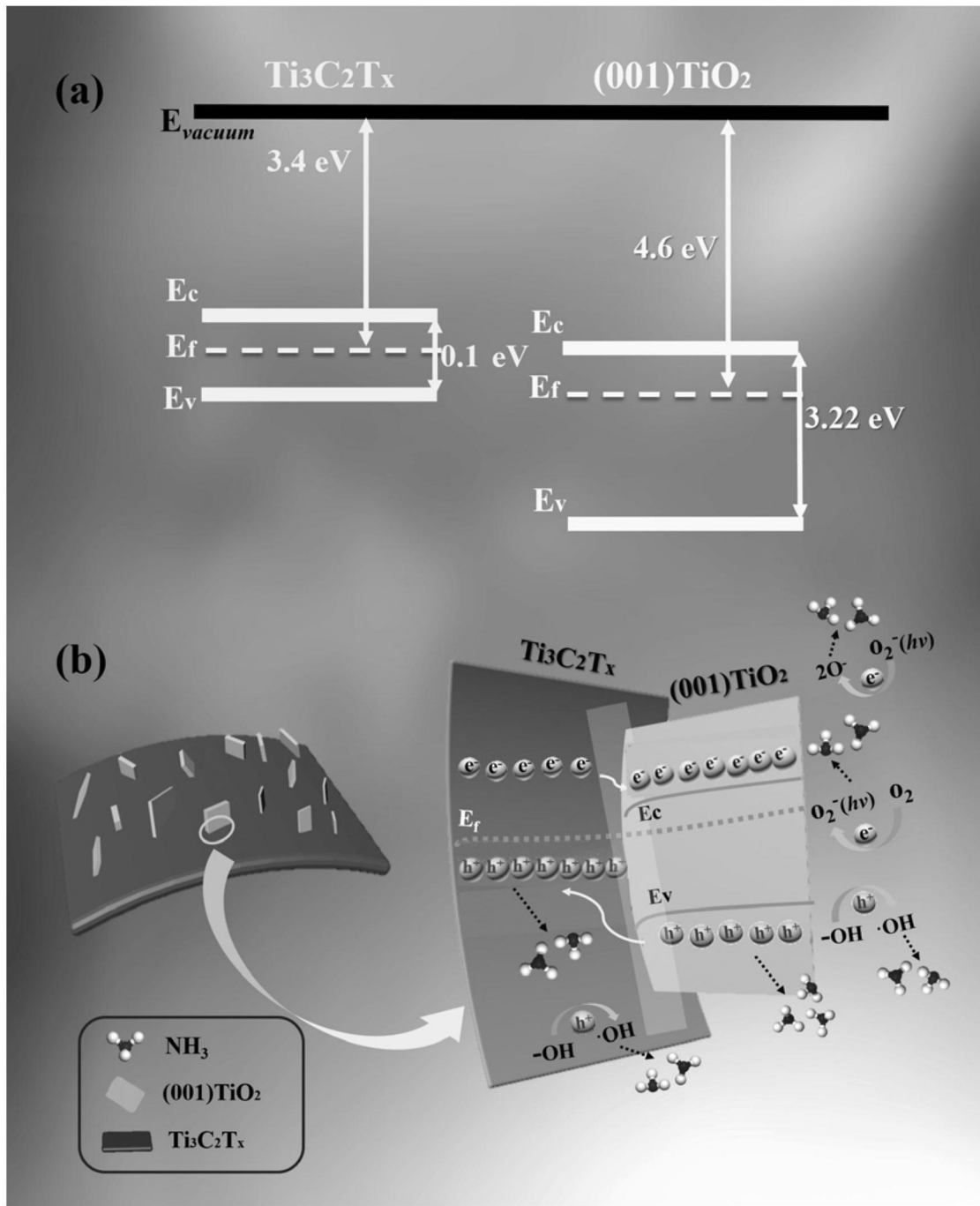


图6

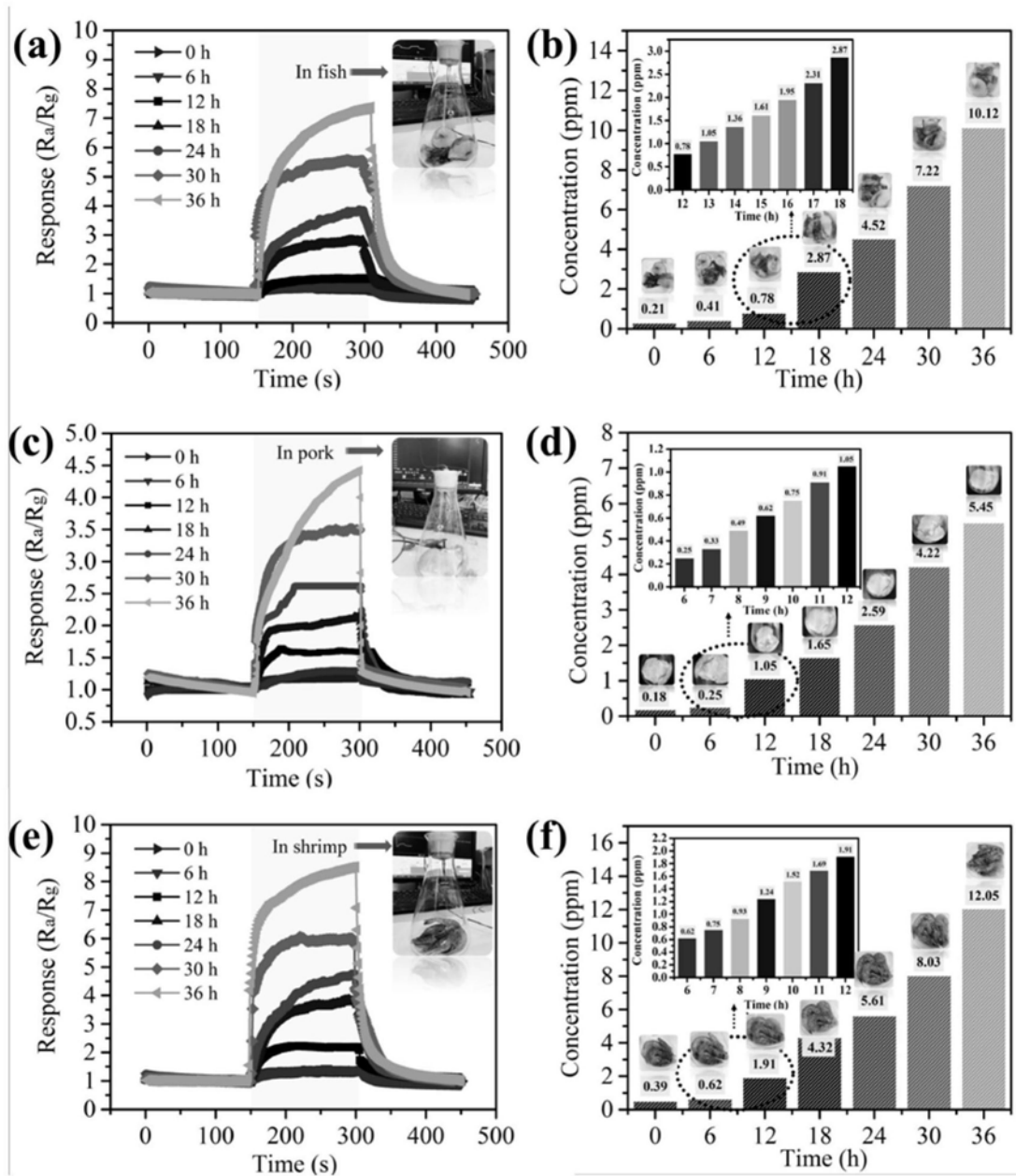


图7

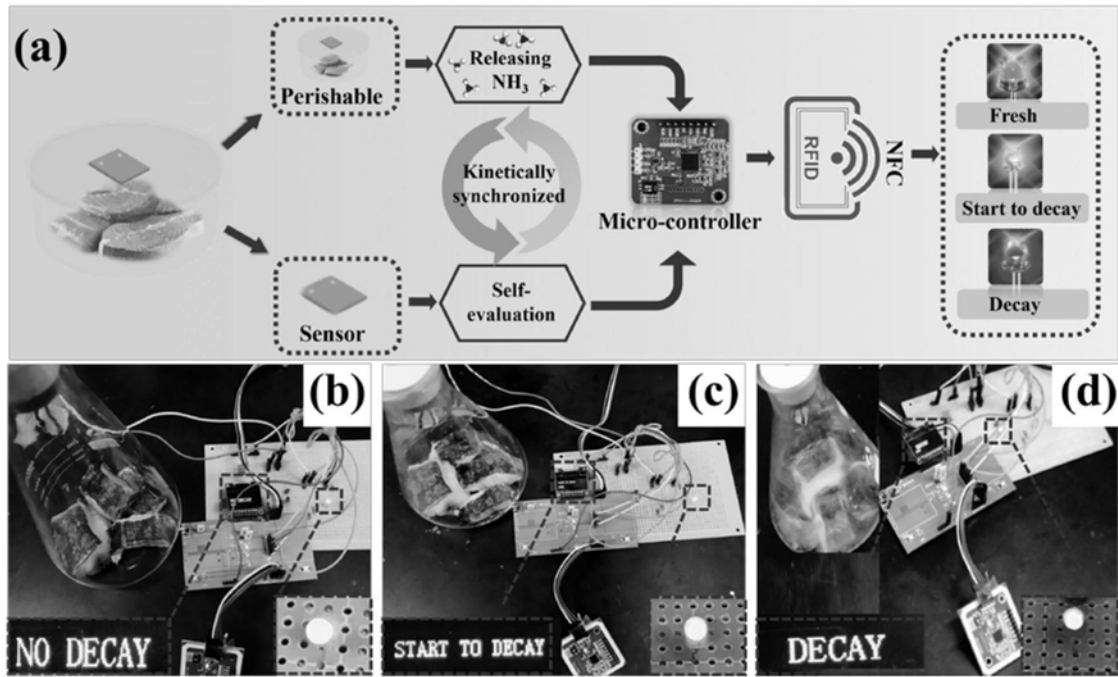


图8

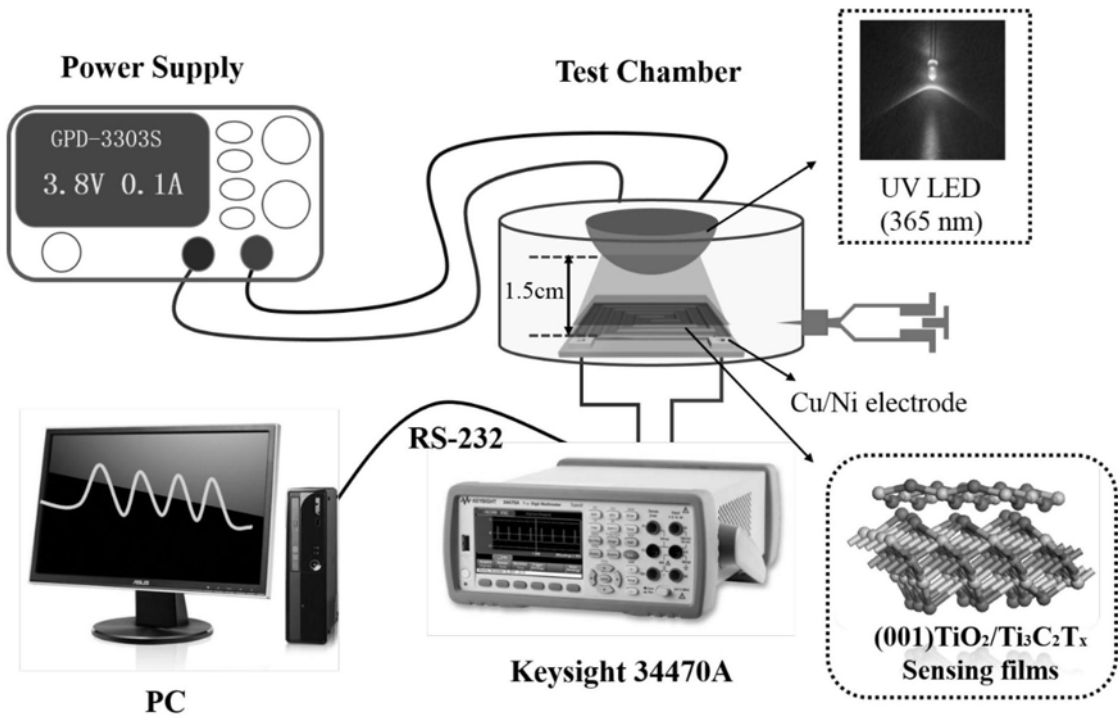


图9



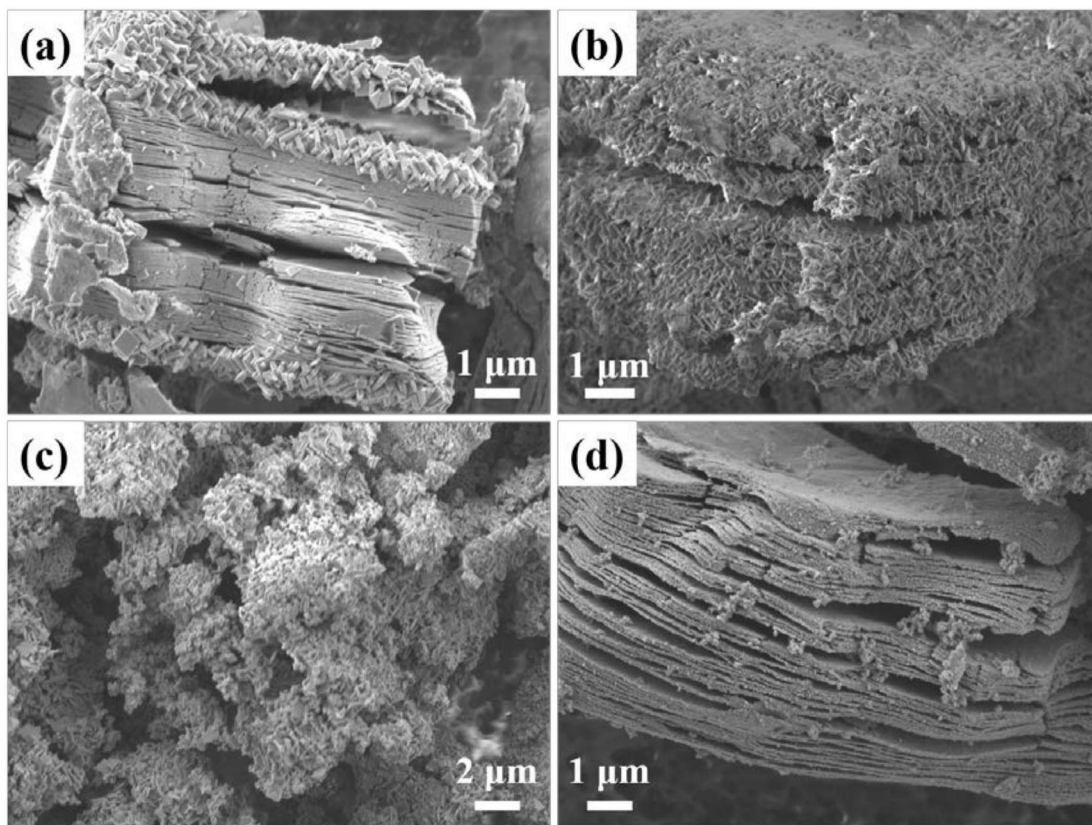


图10

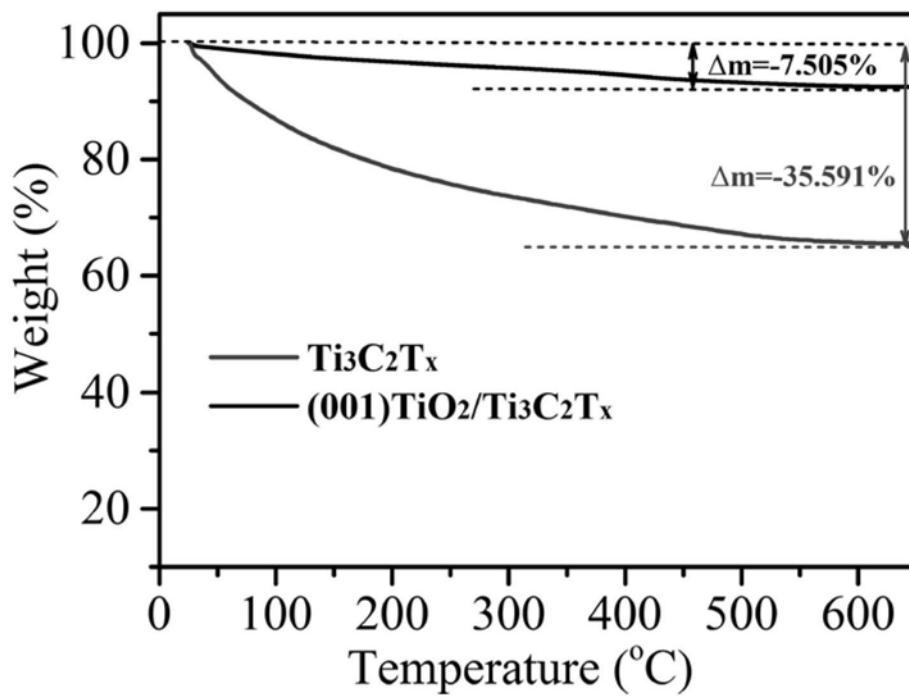


图11

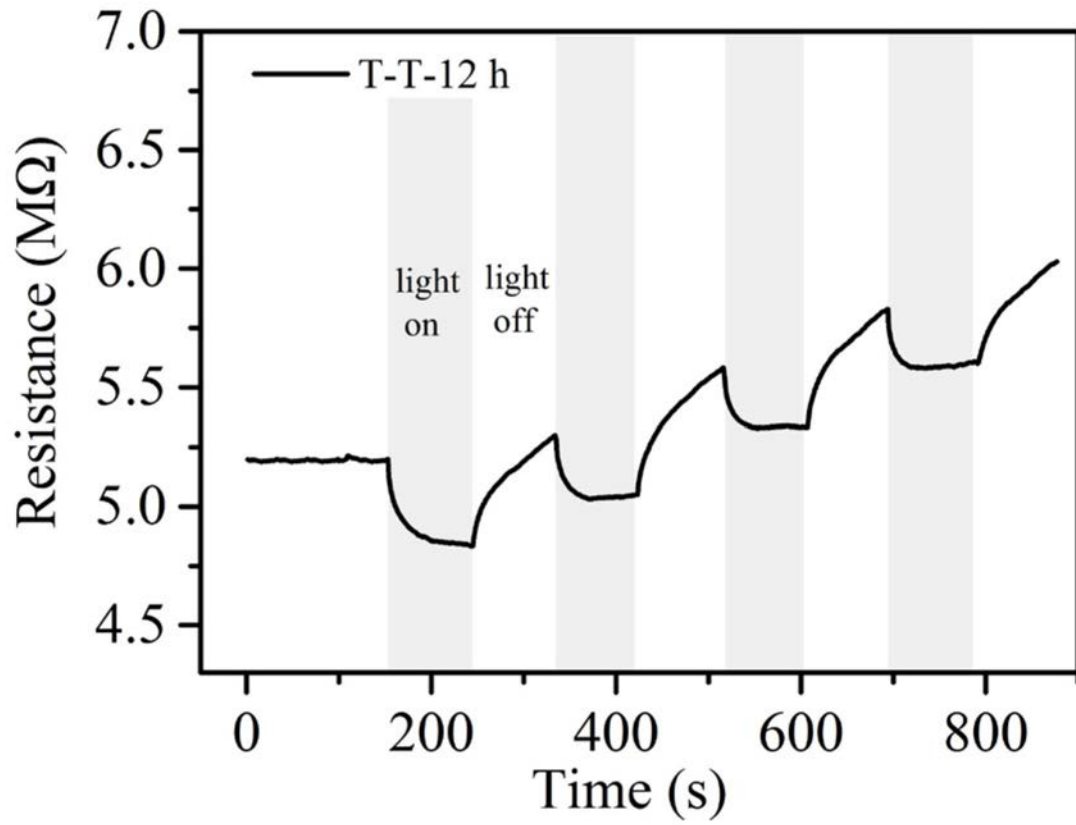


图12

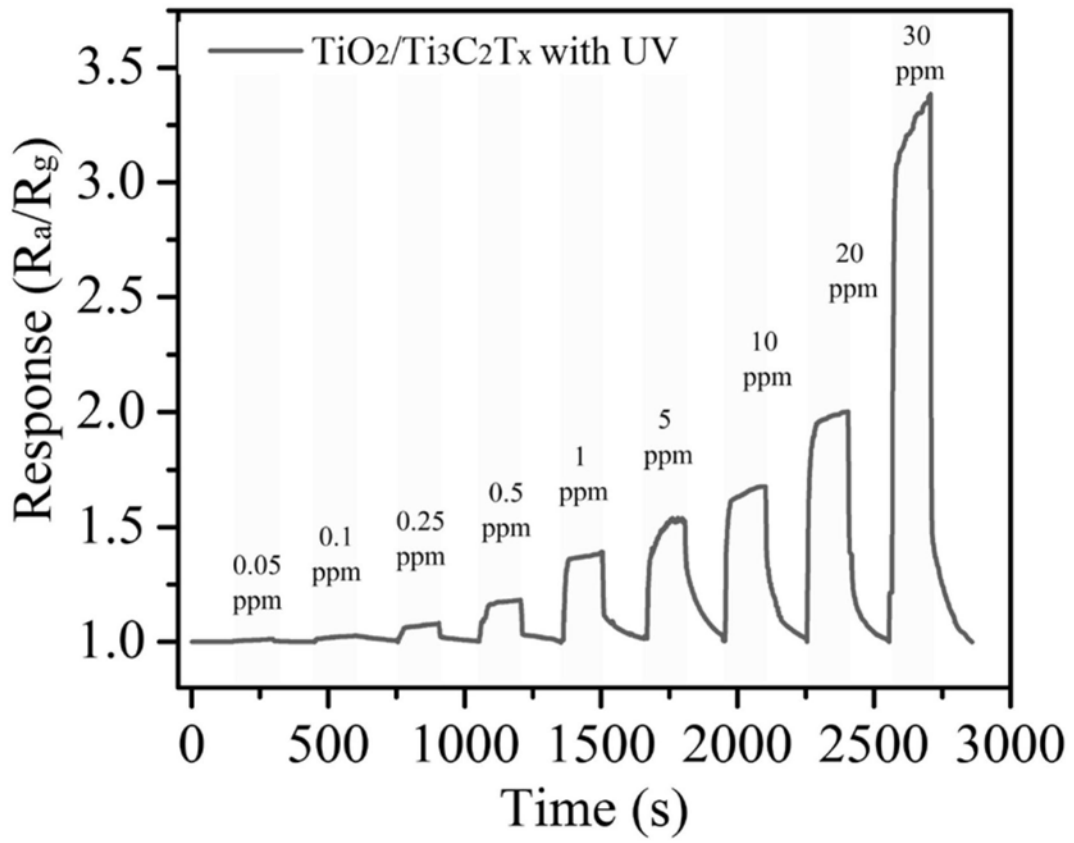


图13

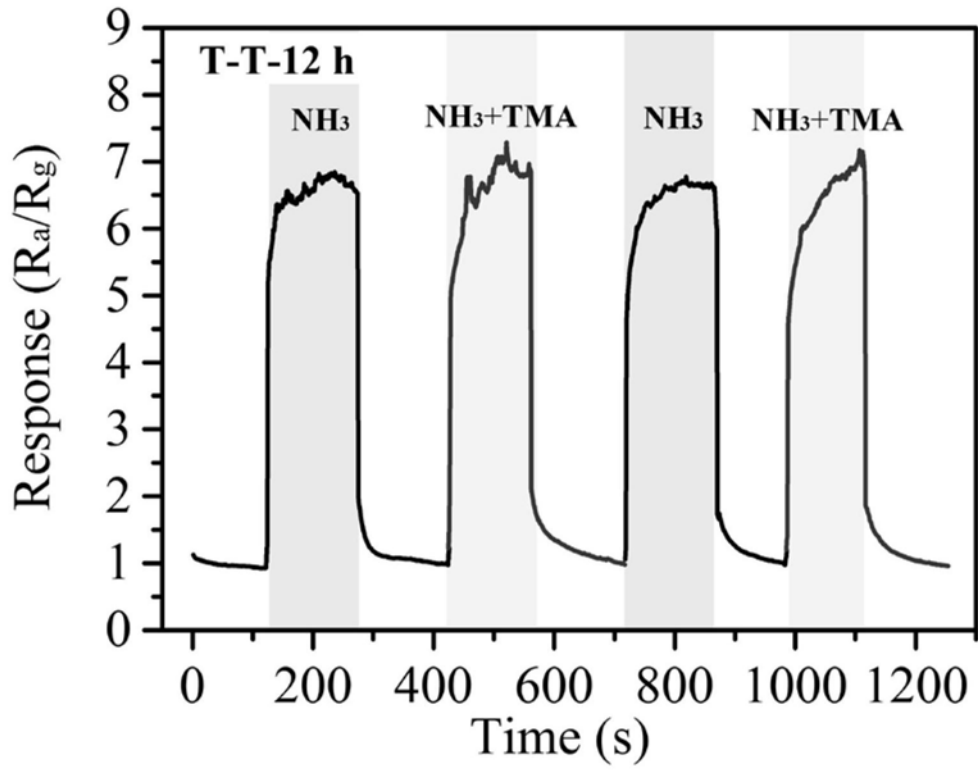


图14

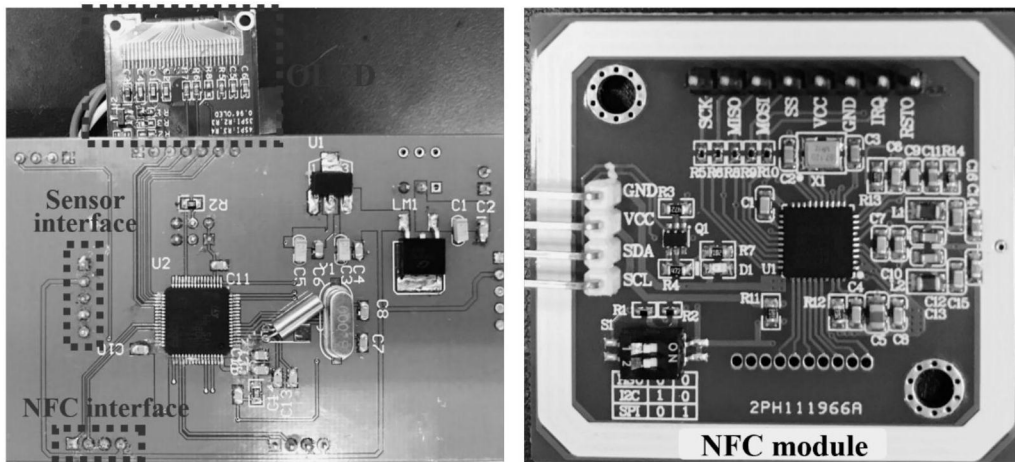


图15