

Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ 纳米复合材料制备 及三甲胺气敏性能研究*

毕文杰 杨爽 周静[†] 金伟 陈文

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2023 年 5 月 4 日收到; 2023 年 5 月 24 日收到修改稿)

水产品的新鲜度极大地影响着人类的生命及身体健康, 水产品在存放过程中会释放出以三甲胺为代表的胺类气体, 通过检测这类气体的浓度可以监控水产品的新鲜度. 本文以具有优良气体敏感性能的 MoO₃ 纳米带作为基体, 通过引入 Cu₃Mo₂O₉ 纳米颗粒制备 Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ 复合材料, 具有非常好的三甲胺气体敏感性能、快速响应/恢复时间及长期稳定性. 结果表明, 采用这种复合材料制备的气敏元件在 50—240 °C, 质量分数为 5×10^{-6} 时对三甲胺气体的响应可达到 $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}} = 13.9$, 最小检测极限的体积分数为 2×10^{-7} . 分布在 MoO₃ 纳米带表面的 Cu₃Mo₂O₉ 颗粒与基体形成异质结界面, 利用 Cu₃Mo₂O₉ 的强氧吸附能力与催化效应促进电子与空穴的分离, 显著改善了复合材料的电子输运性能和气敏特性, 为制备高性能 MoO₃ 基气敏材料提供了新的策略.

关键词: 气体传感器, 三甲胺, MoO₃ 纳米带, Cu₃Mo₂O₉ 颗粒, 异质结**PACS:** 81.07.GF, 81.07.-b**DOI:** 10.7498/aps.72.20230720

1 引言

每年我国水产品在储存运输等过程中由于腐败变质而产生的损失超百万吨, 造成巨大经济损失, 也严重影响人类身体健康. 2021 年全国水产工作会议重点提出了水产品保鲜及腐败预警的重要性. 水产品在存放过程中会释放出胺类气体, 其中三甲胺气体 (TMA) 的含量占 33%, 气体浓度的增加会增加水产品的腐败变质速度, 因此, 可以通过检测 TMA 气体的浓度来监控水产品的新鲜度, 当 TMA 气体的体积分数超过 10^{-5} , 说明水产品腐败不适宜食用^[1-4]. 金属氧化物半导体气体传感器 (MOS) 具有便携、快速检测等特点, 不仅可以实时监控气体浓度, 还可以提前预警减少损失^[5].

MOS 传感器通过气敏材料表面吸附氧与目标气体发生氧化还原反应, 引起材料电阻变化, 判断气体种类和浓度. Adamu 等^[6] 采用化学气相沉积法制备了带有 p-p 异质结的 Cu₃Mo₂O₉@CuO 复合材料, 对体积分数为 5×10^{-6} 的 NO₂ 有 160% 的响应值, 可能归因于新型敏感材料 Cu₃Mo₂O₉ 纳米棒的催化作用. Xu 等^[7] 制备了带有 p-n 异质结的 MoO₃/NiO 纳米带复合材料, 得益于带状基体结构增强了气体扩散和表面反应, MoO₃/NiO 纳米复合材料对体积分数为 10^{-4} 的丙酮的响应值为 20.3. Li 等^[8] 在 MoO₃ 纳米带表面原位生长 CoMoO₄ 纳米颗粒, 制备了具有 p-n 异质结构的纳米复合材料 CoMoO₄/MoO₃, 在 220 °C 时, 对体积分数为 10^{-4} 的 TMA 的响应为 104.8. Meng 等^[9] 制备了 NiMoO₄/MoO₃ 纳米复合材料. 在 200 °C 下, 对体积分数为

* 国家自然科学基金 (批准号: 62171331)、武汉理工大学三亚科教创新园开放基金 (批准号: 2020KF0026) 和湖北省自然科学基金 (批准号: 2020CFB188) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhoujing@whut.edu.cn

10^{-5} 的 TMA 的响应值为 12.1, 对高浓度 TMA 的反应灵敏度较好, 但是检测下限不够低, 且抗其他气体的干扰能力和长期稳定性达不到使用要求. 此外, 对 TMA 气体敏感的半导体材料有 ZnO ^[10], SnO_2 ^[11], WO_3 ^[12] 等.

以具有优良气体敏感性能的 MoO_3 纳米带作为基体, 通过引入 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米颗粒制备 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料, 探讨其气敏性能, 分析气敏机理及选择性、稳定性提升机制. 本文可为鱼类新鲜度检测气体传感器提供一种有前景的材料.

2 实验方法

2.1 实验过程

2.1.1 MoO_3 纳米带的制备

取去离子水 16 mL, 加入钼粉 0.8 g, 加入去离子水烧杯, 搅拌均匀. 搅拌过程中, 滴加浓度为 30% 的过氧化氢 6 mL, 一直搅拌至透明橙色. 然后将溶液倒入装有 50 mL 聚四氟乙烯容器的高压釜中, 180 °C 恒温水热处理 24 h 后停止反应, 用去离子水和酒精洗涤得到反应产物, 离心 (8000 r/min, 2 min), 65 °C 干燥 12 h, 研磨得到乳白色 MoO_3 纳米带粉末.

2.1.2 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 颗粒的制备

取两烧杯各装入 12.5 mL 去离子水, 分别加入 0.6049 g Na_2MoO_4 和 0.4991 g $\text{Cu}(\text{Ac})_2$, 搅拌 15 min 至完全溶解. 同时将两杯溶液倒入 100 mL 烧杯中, 立即开始搅拌. 随后立即加入 15 mL 乙二醇. 搅拌一段时间后, 加入 0.05 g 聚乙烯吡咯烷酮. 15 min 后, 停止搅拌, 将混合物装入 50 mL 反应器中. 180 °C 水热反应 5 h 后, 冷却至室温. 离心 (10^4 r/min, 5 min) 得到黄色沉淀物, 用去离子水和乙醇洗涤 5 次, 80 °C 干燥 12 h, 400 °C 热处理 5 h, 研磨后得到黄色粉末.

2.1.3 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料的制备

0.6 mL 巯基乳酸混于 30 mL 去离子水中, 随后加入 0.6 g MoO_3 搅拌 30 min, 加入去离子水使得 PH 维持在 2—2.5, 离心得到蓝色沉淀, 将沉淀加入 30 mL 0.01 mol/L $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 中搅拌 25 min 离心 (4000 r/min, 4 min) 得沉淀加入 30 mL 0.01 mol/L Na_2MoO_4 搅拌 60 s 后离心 (4000 r/min, 4 min),

纯水洗涤沉淀数次, 真空干燥 16 h, 得 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合物. 500 °C 热处理 3 h, 得到最终的 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料. 通过控制 Na_2MoO_4 以及 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 溶液的加入浓度 (0.005, 0.01, 0.02, 0.03 mol/L), 制备了不同 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 含量的 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ -1, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ -2, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ -3 和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ -4 纳米复合材料.

2.2 测试表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical, Holland) 用于测试材料物相. 采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JSEM-5610LV, Japan) 和透射电子显微镜 (HRTEM, Talos F200S, America) 研究材料纳米尺度的显微形貌、晶体结构和元素组成研究. 采用紫外光电子能谱 (UPS, Escalab 250Xi, America) 用于分析气敏材料的能带结构. 采用紫外可见吸收光谱 (UV-vis, Japan) 测量材料的光学带隙.

2.3 气敏性能测试

将 0.05 g 产品样品与 3 mL 去离子水混合, 搅拌均匀, 制成浆液混合物, 将浆液均匀地涂抹在电极衬底的气敏元件上, 自然干燥, 直至得到均匀的敏感膜. 所有气敏性能测试均采用州炜盛科技有限公司生产的 WS-30B 测试系统, 采用该公司提供的配套的气敏元器件 (平面氧化铝陶瓷片基板) 推进后续测试, 该平面基板具有与旁热式陶瓷管器件同等原理的基座陶瓷片规格长 0.5 cm, 宽 0.3 cm, 厚度 0.4 mm 左右. 在清洁的平面基板上涂敷我们制备好的敏感材料, 均匀涂敷完成后即完成气敏元器件的制备. 气敏测试系统对气敏元件老化 48 h 后的气敏性能进行测试. 测试过程中, 空气与测试气体的引入间隔为 5 min, 气体扩散等待时间为 3 min. 本研究的测试电压为 5 V, 加热电压为 2.0—4.5 V. 传感器的气体响应定义为 $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$, 其中 R_{air} 和 R_{gas} 分别为传感器在空气和目标气体中的电阻^[13–15].

3 结果与讨论

3.1 材料组成及结构

为了确定晶体结构, 分别对三种材料进行 XRD 测试, 图 1(a) 分别是 MoO_3 纳米带、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 颗粒和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料的 XRD 谱图.

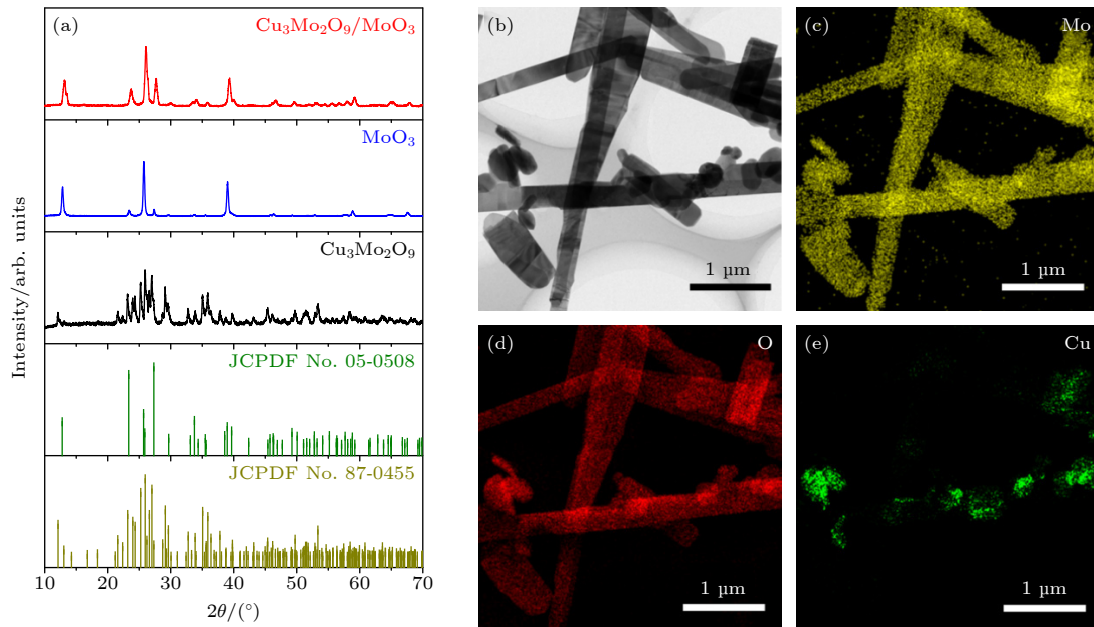


图 1 (a) MoO₃ 纳米带、Cu₃Mo₂O₉ 颗粒及 Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ 纳米复合材料的 XRD 图谱; (b) Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ 纳米复合材料的 TEM 图像; (c)–(e) 元素映射图像: Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ 纳米复合材料的 Mo, O, Cu 图像
 Fig. 1. (a) XRD patterns of MoO₃ nanobelts, Cu₃Mo₂O₉ particle, and Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ nanocomposites; (b) TEM image of Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ nanocomposites; (c)–(e) Mo, O and Cu element mapping images of Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ nanocomposites.

从图 1(a) 中可以看出, 所有产品的衍射峰都很尖锐, 没有产生杂质峰, 说明所制备的产品纯度高, 清洁度高. 纯 MoO₃ 产物的衍射峰与正交相 α-MoO₃ 标准卡 (JCPDS No.05-0508) 吻合良好. Cu₃Mo₂O₉ 的衍射峰均符合标准卡 (JCPDS NO.87-0455), 为纯正交结构. 在 Cu₃Mo₂O₉ 负载 MoO₃ 纳米带后, 可以看到复合材料的 XRD 谱图与 MoO₃ 的 XRD 谱图相似, 说明负载 Cu₃Mo₂O₉ 并没有改变材料的物理相结构. 与 MoO₃ XRD 图的衍射峰相比, 复合材料的衍射峰强度有所降低, 说明负载改变了复合材料的尺寸和结晶度. 图 1(b)–(e) 显示了 Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ 纳米复合材料中 Mo, O, Cu 元素的 EDS 映射图像, 可以看出复合材料中 Mo, O, Cu 元素的存在以及 Cu₃Mo₂O₉ 颗粒在 MoO₃ 中的均匀分散. 结果表明, 该复合材料的结果完全符合预期.

通过 SEM 图像研究了 MoO₃ 和 Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ 复合材料的形貌特征, 如图 2 所示. 从图 2(a) 和图 2(b) 可以看出, 纯 MoO₃ 纳米带形状均匀, 表面光滑, 宽度为 150–200 nm, 长度为 6–12 μm. 从图 2(b) 可以看出, Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ 纳米复合材料与 MoO₃ 纳米带相比, 在尺寸和形貌上没有明显变化, 但表面附着有明显的纳米颗粒. 图 2(c) 为 Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ 纳米复合材料的 TEM 图像, 晶

间距为 0.73 nm 的 Cu₃Mo₂O₉ 晶格条对应钼酸铜的 (002) 晶面, MoO₃ 晶格条的晶间距为 0.35 nm, 对应 MoO₃ 的 (040) 晶面, 说明 Cu₃Mo₂O₉ 粒子成功负载在 MoO₃ 纳米带表面.

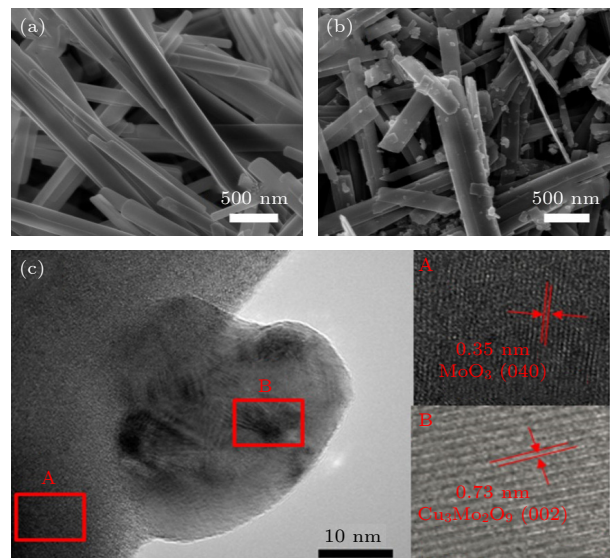


图 2 (a), (b) 纯 MoO₃ 纳米带和 Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ 纳米复合材料的 SEM 图像; (c) Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ 纳米复合材料的 TEM 图像 (插图为 MoO₃ 纳米带和 Cu₃Mo₂O₉ 颗粒的 HRTEM 图)
 Fig. 2. (a), (b) SEM image of pure MoO₃ nanobelts and Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ nanocomposites; (c) TEM image of Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ nanocomposites (Inset shows HRTEM patten of the MoO₃ nanobelts and Cu₃Mo₂O₉ particle).

为确定材料的化学成分、化学键合和氧化状态,对 MoO_3 与 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料进行 XPS 测量,结果见图 3. 将 C 1s 峰校准到 286.1 eV 处,以降低样品充电效应. XPS 全谱证明 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料由 Mo, Cu 和 O 元素组成,没有检测到其他峰,表明样品纯度比较高. 如图 3(b) 所示, Cu $2p_{3/2}$ (934.2 eV) 和 Cu $2p_{1/2}$ (955.2 eV) 的峰归因于 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料中的 Cu^{2+} , 与之前的报道一致. Mo 3d 的 XPS 光谱在 234.6 eV (Mo $3d_{3/2}$) 和 231.2 eV (Mo $3d_{5/2}$) 处有两个峰,表明 Mo 元素处于 Mo^{6+} 状态 (图 3(c)). $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 负载后, Mo 3d 峰向高结合能的方向偏移大约 0.4 eV. Mo 电子结构的轻微变化可能是由于 MoO_3 和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 之间的强相互作用 (电子转移) 使在界面处出现 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 异质结结构,这在气体传感中起着重要作用. $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 的 O 1s 光谱清楚地表明氧原子化学状态的变化,可拟合成晶格氧 (O_L 529.6 eV) 和表面吸附氧 (O_S 530.5 eV) 两个特征峰. 研究表明,表面吸附氧的含量和活性对传感材料的气敏性能有显著影响. 负载后, O_S 的含量从 22% 增加至 36%, 以此提高传感器的响应.

3.2 气敏性能研究

为确定气敏元件的最佳工作温度,分别测试了 MoO_3 纳米带、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米颗粒和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料在不同工作温度下对 TMA 气体 (体积分数为 5×10^{-6}) 的响应,结果如图 4(a) 所示. 可以看出,所有传感器在 190 °C 时表现出最高灵敏度,继续增加工作温度,灵敏度反而降低. 这是因为随着温度升高,吸附在传感材料上的 TMA 气体分子很容易被激活,促进了界面间电荷转移和表面的反应,灵敏度增加;继续增加工作温度,加速了吸附气体的脱附进程,导致吸附在传感材料表面的气体量减少,影响了传感器的灵敏度. 复合材料对 TMA 气体的灵敏度 ($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}} = 13.9$) 远高于 MoO_3 纳米带 ($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}} = 3.1$) 和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米颗粒 ($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}} = 2.4$), 结合图 2 可知,复合材料中 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米颗粒紧密的生长在 MoO_3 纳米带上,形成了异质结,异质结的产生在界面处形成了新的能级结构,应该对电子的传输是有利的.

为了确定气敏元件对 TMA 气体的检测限,分别测试了 MoO_3 纳米带、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米颗粒和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料对不同浓度 TMA 气体

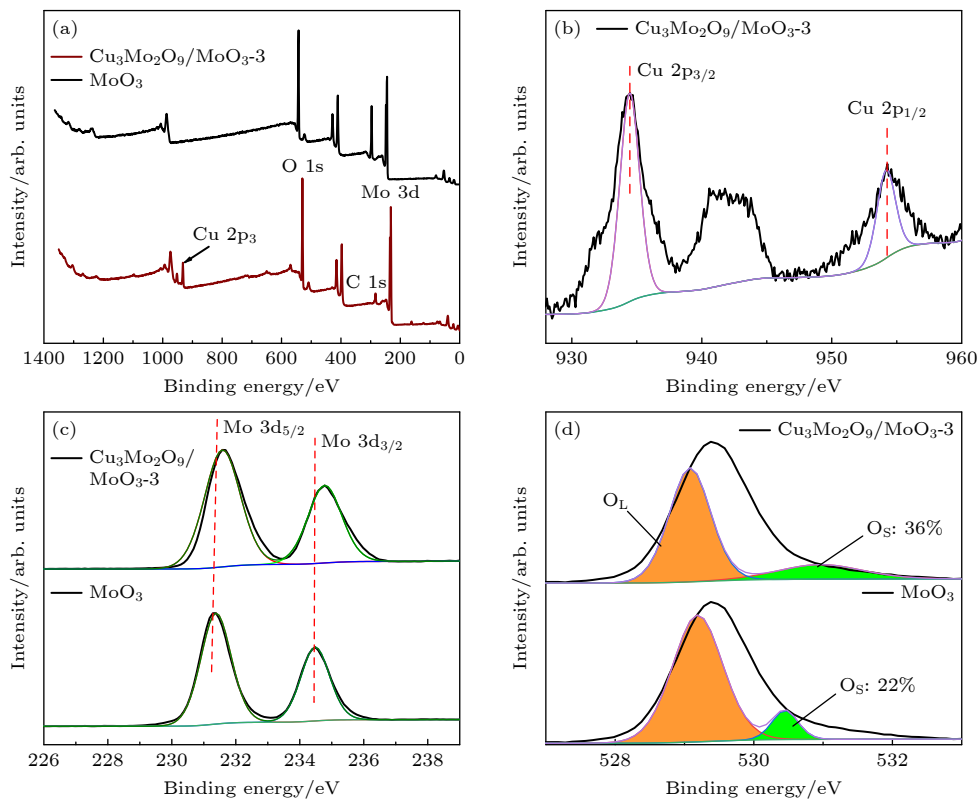


图 3 MoO_3 与 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料的 XPS 图像 (a) 全谱; (b) Cu 2p; (c) Mo 3d; (d) O 1s.
Fig. 3. XPS images of MoO_3 and $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ composites: (a) Full spectrum; (b) Cu 2p; (c) Mo 3d; (d) O 1s.

的响应, 结果如图 4(b) 所示. 从图 4(b) 可以看出, 随气体浓度增加, 灵敏度增加, 在低浓度下, 灵敏度急剧增加, TMA 气体体积分数超过 1×10^{-6} 之后, 灵敏度的增加变得平缓, 这应该与气敏材料与 TMA 气体接触敏感位点有限有关, 当 TMA 气体体积分数为 2×10^{-7} 时, MoO_3 纳米带、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米颗粒和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料的灵敏度分别为 1.1, 1.5 和 3.5, 说明 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料具有非常低的检测限. 随着 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米颗粒的负载量增加灵敏度增加, 样品 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ -3 的灵敏度最高 (13.9), 继续增加 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米颗粒的负载量, 灵敏度反而降低, 这可能是由于 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米颗粒局部团聚所致. MoO_3 纳米带、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 颗粒和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料在 190°C 下体积分数为 2×10^{-7} — 5×10^{-6} TMA

作用下的实时响应/恢复曲线如图 5(a) 所示. 当材料暴露于 TMA 时, 电阻急剧下降, 这表明虽然负载了 p 型 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, 复合材料整体仍表现出了 n 型响应. 并且, 电阻的下降几乎在一瞬间, 然后稳定下来, 电阻的下降对应于响应值的提升, 符合 n 型半导体的传感特性. 随后, TMA 排出后, 电阻恢复到初始值, 与初始位置波动不大. $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料对不同浓度 TMA 气体的测试呈现出良好的重现性, 在 2×10^{-7} — 5×10^{-6} 浓度范围内, 传感器响应呈良好的线性关系.

为了确定气敏元件的响应/恢复时长, 测试了 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料在 190°C 对体积分数为 5×10^{-6} 的 TMA 响应恢复时间, 结果如图 5(b) 所示. 可以看出, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料在 190°C 暴露于体积分数为 5×10^{-6} 的 TMA 时

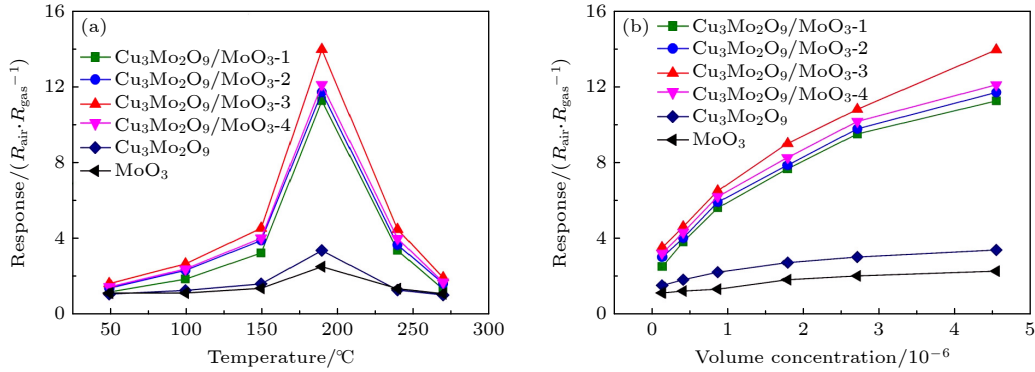


图 4 (a) 不同工作温度下 MoO_3 纳米带、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 颗粒和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料对体积分数为 5×10^{-6} 的 TMA 的响应; (b) 190°C 下 MoO_3 纳米带、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 颗粒和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料对不同浓度 TMA 的响应折线图

Fig. 4. (a) Response of MoO_3 nanobelts, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ particle, and $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposites to TMA with a volume fraction of 5×10^{-6} at different working temperatures; (b) the corresponding line chart of MoO_3 nanobelts, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ particle, and $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposites to different concentrations of TMA at 190°C .

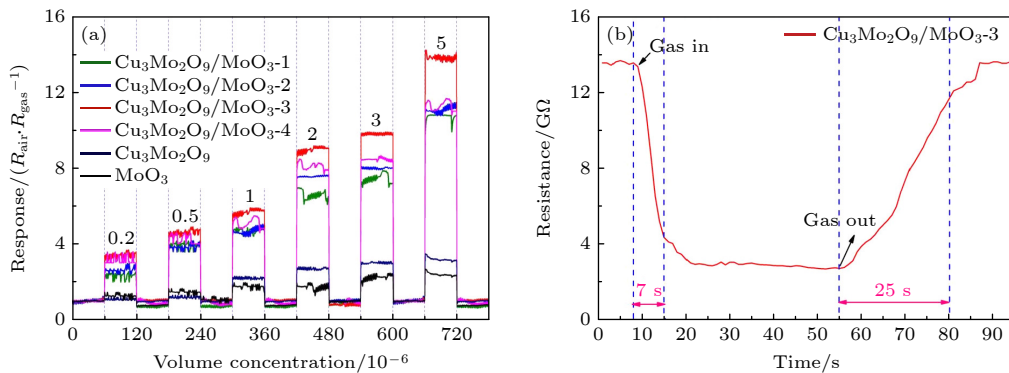


图 5 (a) MoO_3 纳米带、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 颗粒和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料在 190°C 下对不同浓度 TMA 的实时响应/恢复曲线; (b) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料对体积分数为 5×10^{-6} 的 TMA 的响应/恢复时间

Fig. 5. (a) Real-time response/recovery curves of MoO_3 nanobelts, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ particle, and $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposites to different concentrations of TMA at 190°C ; (b) response/recovery time of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposites to TMA with a volume fraction of 5×10^{-6} .

的响应时间为 7 s, 恢复时间为 25 s. 其中, 恢复时间较长, 这可能与氧离子的种类和活性有关, 因测试温度为 190 °C, 此工作温度相对较低, 气体脱附速度减缓导致恢复时间变长.

为确定气敏元件的重复性, 测试了 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料在 190 °C 对 TMA 气体 (体积分数为 5×10^{-6}) 再现性的检测循环曲线, 结果如图 6(a) 所示. 可以看出, 经过多次循环后, 曲线形状保持良好, 响应数值有一些正常波动, 但响应值基本不变, 维持在一个最佳的响应范围. 为了测试气敏元件的长期稳定性, 测试了 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料的在 190 °C 下对 TMA 气体 (体积分数为 5×10^{-6}) 30 天内的响应, 结果如图 6(b) 所示. 可以看出, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料对 TMA 的响应在 30 天内保持在 13.5, 没有明显的下降. 说明传感器的耐用性得到了一定程度的验证, 工作中可大大降低制造成本.

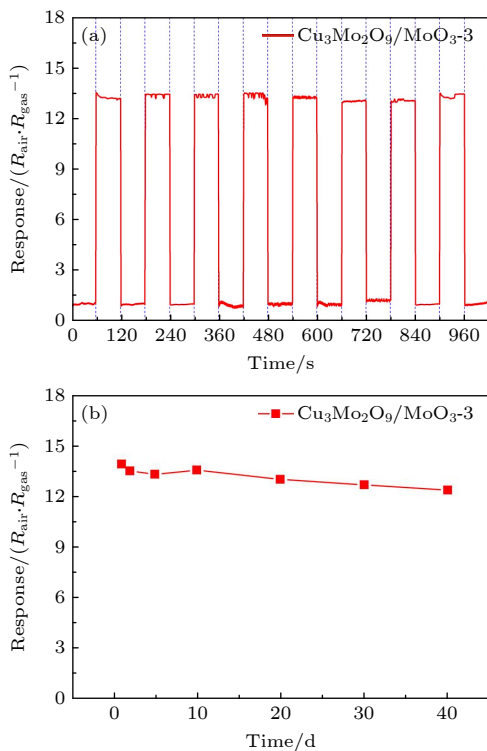


图 6 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料在 190 °C 下对体积分数为 5×10^{-6} 的 TMA 的动态响应 (a) 及长期稳定性 (b)
Fig. 6. Dynamic response (a) and long-term stability (b) of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposites to trimethylamine with a volume fraction of 5×10^{-6} at 190 °C.

为了确定气敏元件对 TMA 气体的选择性, 测试了 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料对不同气体的响应, 结果如图 7 所示. 可以看出, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$

纳米复合材料在 190 °C 时对 TMA 气体的响应最高. 很明显, MoO_3 材料制备的传感器, 对 7 种气体的响应差别很小, 说明其不具备良好的选择性能. 基于此对比后发现, 复合材料甄别出 TMA 气体的能力得到了很大的提升, 主要干扰气体还是体现在三乙胺 (TEA), 硫化氢 (H_2S) 这两种气体. 当待测气体接触至敏感材料时, 会发生氧化还原反应释放电子, 各种气体所发生的反应不同, 释放的电子数量也不同, 这决定了传感器对气体的响应性能. TMA 与材料表面接触时会发生如下反应:

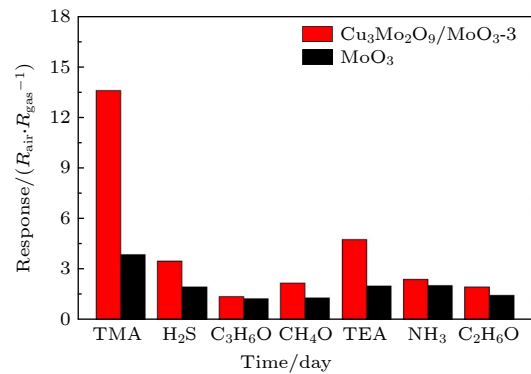
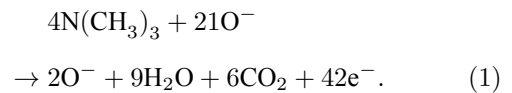


图 7 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料对不同气体的响应比较
Fig. 7. Response comparison of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposites to various.

TMA 反应后释放的电子远多于其他干扰气体, 因此具有更高的响应值. 随着复合材料对于 TMA 气体响应值的提升, 气体之间响应的比值变大, 证明了选择性的增强.

为了测试气敏元件的抗湿性, 测试了复合材料传感器在 190 °C, 20%—60% 相对湿度范围内对 TMA 的响应情况, 结果如图 8 所示. 可以看到, 随着湿度的增加, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ -3 复合材料传感器的响应有一定的衰落, 但认为这种效率的损失是可以接受的, 而且随着湿度的增加, 传感器的响应曲线没有受到很大的影响, 处于一个相对稳定的状态, 这表明虽然湿度影响了传感器的响应, 但波动较小. 因此判断本次制备的传感器在湿度较大的环境下有着不错的应用前景, 具有潮湿环境下工作的潜力.

3.3 气敏机理

为了研究界面异质结引起的材料能级结构变化,采用UPS和UV-vis-NIR测试分析了 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 的能带结构.

图9显示了复合材料的UV-Vis紫外可吸收光谱以及通过转换计算得到的测量光学带隙的Tauc图.从图9(b)中可以看到,与 MoO_3 相比, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料的带隙从3.0 eV增加到3.7 eV^[16].UPS测量的能源为He I (21.22 eV).根据图10(b)得到的数据,可以计算出Au功函数为5.22 eV,与Au的实际值(5.1 eV)有偏差,由此得到应该矫正的数值.因此,应降低0.11 eV,以校正分析仪的宽度.通过矫正,分析计算后得到 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 的功函数分别为5.24和5.03 eV(图10(d)—(i)). $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 是直接带隙p型半导体,因此结合上述图和修正后的计算值, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 的最终计算带隙分别为4.5和3.0 eV^[17].

金属氧化物半导体的气敏响应是基于气敏过程中气体分子在其表面的吸附和解吸所影响的电阻变化^[17,18].对于暴露在空气中的传感材料,氧分子吸附在其表面,通过捕获传感材料上的自由电子,形成化学吸附氧负离子(主要是 O^- , O^{2-} , O_2^-)和损耗层^[19,20].如果气敏材料是n型的,这种电子捕获过程将导致电子浓度的降低和电阻的增加.相反,如果传感材料是p型,电子捕获过程将导致电子浓度和电阻的降低. MoO_3 和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 的复合材料整体是以电子为主要载流子的n型气敏材料.当传感器暴露在TMA气体中时,表面化学吸附的氧分子会与TMA分子发生反应,终端产物 N_2 , H_2O 和 CO_2 ^[21,22].

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料的p-n异质结结构允许有效的电荷收集和分离^[23],因为在界面处产生了内置电位^[24].图11(a)和图11(b)分别为复合前后 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 颗粒和 MoO_3 纳米带的能级结构示意图. $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 纳米粒子的功函数为

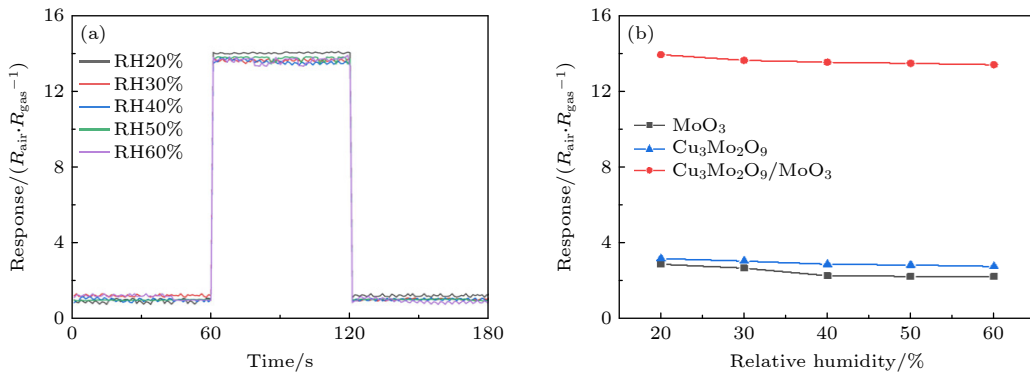


图8 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ -3在190 °C, 20%—60%相对湿度范围内对TMA的响应情况

Fig. 8. Response of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ -3 composite sensor to trimethylamine at 190 °C and 20%–60% relative humidity.

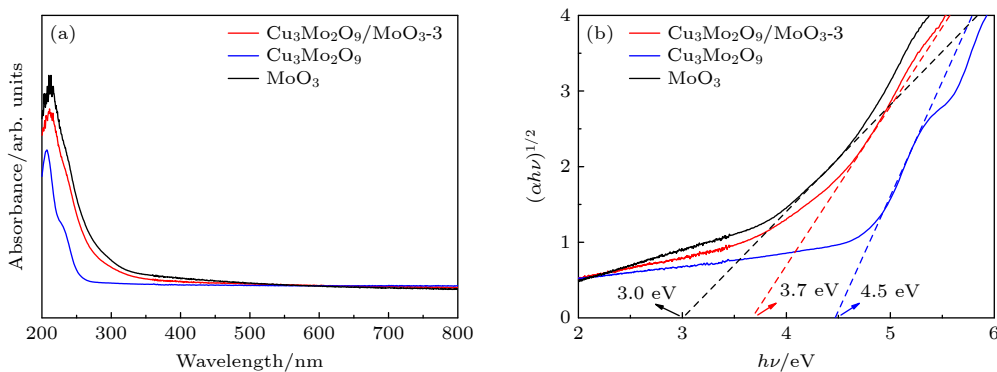


图9 (a) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料的紫外可见吸收光谱; (b) 用于 MoO_3 纳米带、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 颗粒和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料带隙测量的Tauc图

Fig. 9. (a) UV-vis absorption spectra of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposites; (b) Tauc plot for band gap measurement of MoO_3 nanobelts, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ particle, and $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposites.

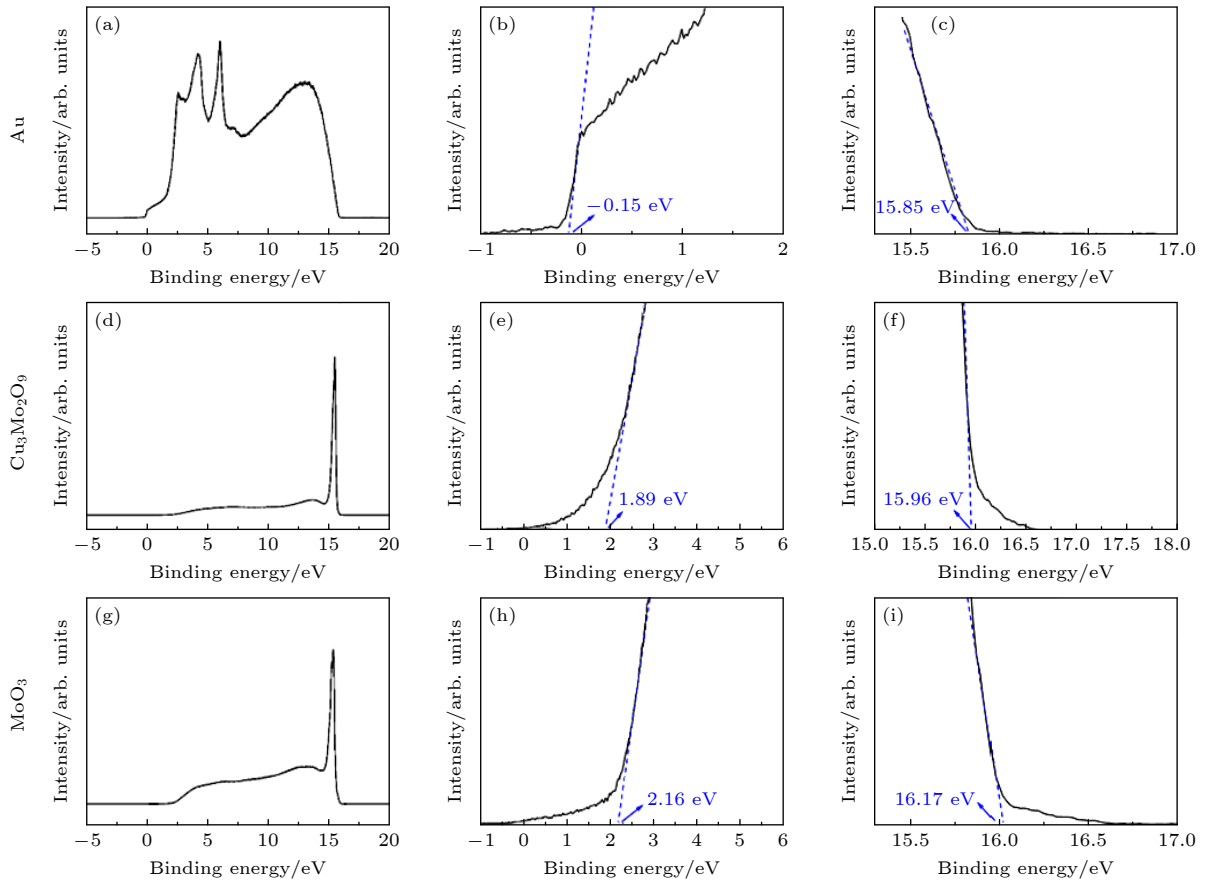


图 10 (a), (d), (g) Au, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 MoO_3 的 UPS 光谱; (b), (e), (h) 计算的 $E_{\text{cut-off}}$ 值; (c), (f), (i) 计算的 E_{Fermi} 值
 Fig. 10. (a), (d), (g) UPS spectra of Au, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ and MoO_3 ; (b), (e), (h) calculated $E_{\text{cut-off}}$ values, (c), (f), (i) calculated E_{Fermi} values.

表 1 不同材料对 TMA 的气敏性能对比
 Table 1. Comparison of gas-sensing performance of gas towards TMA.

材料	温度/°C	检测限/(10^{-6})	$S_5 \text{ ppm}/(R_{\text{air}} \cdot R_{\text{gas}}^{-1})$	响应/恢复时间/s	Ref.
W-MoO ₃	280	5	约4	6/11	[35]
Ce-MoO	240	5	约5	10/20	[36]
MoO ₃ nanobelts	100	1	1	—	[37]
MoO ₃ /NiO	350	1	3.59	—	[7]
CoMoO ₄ /MoO ₃	220	5	约9.0	9/10	[8]
MoO ₃ /Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂	70	—	约3.3	7.1/—	[38]
$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$	190	0.2	13.9	7/25	本文

6.00 eV, 禁带宽度 E_g 为 2.31 eV, 呈 p 型, 表面能级向下弯曲; MoO_3 纳米带的功函数为 5.36 eV, 禁带宽度 E_g 为 2.83 eV, 呈 n 型, 表面能级向上弯曲 [25,26]. 电子从 MoO_3 纳米带流向 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, 在费米能级达到平衡, 这一过程导致 MoO_3 以下形成电子损耗层, 电荷转移通道变窄, 这与之前的报道相符合 [17]. 当 TMA 在纳米带上解离释放电子时, 费米杠杆的平衡被打破, 电子从 MoO_3 流向 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. 因此, 电荷传递通道变薄, 导致电阻调制和灵敏度提高 [27–34].

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料的界面能级结构有利于电子与空穴的分离, 减少了空穴与电子的结合, 可以通过增加参与反应的信号电子数量来增强反应. 异质结的形成也影响了势垒调制, 如图 11(c) 所示. $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 复合材料中存在 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-MoO}_3$, $\text{MoO}_3\text{-MoO}_3$ 和 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 三种界面带来的势垒. 这些势垒受气体吸附和解吸的调节, 决定了传感器电阻的变化.

表 1 为近年来 MoO_3 基体材料采用金属掺杂

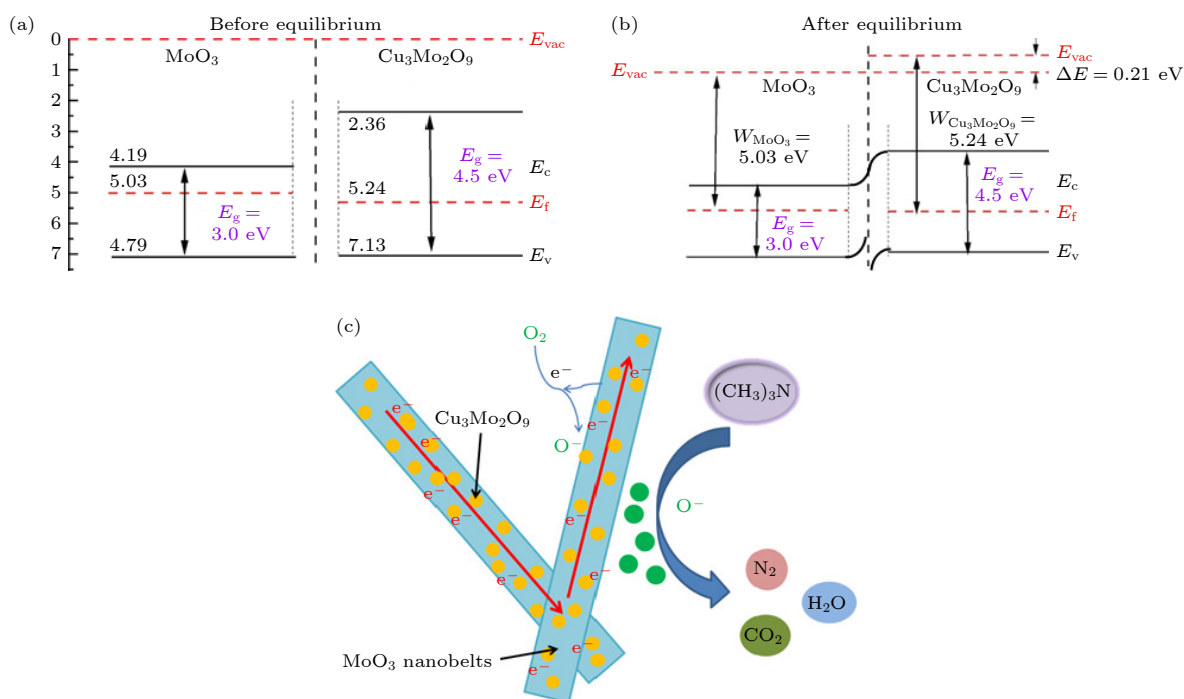


图 11 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料体系的能带图 (a) 平衡前 (b) 平衡后 (E_{vac} , 真空水平; E_{f} , 费米能级; E_{c} , 导带底部; E_{v} , 价电子带顶部; E_{g} , 带隙). (c) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料暴露于 TMA 的示意图

Fig. 11. Energy band diagrams of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposites system: (a) Before and (b) after equilibrium (E_{vac} , the vacuum level; E_{f} , Fermi level; E_{c} , the bottom of conduction band; E_{v} , the top of valence band; E_{g} , band gap). (c) Schematic diagram of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposites exposed to TMA.

或制备出复合材料的气敏性能对比汇总. 可以看到, MoO_3 材料掺杂金属离子的材料, 响应值大多停留在较低水平, 检测限较高. 但其中构筑 p-n 异质结制备的复合材料可以明显改善气敏性能, 我们从中得到思路来设计材料, 制备出 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料.

4 结 论

采用液相法制备了 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料, 并分别组装了 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 颗粒和 MoO_3 纳米带的气敏元件. 结果表明, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料的催化和电子增敏效应表现为增强的 TMA 气敏响应, 低检测限 0.2×10^{-6} , 快速响应/恢复时间 (7 s/25 s), 良好的可逆性和在较低操作温度下的长期稳定性. 本文为 p-n 异质结气敏材料的制备提供了一种新的策略.

参考文献

- [1] Wang T S, Zhang S F, Yu Q, Wang S P, Sun P, Lu H Y, Liu F M, Yan X, Lu G Y 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 38
- [2] Li C, Feng C H, Qu F D, Liu J, Zhu L H, Lin Y, Wang Y, Li F, Zhou J R, Ruan S P 2015 *Sens. Actuators B* **207** 90
- [3] Yoon H C, Liang X S, Kang Y C, Lee J H 2015 *Sens. Actuators A* **207** 330
- [4] Chu X, Liang S, Chen T 2010 *Mater. Chem. Phys.* **123** 396
- [5] Chu X F, Liang S M, Sun W Q 2010 *Sens. Actuators, A* **148** 399
- [6] Adamu B I, Falak A, Tian Y, Tan X H, Meng X M, Chen P P, Wang H F, Chu W G 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 8411
- [7] Xu K, Duan K L, Tang Q, Zhu Q, Zhao W, Yu W, Yang Y, Yu T, Yuan G L 2019 *Cryst. Eng. Comm* **21** 5834
- [8] Li Z Q, Song P, Yang Z X, Wang Q 2017 *Ceram. Int.* **44** 3364
- [9] Meng D, Li R X, Zhang L, Wang G S, Zhang Y, San X G, Wang X L 2022 *Sens. Actuators.* **4** 87
- [10] Wang L P, Jin Z, Luo T, Ding Y, Liu J H, Wang X F, Li M Q 2019 *New J. Chem.* **43** 3619
- [11] Ahn H, Noh H J, Kim S B, Overfelt R A, Yoon Y S, Kim D J 2010 *Mater. Chem. Phys.* **124** 563
- [12] Zhang S, Song P, Zhang J, Li Z Q, Yang Z X, Wang Q 2016 *RSC Adv.* **6** 50423
- [13] Kathirvelan J, Vijayaraghavan R, Thomas A 2017 *Sens. Rev.* **37** 147
- [14] Gou Y, Yang L, Liu Z, Asiri A M, Hu J, Sun X P 2018 *Inorg. Nano-Met. Chem.* **57** 147
- [15] Wang W X, Jin W, Yang S, Jian Z L, Chen W 2021 *Sens. Actuators B* **15** 129583
- [16] Dutta D P, Rathore A, Ballal A, Tyagi A K 2015 *RSC Adv.* **10** 10389
- [17] Pan H, Jin L, Su H, Zhang B B, Zhang L, Zhang H T, Yang W Q 2017 *J. Alloys Compd.* **695** 2965

- [18] Shen S K, Zhang X F, Cheng X L, Xu Y M, Gao S, Zhao H, Zhou X, Huo L H 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 8016
- [19] Bo X Q, Liu C B, Li H Y, Liu L, Guo X, Liu Z, Liu L L, Su C 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 176803 (in Chinese) [薄小庆, 刘唱白, 李海英, 刘丽, 郭欣, 刘震, 刘丽丽, 苏畅 2014 *物理学报* **63** 176803]
- [20] Han D, Liu Z H, Liu L L, Han X M, Liu D M, Gao K, Sang S B 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 010701 (in Chinese) [韩丹, 刘志华, 刘碌碌, 韩晓美, 刘东明, 嵯凯, 桑胜波 2022 *物理学报* **71** 010701]
- [21] Wang J X, Zhou Q, Peng S D, Xu L N, Zeng W 2020 *Front. Nanochem.* **8** 339
- [22] Sui L L, Xu Y M, Zhang X F, Cheng X L, Gao S, Zhao H, Cai Z, Huo L H 2015 *Sens. Actuators, B* **208** 73
- [23] Qin Y X, Wang F, Shen W J, Hu M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 057301 (in Chinese) [秦玉香, 王飞, 沈万江, 胡明 2012 *物理学报* **61** 057301]
- [24] Liu Z F, Li P, Cheng T D, Huang W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 248101 (in Chinese) [刘志福, 李培, 程铁栋, 黄文 2020 *物理学报* **69** 248101]
- [25] Li D K, He B Y, Chen K Q, Pi M Y, Cui Y T, Zhang D K 2019 *Acta Phys. Sin.* **69** 198101 (in Chinese) [李东珂, 贺冰彦, 陈坤权, 皮明雨, 崔玉亭, 张丁可 2019 *物理学报* **69** 198101]
- [26] Ai W, Hu X H, Pan L, Chen C C, Wang Y F, Shen X D 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 197101 (in Chinese) [艾雯, 胡小会, 潘林, 陈长春, 王一峰, 沈晓冬 2019 *物理学报* **68** 197101]
- [27] Sakaushi K, Thomas J, Kaskel S, Eckert J 2013 *Chem. Mater.* **25** 2557
- [28] Rothschild A, Komem Y 2004 *Appl. Surf. Sci.* **95** 6374
- [29] Yao M S, Tang W X, Wang G E, Nath B, Xu G 2016 *Adv. Mater.* **28** 5229
- [30] Lupan O, Postica V, Hoppe M, Wolff N, Polonskyi O, Pauporté T, Viana B, Majérus O, Kienle L, Faupel F, Adelung R 2018 *Nanoscale* **10** 14107
- [31] Majhi S M, Lee H J, Choi H N, Cho H Y, Kim J S, Lee C R, Yu Y T 2019 *Cryst. Eng. Comm.* **21** 5084
- [32] Gao X, Li Y Q, Zeng W, Zhang C F, Wei Y M 2017 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28** 18781
- [33] Ji H C, Zeng W, Li Y Q 2019 *Physica E* **114** 113646
- [34] Lü J X, Chen X L, Chen S S, Li H, Deng H 2019 *J. Electroanal. Chem.* **842** 161
- [35] Li Z Q, Wang W J, Zhao Z C, Liu X R, Song P 2017 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **66** 33
- [36] Li Z Q, Wang W J, Zhao Z F, Liu X R, Song P 2017 *RSC Adv.* **7** 28366
- [37] Yang S, Liu Y L, Chen W, Jin W, Zhou J, Zhang H, Galina S Z 2016 *Sens. Actuators, B* **226** 478
- [38] Zhang F D, Dong X, Cheng X L, Xu Y M, Zhang X F, Huo L H 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 11755

Research on synthesis of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposite and trimethylamine gas sensing properties*

Bi Wen-Jie Yang Shuang Zhou Jing[†] Jin Wei Chen Wen

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(Received 4 May 2023; revised manuscript received 24 May 2023)

Abstract

Aquatic products contain an incredibly high nutritional value for the human body and gradually become indispensable ingredients on the Chinese table. Trimethylamine (TMA) from the deterioration of aquatic products can serve as an indicator to measure fish freshness. It is a challenge to develop an instant, fast, convenient, and efficient gas sensor for fish freshness. In this study, a novel $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ composite gas sensing material is prepared by introducing $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ nanoparticles on the surface of MoO_3 nanobelts. The results of SEM and TEM images show that the $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ nanoparticles are uniformly dispersed. Then, the TMA sensing performance of a resistance-type gas sensor based the prepared $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ composite is tested at optimal operating temperature (240 °C). the results show that the sensor possesses good response (13.9) at low concentration (5×10^{-6}), with excellent low detection limit (2×10^{-7}). The response time is also significantly shortened. The high sensing performance of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ composite is attributed to the heterojunction interface, which promotes the separation of electrons from holes through its strong oxygen adsorption and catalytic effect. This significantly improves the electron transport properties and gas sensing characteristics of the composite material. Electrons flow from MoO_3 nanoribbons to $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, and the Fermi level reaches equilibrium. This process results in the formation of an electron loss layer underneath MoO_3 , and the charge transfer channel narrows, which is consistent with previous result. When trimethylamine dissociates on the nanoribbons to release electrons, the balance of the fermi lever is disrupted, and electrons flow from MoO_3 to $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. As a result, the charge transfer channel becomes thinner, resulting in resistance modulation and increased sensitivity. In addition, the enhancement of trimethylamine sensing performance of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposite can be explained by the enhancement of gas adsorption and diffusion: MoO_3 nanoribbons as a skeleton can effectively disperse $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ particles and increase the adsorption capacity of gas molecules. And the enhanced response of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ may be due to the good catalytic effect of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, which is conducive to oxygen adsorption. This work provides a new strategy for preparing high-performance MoO_3 -based gas sensing materials.

Keywords: gas sensors, trimethylamine, MoO_3 nanoribbons, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ particles, heterojunctions

PACS: 81.07.GF, 81.07.-b

DOI: 10.7498/aps.72.20230720

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62171331), the Open Fund of the Sanya Science and Education Innovation Park of Wuhan University of Technology, China (Grant No. 2020KF0026), and the Hubei Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. 2020CFB188).

[†] Corresponding author. E-mail: zhoujing@whut.edu.cn

Cu₃Mo₂O₉/MoO₃纳米复合材料制备及三甲胺气敏性能研究

毕文杰 杨爽 周静 金伟 陈文

Research on synthesis of Cu₃Mo₂O₉/MoO₃ nanocomposite and trimethylamine gas sensing properties

Bi Wen-Jie Yang Shuang Zhou Jing Jin Wei Chen Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 168103 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230720

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230720>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于Al₂O₃/MoO₃复合阳极缓冲层的倒置聚合物太阳能电池的研究

Enhanced performance of inverted polymer solar cell based on Al₂O₃/MoO₃ as composite anode buffer layer

物理学报. 2018, 67(6): 067201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172311>

二维材料WTe₂用于气体传感器的性能研究

Sensing performance of two-dimensional WTe₂-based gas sensors

物理学报. 2019, 68(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190642>

MOF衍生锌钴复合微结构的制备及环己酮气敏性能研究

Preparation of zinc cobalt composite microstructures derived from metal-organic-framework and gas-sensing properties of cyclohexanone

物理学报. 2022, 71(10): 100701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212114>

大面积 α -MoO₃的制备及其存储计算研究进展

Recent advances in synthesis and memory computing of large-area α -MoO₃

物理学报. 2021, 70(9): 098103 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201813>

新型二维材料Ti₃C₂T_x MXene制备及其气敏性能研究

Preparation and gas sensing properties of a novel two-dimensional material Ti₃C₂T_x MXene

物理学报. 2022, 71(1): 010701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211048>

基于 α -MoO₃的可调谐法布里-珀罗谐振腔比色生物传感器

α -MoO₃ based tunable Fabry-Pérot cavity colorimetric biosensor

物理学报. 2021, 70(4): 048701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201548>