

國立臺灣師範大學科技與工程學院

光電工程研究所

碩士論文

Graduate Institute of Electro-Optical Engineering

College of Technology and Engineering

National Taiwan Normal University

Master's Thesis

混合二維層狀材料對室溫下 NO₂ 氣體感測研究

Study on Mixed 2D Layered Materials for NO₂ Gas

Sensing at Room Temperature

李沐暄

Mu-Xuan Lee

指導教授：廖書賢 博士、

李敏鴻 博士

Advisor: Shu-Hsien Liao, Ph. D.,

Min-Hung Lee, Ph. D.

中華民國 114 年 1 月

January 2025

國立臺灣師範大學碩(博)士論文通過簽名表

系所別：光電工程研究所碩士班

姓名：李沐暄

學號：61177013H

論文題目：

混合二維層狀材料對室溫下NO₂氣體感測研究

The application of MXene/MoS₂ composite materials in sensors. Study of hybrid two-dimensional transition metal dichalcogenide and MXene composite in NO₂ sensing at room temperature

經審查合格，特予證明

論文口試委員

鍾朝安

鍾朝安

台灣半導體研究中心副研究員

李敏鴻

李敏鴻

國立台灣大學重點科技學院教授

論文指導教授

廖書賢

廖書賢

國立臺灣師範大學光電工程研究所教授

論文指導教授

系主任(所長)簽章：

邱南福

中華民國 114 年 1 月 8 日

誌謝

轉眼間，碩士生活即將進入尾聲。這段旅程充滿了挑戰與成長，也蘊含著無數的感動與感謝。回顧這些日子，我不僅收穫了豐富的學術經驗，也學會了在困難中找到方向的堅韌。在這段期間，我得到了許多人的幫助，才得以克服各種挑戰並順利完成碩士學位。在此，我謹向所有曾經幫助過我的人表達最誠摯的感謝。

首先，我衷心感謝我的指導教授鍾朝安博士。在您悉心的指導下，我得以一步步成長。無論是在實驗設計、數據分析，還是在論文撰寫的過程中，您總是耐心地給予我詳細的建議與指導，幫助我克服困難、完善研究。您不僅在學術上帶領我，更以實際行動教會我待人處世的道理。即使我的能力有限，您仍不吝賜教，耐心地一步步引導我完成碩士論文，讓我在學術上成長許多。

我要特別感謝陳邦旭博士，您在我論文撰寫和實驗執行中的悉心指導，讓我在每一個關鍵時刻都能找到方向。在我對實驗數據感到困惑時，您總是提供專業的分析與建議，幫助我理清思路。感謝您提供明新科技大學的場地，為我的研究提供了支援。同時，也要感謝李敏鴻博士，您在課業上的教導讓我對實驗背後的理論有更深刻的理解，並提供台大的鍍膜儀器，這對於我的實驗工作有著至關重要的幫助。特別感謝廖書賢博士，您百忙之中擔任我的口試委員，並提供了寶貴的建議，使我的論文得以更加完善。感謝 TSRI 材料分析的工程師協助完成材料數據分析，讓我的研究成果更為精確；同時感謝 TIRI 的林儀豪先生，為我提供了理想的研究環境及量測氣體感測器的設備，讓研究工作得以順利進行。

在這段旅程中，我也要感謝許多學長與同學的支持。感謝俊傑學長，您不僅耐心教導我各種儀器操作技巧，還在課業、實驗與工作上給予我幫助；感謝肇豐學長，當我在台大製程中遇到技術問題時，您總是第一時間伸出援手，為我解決實際困難；感謝碩班的同學們，無論是在課業還是實驗上，大家彼此討論與合作，讓我感受到團隊的力量。感謝大同的同學和謙，為我的實驗提供場地支持；感謝學弟允恆與宇恩，讓我在新竹深夜實驗結束後，仍能找到安心落腳的地方；感謝學弟鼎翔與祐偉，幫助我完成明新的材料分析；感謝 chi 與明貴，與我一起深入討論實驗內容，使研究更加全面。感謝我的室友辰偉與宥得，在忙碌的日子裡陪伴我吃宵夜，讓我紓解壓力，感謝芷怡在這幾年的陪伴。

最後，我要將最深的感謝獻給我的家人。無論何時何地，您們總是我最堅實的後盾。感謝父母的無條件支持，無論是物質上的資助還是精神上的鼓勵，您們都竭盡所能地給予我最大的幫助。在我面對壓力與挑戰時，您們的關懷與包容，讓我能夠勇敢前行，並以堅定的信念完成碩士學業。

中文摘要

空氣污染是目前全球最關注的環保議題之一，對人類健康、生態系統和氣候造成不利影響。如 NO_2 、 NO 、 N_2O 、 NH_3 和 CO_2 等，這些主要由工廠和汽車所排放的氣體，會增加罹患呼吸系統疾病的風險。其中， NO_2 是一種眾所周知的有害氣體，對其識別與濃度測量非常重要。當 NO_2 濃度超過 0.053 ppm 時，過度暴露有可能會使呼吸道系統受損。因此，能夠準確檢測低濃度 NO_2 氣體，對於人類健康和環境保護至關重要。

二維材料具有高比表面積與豐富的表面活化反應點，是作為氣體感測材料不錯的研究對象，其中，具半導體特性的 MoS_2 是目前討論最多的感測材料之一，據文獻結果顯示，室溫下，以 MoS_2 作為感測 NO_2 材料時，由於感測響應訊號過低，感測響應時間與重新回復時間也太長，甚至往往需要適當升溫，才能感測到較低濃度與得到較好的感測結果。因此，本研究通過在二硫化鉬 (MoS_2) 中加入 MXene 形成混合粉末，來做為感測器的材料。MXene 也是一種二維材料，其高比表面積、高導電性和豐富的表面官能團，能夠有效提升電子傳導和氣體吸附能力，藉以改善 MoS_2 材料在低濃度狀態下很好的感測性能。

該材料合成流程簡單，透過不同水熱氧化溫度與混合比例的變化，找到最佳的製作條件，形成最佳的異質混合結構。從材料分析的結果明顯看到層狀結構經過水熱氧化法後，MXene 表面的官能團鍵結從 Ti-OH 轉換成富含 Ti-O 鍵結狀態，而非形成 TiO_2 ，即 C-Ti-O 的形式。加入 MXene 同時提升 MoS_2 混合粉末的導電性，且隨著 MXene 濃度的增加，導電度也隨之增加。

從孔隙度分析的結果，加入 MXene 後形成的異質結構，使感測材料整體的比表面積提升達 4 倍以上，吸收氣體量也大幅增加。在 NO_2 10ppm 條件下， MoS_2 中加入 MXene 可以使感測響應從原本的 2% 提升到 8%；另一方面，可感測的最低濃度值也從純 MoS_2 的 3ppm 下降到 0.05 ppm，即 50ppb。室溫下感測 50 ppb 最快響應時間與回復時間僅分別需要 100 秒與 136 秒，經過多次循環感測實驗，此混合材料展現優異的可重複性與穩定性。

關鍵字:氣體感測器、水熱法、二硫化鉬、碳化鈦

Abstract

Air pollution is one of the most pressing environmental issues globally. When concentrations of harmful substances in the atmosphere exceed natural levels, they can negatively impact human health, ecosystems, and climate. These pollutants may include gases, particulate matter, or biological contaminants. Exposure to gases such as NO₂, NO, N₂O, NH₃, and CO₂—primarily emitted by factories and vehicles—increases the risk of respiratory diseases. Among these gases, NO₂ is a well-known harmful pollutant, making its detection and measurement crucial. When NO₂ concentrations exceed 0.053 ppm, prolonged exposure may lead to respiratory system damage. Therefore, accurate detection of NO₂ at low concentrations is essential for both human health and environmental protection.

Two-dimensional (2D) materials, characterized by their high surface area and abundant surface-active sites, are promising candidates for gas sensing. MoS₂, a semiconductor material, is commonly studied for this purpose. However, according to existing research, using MoS₂ as a sensing material for NO₂ at room temperature often results in low sensing response signals, long response and recovery times, and frequently requires heating to achieve effective detection at low concentrations. In this study, we address these limitations by incorporating MXene into MoS₂ to form a composite powder. MXene, also a 2D material, offers high surface area, excellent conductivity, and abundant surface functional groups, enhancing electron transport and gas adsorption capabilities, which in turn stabilizes sensing performance even at low NO₂ concentrations.

The synthesis process is simple. By adjusting hydrothermal oxidation temperatures and mixing ratios, optimal fabrication conditions were determined, leading to the formation of an ideal heterogeneous composite structure. Material analysis results show that after hydrothermal oxidation synthesis, the surface functional group of MXene transitioned from Ti-OH to Ti-O rich bonds. Adding MXene also enhances the composite film's conductivity. The more MXene concentration was added the higher current was observed. Porosity analysis indicates that adding MXene not only increases the materials' specific surface area by more than four times but also enhances the amount of gas absorption capability. Sensing response at a concentration of 10 ppm improved from 2% to 8%. Furthermore, the lowest detection limit obviously improved from 3 ppm to 0.05 ppm. That is, 50 ppb. The response time and recovery time of 50ppb were to 100s and 136s, respectively. Finally, cyclic NO₂ sensing testing demonstrated excellent repeatability and stability at room temperature.

Keyword: gas sensor 、 hydrothermal technology 、 MoS₂ 、 MXene(Ti₃C₂)

目錄

中文摘要.....	i
Abstract.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	ix
第 1 章 緒論.....	
1-1 氣體感測器介紹.....	1
1-2 NO ₂ 感測技術發展	4
1-3 研究動機.....	5
第 2 章 文獻回顧.....	
2-1 NO ₂ 感測材料發展.....	6
2-1-1 金屬氧化物.....	7
2-1-2 導電聚合物.....	7
2-1-3 碳奈米材料.....	7
2-1-4 二維半導體材料.....	8
2-2 MoS ₂	8
2-3 MXene.....	11
2-4 高壓氧化 MoS ₂ 與 MXene (溫度 170°C).....	17
2-5 高壓氧化 MoS ₂ 與 MXene (溫度 220°C)	19
第 3 章 實驗裝置與分析儀器.....	
3-1 試片製備.....	21
3-2 試片製備.....	22
3-2-1 試片表面處理.....	22

3-2-2	金屬沉積製程.....	22
3-2-3	混合過渡金屬 MoS ₂ 與 MXene 複合材料.....	22
23-3	分析儀器介紹.....	23
3-3-1	顯微拉曼光譜儀.....	23
3-3-2	微觀富氏轉換紅外線儀.....	24
3-3-3	X 光光電子能譜儀.....	25
3-3-4	X 光繞射儀.....	26
3-3-5	熱場發射掃描式電子顯微鏡.....	27
3-3-6	BET.....	28
第 4 章 結果與討論.....		
4-1	材料分析.....	29
4-1-1	SEM/EDS.....	29
4-1-2	XRD.....	37
4-1-3	Raman.....	39
4-1-4	FTIR.....	40
4-1-5	XPS.....	41
4-1-6	BET.....	45
4-2	電性分析.....	51
4-2-1	I-V.....	50
4-2-2	Gas sensing.....	51
第 5 章 總結與未來展望.....		
5-1	結論.....	59
5-2	未來工作.....	60
References.....		61
Publications.....		67

圖目錄

圖 1-1 全球氣體感測器市場逐年成長[1] 。	1
圖 1-2 電化學式氣體感測器[3] 。	2
圖 1-3 半導體式感測器[4、5] 。	2
圖 1-4 光離子化感測器[6] 。	3
圖 1-5 全球氣體感測器市場主要偵測氣體所佔比例[1] 。	4
圖 2-1 半導體氣體感測材料。[11]	6
圖 2-2 MoS ₂ 材料能隙的示意圖。	8
圖 2-3 MoS ₂ 的 NO ₂ 感測器 8 年研究歷程的示意圖[64] 。	9
圖 2-4 MoS ₂ 材料能隙的示意圖。	10
圖 2-5 MXene Ti ₃ C ₂ 材料能隙的示意圖。	12
圖 2-6 Ti ₃ C ₂ /TiO ₂ 複合材料能隙的示意圖。	13
圖 2-7 Ti ₃ C ₂ /TiO ₂ 複合材料在 25°C 下對 100 ppm NO ₂ 的響應恢復曲線[44] 。	13
圖 2-8 (A) 1:1 MX/Mo 和 MoO ₃ 感測器在 0.05–1 ppm 下的氣體響應-時間曲線，(B) 1:1 MX/Mo 和 MoO ₃ 感測器的響應-濃度擬合曲線[46] 。	14
圖 2-9 1:1 MX/Mo 感測層在空氣中的示意圖。[46]	15
圖 2-10 1:1 MX/Mo 複合材料能隙的示意圖。[46]	16
圖 2-11 MoS ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x 複合感測器在 NO ₂ 分子吸附前後的能帶結構圖。	18
圖 2-12 (A)兩種材料在濃度範圍為 30 至 700 ppm 的 NO ₂ 氣體時的電阻 (B) MoS ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x MXene 感測器在室溫下對不同濃度 NO ₂ 的擬合圖。[57]	18
圖 2-13 Ti ₃ C ₂ T _x @TiO ₂ @MoS ₂ TEM 圖。	19
圖 2-14 MoS ₂ /TiO ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x 感測器在 NO ₂ 分子吸附前後的能帶結構圖[28]	20
圖 2-15 Ti ₃ C ₂ T _x @TiO ₂ @MoS ₂ 感測器在室溫下對 NO ₂ 的動態響應曲線。	
(b) 不同感測器對 NO ₂ 的響應柱狀圖。[28]	20

圖 3-1 實驗流程圖。	21
圖 3-2 拉曼光譜儀器設備圖[59]。	23
圖 3-3 FTIR 儀器設備圖[60]。	24
圖 3-4 XPS 儀器設備圖[61]。	25
圖 3-5 XRD 儀器設備圖[62]。	26
圖 3-6 SEM 儀器設備圖[63]。	27
圖 3-7 BET 儀器設備圖[64]。	28
圖 4-1 MXene 的 SEM 與 EDS 圖。	29
圖 4-2 MXene/MoS ₂ 1:1 的 SEM 與 EDS 圖。	31
圖 4-3 MXene/MoS ₂ 3:1 的 SEM 與 EDS 圖。	32
圖 4-4 MXene/MoS ₂ 5:1 的 SEM 與 EDS 圖。	33
圖 4-5 MXene/MoS ₂ 1:1 150°C 的 SEM 與 EDS 圖。	35
圖 4-6 MXene/MoS ₂ 1:1 200°C 的 SEM 與 EDS 圖。	36
圖 4-7 不同材料混合 XRD 圖。	37
圖 4-8 MXene 與 MM11 元素分析圖。	38
圖 4-9 不同材料混合 Raman 圖。	39
圖 4-10 MXene FTIR 圖。	40
圖 4-11 MM11 複合材料之 FTIR 圖。	40
圖 4-12 MXene 與 MM11 之 Ti 鍵結束縛能圖。	41
圖 4-13 MXene 與 MM11 之 O 鍵結束縛能圖。	42
圖 4-14 不同溫度複合材料之 Ti 鍵結束縛能圖。	42
圖 4-15 不同溫度複合材料之 O 鍵結束縛能圖。	43
圖 4-16 不同比例複合材料之 Ti 鍵結束縛能圖。	43
圖 4-17 不同比例複合材料之 O 鍵結束縛能圖。	43
圖 4-18 MoS ₂ 與複合材料中之 Mo 鍵結束縛能圖。	44

圖 4-19	不同材料之 BET 等溫變壓吸附曲線圖。	46
圖 4-20	不同材料之 BET 完整吸附曲線圖。	46
圖 4-21	H3 型磁滯迴線[70]。	47
圖 4-22	相同比例不同溫度之 BET 等溫變壓吸附曲線圖。	48
圖 4-23	不同比例相同溫度之 BET 等溫變壓吸附曲線圖。	49
圖 4-24	左圖指叉與氣體感測器圖片。右圖不同材料之 IV 圖。	50
圖 4-25	MXene 在 NO ₂ 氣體濃度 10ppm 的感測圖。	51
圖 4-26	MoS ₂ 在 NO ₂ 氣體濃度 10ppm 的感測圖。	52
圖 4-27	MoS ₂ 在 NO ₂ 氣體濃度 3ppm 的感測圖。	52
圖 4-28	MM11 在 NO ₂ 氣體濃度 0.05ppm 的感測圖。	53
圖 4-29	MoS ₂ 與 MM11 在不同 NO ₂ 氣體濃度的感測響應比較圖。	54
圖 4-30	不同混合比例材料在 NO ₂ 不同氣體濃度的感測圖。	55
圖 4-31	MoS ₂ 在 NO ₂ 氣體濃度 3ppm 的三次循環感測圖。	56
圖 4-32	MM11 在 NO ₂ 氣體濃度 0.05ppm 的三次循環感測圖。	56
圖 4-33	MM11 感測器在 NO ₂ 氣體分子吸附前後能帶示意圖。	58

表目錄

表 1-1	常見的氣體感測器。	2
表 4-1	EDS 分析商用 MXene 中的各成份元素比例。	30
表 4-2	EDS 分析之不同比例 MXene/MoS ₂ 奈米混合材料元素原子比例。	30
表 4-3	EDS 分析之不同溫度 MXene/MoS ₂ 奈米混合材料元素原子比例。	34
表 4-4	BET 實驗所得的 MoS ₂ 、MXene、MM11 的比表面積。	46
表 4-5	BET 實驗所得的 MoS ₂ 、MXene、MM11 的孔隙體積與孔隙大小。	48
表 4-6	BET 實驗所得的不同水熱氧化溫度的比表面積、孔隙體積與孔隙大小。	48
表 4-7	BET 實驗所得的不同 MXene 比例的比表面積、孔隙體積與孔隙大小。	49
表 4-8	MoS ₂ 在不同 NO ₂ 氣體濃度的感測結果。	53
表 4-9	MM11 在不同 NO ₂ 氣體濃度的感測響應與時間參數值。	53

第1章 緒論

1-1 氣體感測器介紹

空氣污染是目前全球最關注的環保議題之一，指的是大氣中有害物質的濃度超過自然水平，對人類健康、生態系統和氣候造成不利影響。這些有害物質可以是氣體、顆粒物或生物污染物。根據統計，空氣污染每年導致全球約 50 萬人死亡，並引發 4 至 5 百萬新的慢性病病例。每年死於呼吸道感染的兒童數量接近 400 萬人，這些病例與室內及室外的空氣污染密切相關。

為了防止這些悲劇繼續發生，迫切需要能夠偵測對人體有害的各種氣體。氣體感測器是一種可以檢測各種危險氣體存在或濃度的設備，例如爆炸性氣體、氣味、濕度和揮發性有機化合物（VOC）。這些感測器的應用有助於及時識別潛在的健康風險，並採取適當的預防措施，從而有效保護人類健康和環境安全。

目前，氣體感測器的應用範圍包括工業、農業、環保、汽車與運輸、食品和醫療等領域。全球市場對氣體感測器的需求正在快速增長，預計從 2022 年到 2032 年，市場規模將以每年 7.8% 的速度增長，最終達到約 53.02 億美元。

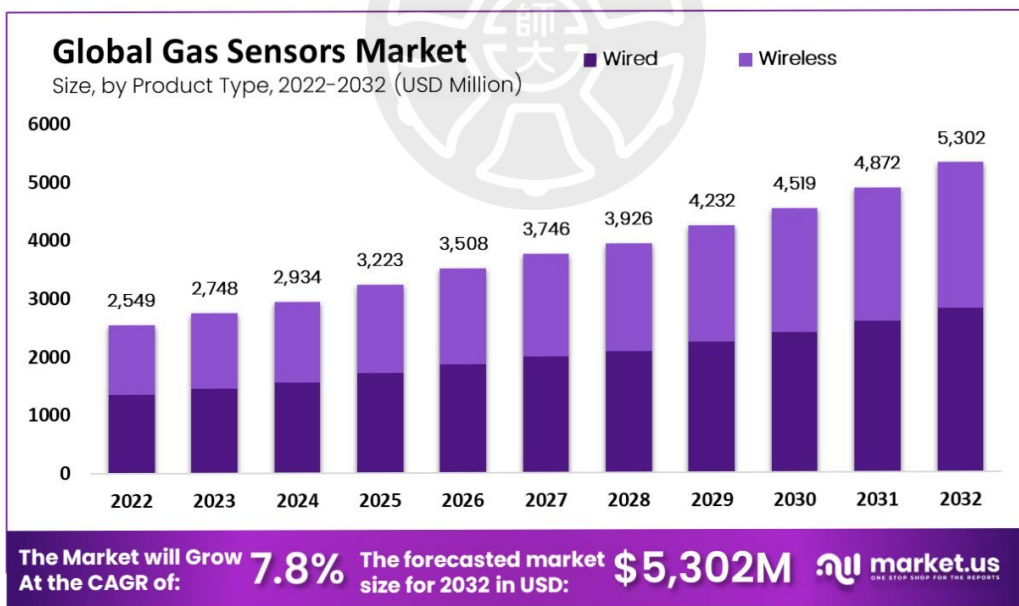


圖 1-1 全球氣體感測器市場逐年成長[1]

常見的氣體感測器有以下這七種，如表 1-1，主要用於量測 VOCs 的氣體感測器如：(1)電化學式氣體感測器，(2)半導體氣體感測器，(3)光學式氣體感測器，如圖 1-2 到 1-4 所示。

表 1-1 常見的氣體感測器

	催化燃燒式	電化學式	紅外線吸收式	光離子化(PID)	半導體式	學發光式	紫外線吸收式
優點	<ul style="list-style-type: none"> 靈敏度高 反應快 可靠性高 	<ul style="list-style-type: none"> 高靈敏度 低功耗 專用性強 	<ul style="list-style-type: none"> 非耗氧 長壽命 穩定性高 	<ul style="list-style-type: none"> 高靈敏度 快速響應 廣泛適應性 	<ul style="list-style-type: none"> 成本低 靈敏度中等 	<ul style="list-style-type: none"> 高靈敏度 選擇性強 	<ul style="list-style-type: none"> 非接觸式 高穩定性 適用性廣
侷限性	<ul style="list-style-type: none"> 交叉干擾 耗氧 需定期校正 	<ul style="list-style-type: none"> 使用壽命有限 受環境影響 	<ul style="list-style-type: none"> 體積較大 受干擾 	<ul style="list-style-type: none"> 受污染影響 光源壽命有限 	<ul style="list-style-type: none"> 精確度低 交叉干擾多 受溫度影響 	<ul style="list-style-type: none"> 設備複雜 維護要求高 	<ul style="list-style-type: none"> 體積較大 受干擾

電化學式氣體感測器是一種基於電化學反應原理，用於檢測和量化特定氣體濃度的裝置。工作原理是當目標氣體與感測器內的工作電極接觸時，發生氧化或還原反應，生成與氣體濃度成正比的電信號。感測器由工作電極、對電極和參考電極組成，並透過內部的電解液進行離子傳導。電化學式氣體感測器具有高靈敏度、良好的選擇性和低功耗等優勢，廣泛應用於環境監測、工業安全、醫療健康和家用設備中，例如一氧化碳檢測器和氧氣監測儀。其精確的性能使其成為檢測有毒氣體或爆炸性氣體的重要工具，為人類健康與安全提供可靠保障。[2]

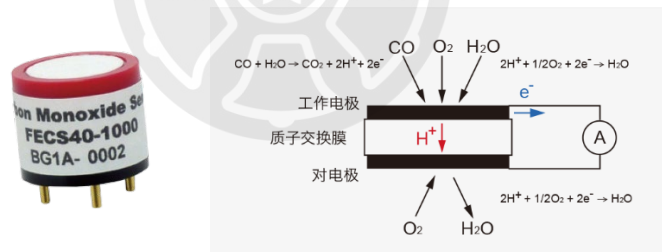


圖 1-2 電化學式氣體感測器[3]

半導體式感測器是一種利用半導體材料對特定氣體或物理量的響應特性來進行檢測的裝置。其工作原理是基於半導體材料在感知環境變化（如氣體濃度、溫度、濕度或光強度）時，電阻或電流等電學性質的變化。這些感測器具有體積小、靈敏度高、響應速度快、易於集成等優點，被廣泛應用於空氣品質監測、工業安全、醫療設備和物聯網領域。例如，用於檢測有害氣體的金屬氧化物半導體 (MOS) 氣體感測器能夠通過氣體吸附和反應引起電阻變化來提供準確的濃度讀數[4、5]。



圖 1-3 半導體式感測器[4、5]

光離子化式感測器 (Photoionization Detector, PID) 是一種基於光離子化原理的氣體檢測設備，用來測量空氣中的揮發性有機化合物 (VOC) 和某些有毒氣體。其核心工作原理是利用紫外光源照射待測氣體，使氣體分子吸收光子後電離，產生離子和電子，再通過電極系統檢測離子化電流，從而得出氣體濃度。PID 具有靈敏度高、響應快速和操作簡單的特點，被廣泛應用於工業安全、環境監測和室內空氣品質管理等領域。[6]

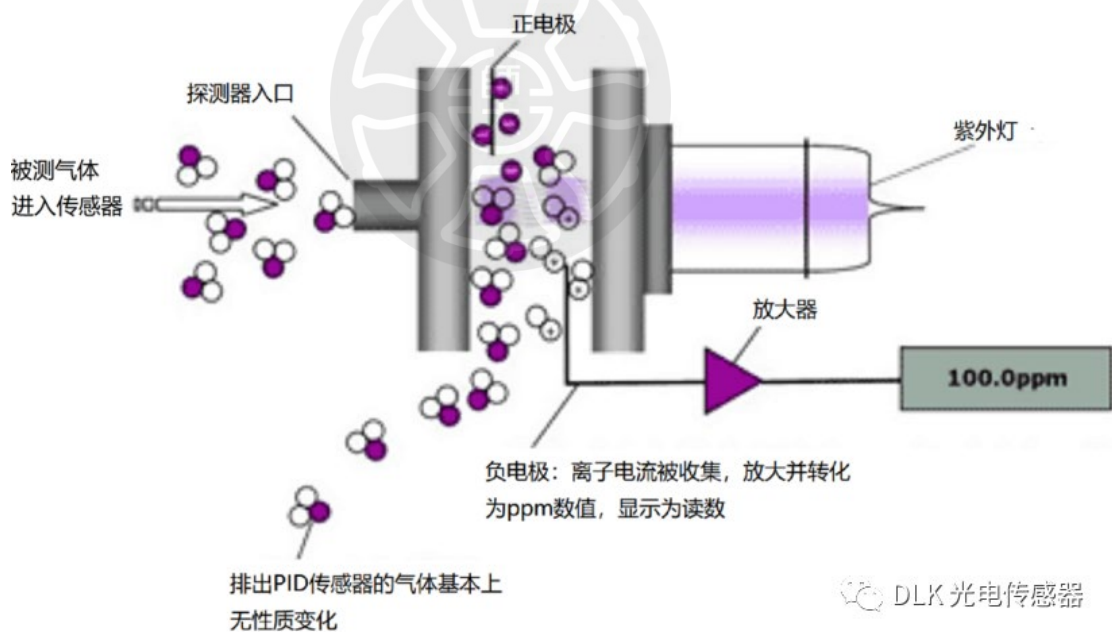


圖 1-4 光離子化式感測器[6]

1-2 NO₂ 感測技術發展

隨著環境污染加劇，人類對自身健康的重視與其生活周遭環境污染的監測變得越來越重要。像空氣汙染如 NO₂ (二氧化氮)、NH₃ (氨氣)、NO (一氧化氮)、N₂O (一氧化二氮) 和 CO₂ (二氧化碳) 等有毒氣體的感測，這些主要來自工業和汽車的排放廢棄物，對環境和個人健康都造成嚴重損害。其中，NO₂ 對健康特別危險，當濃度超過 53 ppb 時可能會導致肺部及呼吸系統受損，且 NO₂ 同時也是臭氧和酸雨的來源之一[8]。

NO₂ 也可以作為生物標誌物，用於診斷健康狀況，如呼氣分析可幫助檢測長期感染和胃腸疾病。因此，開發高性能、快速且精確的 NO₂ 感測器是必要的。

氣體傳感器在環境監測、健康護理和製造業中越來越受重視，目前已有多種方法來檢測低濃度 NO₂，包括電化學、光學和電阻化學感測器，但是在室溫下，可以感測到的 NO₂ 等級大概為 ppm。考慮到 NO₂ 的毒性和危險性，因此迫切需要開發一種可以準確檢測環境中 NO₂ 濃度 ppm 以下的感測器。

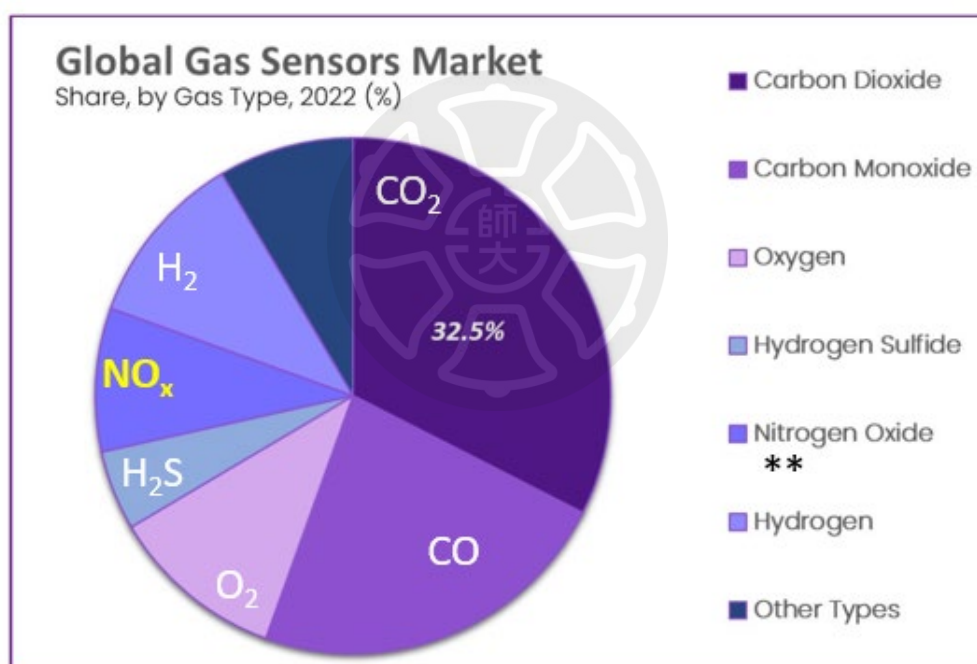


圖 1-5 全球氣體感測器市場主要偵測氣體所佔比例[1]

1-3 研究動機

任何氣體感測過程中，氣體分子與感測材料之間的相互作用都是不可或缺的部分。二維(2D)層狀奈米材料在氣體感測器應用中展現了廣闊的前景。受到石墨烯的發現及其優越性能啟發，這些材料因其高靈敏度、大比表面積、快速電子傳輸和強表面活性而受到關注。近年來，利用 MoS₂ 作為 NO₂ 的氣體感測器已經引起了廣泛的研究興趣[9]。由於其半導體特性，MoS₂ 具有可調式的能隙、層狀結構與高比表面積等優點，而且它具有可以在室溫下量測的潛力，但若是想要在室溫下進行量測，還是有很多缺點與挑戰需要克服。由於 MoS₂ 在室溫下的電子遷移率較低，因為 MoS₂ 材料在常溫下，存在晶體缺陷(如硫空位、不飽和鍵)和吸附雜質(如氧氣、水分子)。這些缺陷和吸附物會導致電子遷移率降低，因此沒有辦法檢測到很低的濃度、回復需要很長的時間、需要高溫工作環境以提高靈敏度。

多篇論文結果顯示[2、10、11]，將 MoS₂ 摻雜其他不同材料可以有效提升且改善 MoS₂ 對室溫下、低濃度氣體的感測能力，因此增加其他材料形成異質結構，來做為感測器的材料。為了改善 MoS₂ 對 NO₂ 氣體的室溫反應特性，本論文選擇 MXene (Ti₃C₂) 碳化鈦作為添加材料，與 MXene 形成異質結構，一方面提高整體導電特性，一方面藉由層狀的奈米材料來混合，探討是否能提高低濃度檢測能力，相對於較為不活潑的石墨烯，除了提高感測響應值外，高表面官能團對縮短反應時間及回復時間以及增加活性面積等相關特性做研究探討。

第2章 文獻回顧

2-1 NO₂ 感測材料發展

自 1980 年代以來，氣體感測材料的研究非常活躍，其對象從傳統的金屬氧化物擴展到導電聚合物、碳奈米管及其複合材料，並延伸至近年備受關注的二維材料 (2D 材料)。這些新型材料因具備高比表面積與高靈敏度等特性，在 NO₂ 氣體感測領域展現出顯著潛力。然而，它們仍處於研究階段，尚未廣泛應用於商業用途，且存在製造複雜、成本高、壽命短 (約 9-18 個月)、檢測限不足、易受環境濕度影響、需高溫操作、選擇性相對較差以及基線恢復速度慢等挑戰[12]。目前常見用於 NO₂ 氣體感測器的奈米半導體材料包括金屬氧化物、碳奈米結構材料 (如奈米碳管、石墨烯等)、導電聚合物以及最新熱門的二維半導體材料。

利用電阻變化來進行氣體濃度偵測的元件，習慣上會以載子的供給與接受來定義材料的屬性。例如，與氧化性氣體反應後電阻下降，與還原性氣體使電阻上升，這類材料我們定義為 p 型；反之與氧化性氣體反應電阻上升；與還原性氣體反應電阻下降，我們定義為 n 型。本研究主題 NO₂ 屬於氧化性氣體。

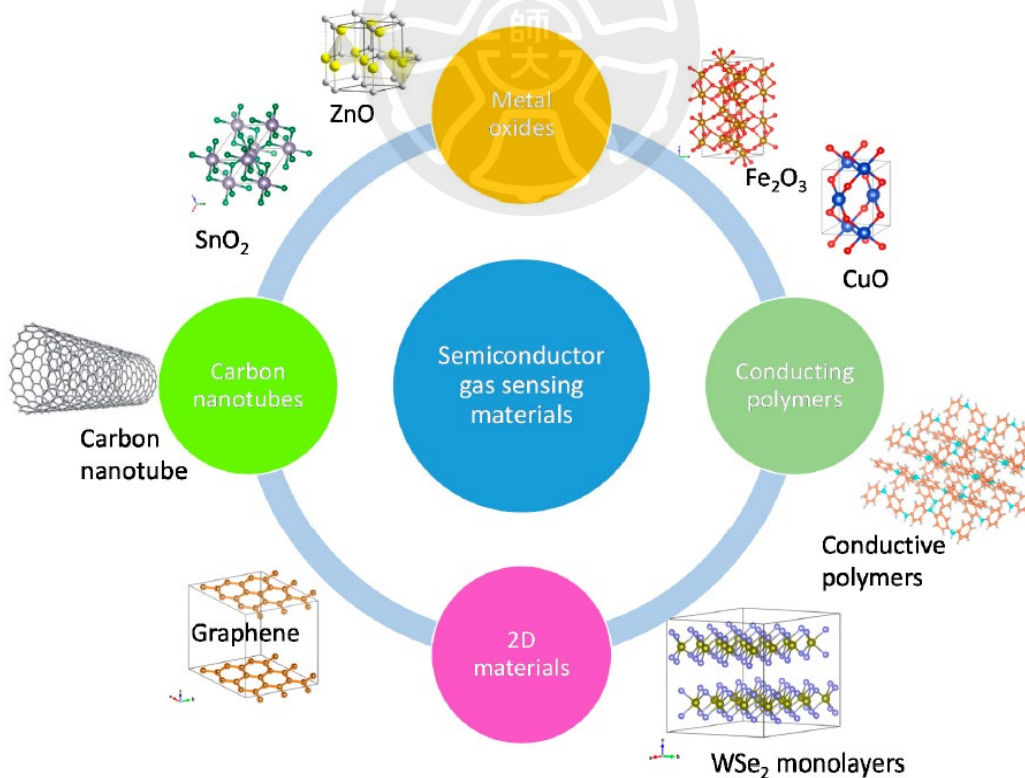


圖 2-1 半導體氣體感測材料 [12]

2-1-1 金屬氧化物

研究顯示，利用半導體材料作為感測材料，不論是 n 型半導體氧化物（如 SnO₂[13]、ZnO[14]、TiO₂[15]、Fe₂O₃[16]、WO₃[17]）或是 p 型半導體氧化物（如 CuO[18]、NiO[19]、Cr₂O₃[20]、Co₃O₄[21]）。與氣體接觸之後會產生導電載子的傳輸交換，形成可量測的導電度變化，因而適合作為感測材料，其他像複合氧化物如鈣鈦礦和尖晶石也受到關注。金屬氧化物半導體的優點包括成本低、易於製造和使用，能檢測多種氣體。缺點包括選擇性差、對低濃度氣體靈敏度低、高功耗和高操作溫度。合成方法有固態合成、高能球磨、水熱和溶膠-凝膠等。用於氣體感測的薄膜通常通過熱蒸發、濺射和化學氣相沉積製備[12]。目前這些研究主要集中在通過摻雜等方法改進這些材料的感測性能，譬如提高載子濃度、靈敏度、降低感測極限、降低感測溫度限制、縮短回復時間與環境耐受性等等。

2-1-2 導電聚合物

自 1980 年代以來，導電高分子如聚苯胺 (PANI)、聚吡咯 (PPy) 和聚(3,4-乙烯二氧噻吩)在氣體感測中被廣泛研究[22]。它們具有在室溫下操作、良好機械性能和易於合成的優點，但存在長期不穩定性、不可逆性和選擇性低等缺點。傳感器穩定性易受環境條件影響，如濕度和溫度變化，以及分析物與高分子相互作用可能導致的膨脹效應。

導電高分子常用於電子鼻等感測器陣列中[23]，能檢測如 NH₃ 和 NO₂ 等氣體，但對於揮發性有機化合物 (VOC) 的檢測能力有限。為提高性能，可以通過化學功能化、奈米結構化、摻雜及形成複合材料等方法改進。例如，與金屬氧化物或其他碳奈米管、石墨烯結合的複合材料，可以在氣體檢測中顯著提升靈敏度和選擇性。這些材料可應用於電子鼻、空氣質量監測、智能紡織品及射頻識別 (RFID) 標籤等領域。

2-1-3 碳奈米結構材料

碳奈米管或稱奈米碳管 (CNTs) 因其化學穩定性和機械強度高、高表面積與體積比及優異的電子特性，被視為有潛力的下一代電子元件與氣體感測材料，特別對氨氣 (NH₃) 和二氧化氮 (NO₂) 敏感度極佳[24]。石墨烯是一種由碳原子組成的 2D 單層材料，具有高電子遷移率[25]和對吸附分子的高度敏感性。這使其成為極具潛力的氣體感測材料。與碳奈米管 (CNTs) 相比，石墨烯的片狀結構更適合於沉積和穩定奈米顆粒，並且易於集成到感測器中。然而，其商業化受限於高合成成本、難以生長奈米管以及與氧氣或水分子的相互作用問題。

使用紫外線光照[26]可以改善這些問題。碳奈米管也可以與聚合物或金屬氧化物結合形成複合材料[26]，或裝飾貴金屬奈米顆粒，以提高其氣體感測性能[27]。

2-1-4 二維半導體材料(2D 材料)

隨著石墨烯的發現與對石墨烯的應用領域逐漸開發，其他 2D 材料如過渡金屬硫屬化物 (TMDs)、六方氮化硼 (hBN)、黑磷 (BP) 和 MXene (金屬碳化物、金屬氮化物) 也陸續被研究作為氣體感測材料 [23]。TMDs，如二硫化鉬 (MoS_2)，顯示出對甲烷氣體有高靈敏度和良好穩定性，而 MXene，如碳化鈮 (V_2CTx)，則能在室溫下檢測極低濃度的甲烷和氫氣[28]。

2-2 MoS_2

二硫化鉬 MoS_2 是其中一種常見的 2D 材料，除了作為感測器之外還有許多用途，例如在能源儲存、光相互作用、柔性電子設備和生物領域中展示了其新興的環境應用[32]。 MoS_2 具有多種晶體相：半導體性質的六方相(2H or 3R)和具有金屬性質的三方相(1T)，如圖 2-2。由於這些材料層與層之間有一定的間隙，彼此以較弱的凡德瓦力聯繫，因此，從塊狀 MoS_2 中可輕鬆將其分離而得到單層材料。塊狀的 MoS_2 為間接能隙(1.2 eV)，而單層的 MoS_2 為直接能隙(1.8 eV)[32]。因為表無懸掛鍵 (Dangling bond) 的存在，使得原始 MoS_2 薄片在含氧的液體和氣態介質中具有良好的穩定性，這些特點讓 MoS_2 成為理想的氣體感測材料 [9]。與石墨烯相比， MoS_2 具有可調節的能隙，這提高了 MoS_2 薄膜的載子濃度可調範圍 [34]。由於單層 MoS_2 具有直接能隙，因此其薄片具有強光致發光 (PL) 吸收，這對設計光學氣體感測器非常有用。加上其高開關比 (10^8)、高載流子遷移率 (在室溫下達到 $400 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)、低有效電子質量 ($0.48 m_e$) 等有助於開發快速的電子元件特性， MoS_2 薄片中的電子濃度即使有輕微變化也能被輕易檢測到[35、36]，不論是接觸到氣體或是受到光激發造成的刺激。

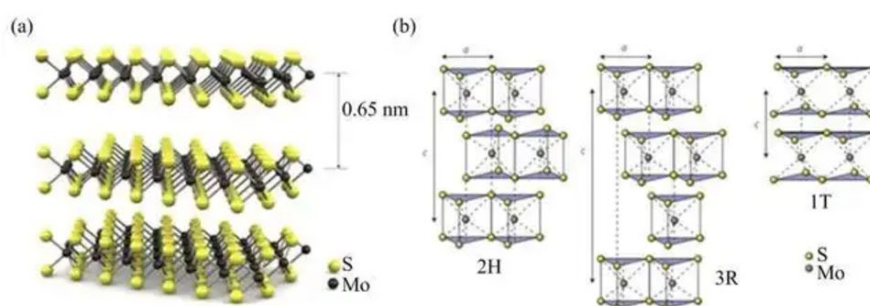


圖 2-2 MoS_2 結構圖 [29]

此外，MoS₂薄片還能彎曲至 0.75 毫米的半徑，而不會損壞其電子性能，可適用於可撓式元件的製作。卓越的氣體分子感測能力、眾多活性位點、大的表面積與孔隙體積，成為用途極廣的感測材料[9]。

關於 MoS₂用於 NO₂ 氣體感測研究方面，如圖 2-3 所示，在 2005 年 Geim 和 Novoselov 通過機械剝離技術（ME）可用於將其他塊狀材料，此方法後來運用在 MoS₂等材料的剝離[37]。由於開發出了 MoS₂的薄層，Li 等人開發了 NO_x 敏感氣體感測器。在同一年，He 等人基於多層 MoS₂薄片開發了 NO₂ 感測器，並確認了 MoS₂在 NO₂檢測中的作用，具有高品質單層 MoS₂ 是一種有前景的通道材料，可應用於實際感測器[38]。2013 年，Late 等人通過製造 MoS₂場效電晶體(FET)，研究了正負背閘電壓對 NO₂ 偵測的影響[39]。2014 至 2015 年 Yue 等人進行了理論研究，並確認了 MoS₂ 中氣體分子檢測歸因於電荷轉移過程[40]。在 2005~2015 年，MoS₂ 已被確立為具有潛力的氣體感測材料，並且擁有清晰定義的氣體感測機制。

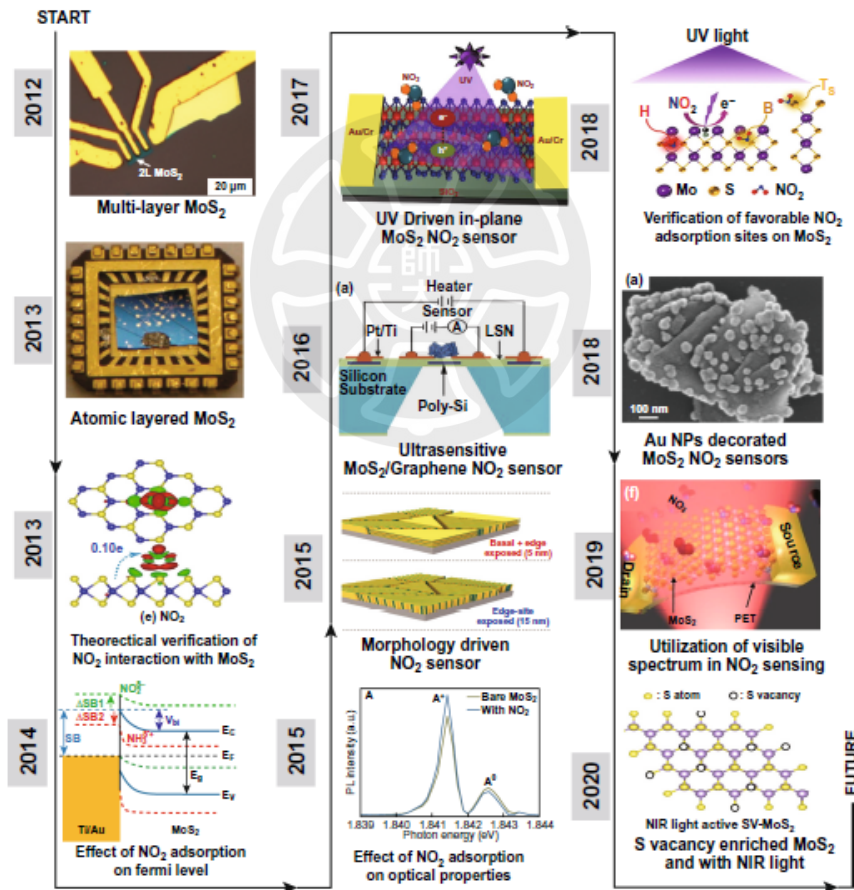
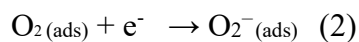
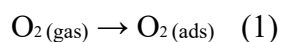


圖 2-3 MoS₂ 的 NO₂ 感測器 8 年研究歷程的示意圖。[64]

圖 2-4 為 MoS₂ 能帶示意圖，一開始在空氣環境中，在 MoS₂ 表面會有很多氧分子 (O₂) 吸附在材料的表面，並通過從 MoS₂ 的導帶捕獲電子而促進成為化學吸附氧陰離子 (O₂⁻)，吸附反應可用下列方程表示：



在 NO_2 環境下。由於 NO_2 的親電性比 O_2 更強，因此它能與 MoS_2 以及表面上的氧發生反應，形成 NO_3^- 、 NO_2^- 、 2NO_3^- 。這種反應會促使電子從 MoS_2 內部轉移到 NO_2 分子上，並在材料表面形成空乏區。隨著空乏區的形成， MoS_2 內部的電洞濃度增加，導致材料的電阻下降，顯示出 P 型特性的感測行為。這一現象表明 NO_2 在 MoS_2 氣體傳感器中的吸附與電子轉移機制對其敏感性起到了關鍵作用。

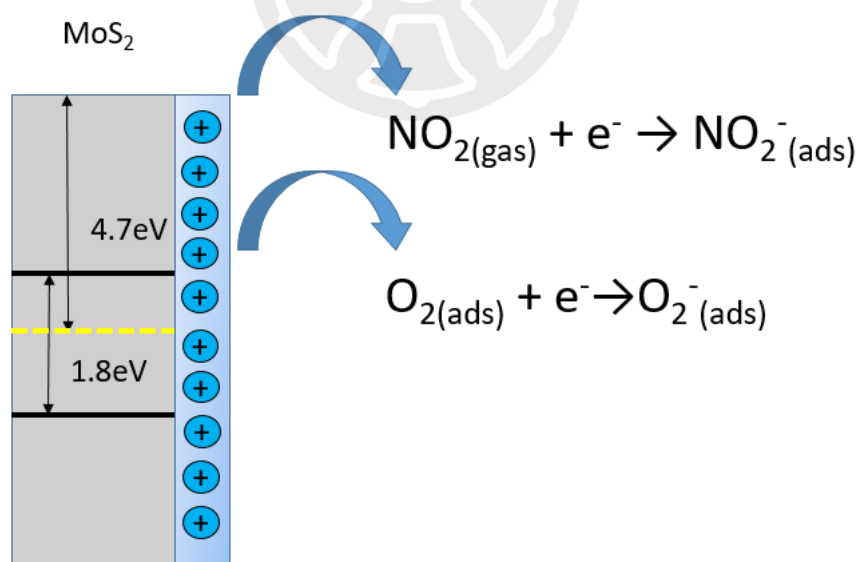
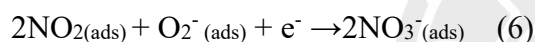
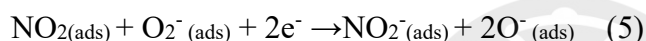
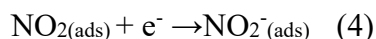
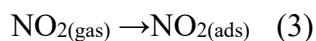


圖 2-4 MoS_2 材料能隙的示意圖

但 MoS_2 氣體感測在室溫環境下感測 NO_2 氣體，沒辦法在短時間內吸附與脫附，影響發展。多項研究報告[37、38、39、40]展示了多種 MoS_2 混合材料，透過改善 MoS_2 中的電荷轉移來增強室溫下氣體反應能力。2017 年，Long

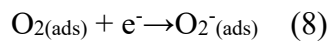
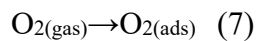
等人製備了 MoS₂/石墨烯混合結構，做出靈敏的 NO₂ 感測器，最低濃度可以偵測到 50 ppb，並在高溫下實現了完全回復。儘管研究人員在高溫下實現了完全回復，但在室溫下恢復的氣體感測器仍然是一項挑戰 [41]。

除了實驗研究，理論方法如密度泛函理論 (DFT) 也對設計實驗和預測材料的氣體感測潛力發揮了重要作用 [42]。DFT 能預測電荷轉移、理解氣體分子和材料間的相互作用，對研究吸附和缺陷效應有幫助。

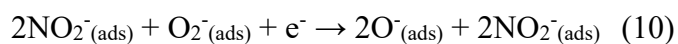
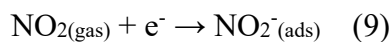
2-3 MXene

隨著石墨烯及其他類似二維層狀結構材料的出現，材料科學領域對新結構和性能的研究受到廣泛關注。MXene 也是一種二維層狀材料，其化學式為 M_{n+1}X_n (n=1, 2, 3, 其中 M 是過渡金屬元素，X 是碳或氮，可藉由 MAX (一種化學式為 M_{n+1}AX_n 的三維層狀有序排列化合物，其中 A 是 13 到 16 族元素) [43]，將 MAX 化合物去除其中的金屬元素 A 後而獲得。MXene 展現出優異的導電性 (10⁴S/m)、電子遷移率 (100-1000 cm²/V·s)、高比表面積及高熱和化學穩定性，應用於催化、氫氣製備、吸附、能源儲存等領域。作為氣體感測器，MXene 對某些氣體具有高靈敏度和選擇性，例如 NO₂、NO、CO、SO₂、NH₃ 等氣體，能有效檢測有毒有害氣體。然而，在室溫下，MXene 家族中的 Ti₃C₂ 對氨 (NH₃)、乙醇、NO₂、丙酮和甲醇等氣體的響應相對較弱。因此，Ti₃C₂ 通常會結合一些金屬氧化物 (如 TiO₂、ZnO、SnO-SnO₂ 和 MoO₃)，以增強其對氣體的響應[44]。

圖 2-5 為 MXene 能帶示意圖，一開始在空氣環境中，在 MXene 表面一樣會有很多氧分子 (O₂) 吸附在材料的表面，並通過從 MXene 的導帶捕獲電子而促進成為化學吸附氧陰離子 (O₂⁻)，吸附反應可用下列方程表示：



在 NO₂ 環境下，同樣 MXene 表現出 P 型特性的行為。由於 NO₂ 是一種氧化性氣體。



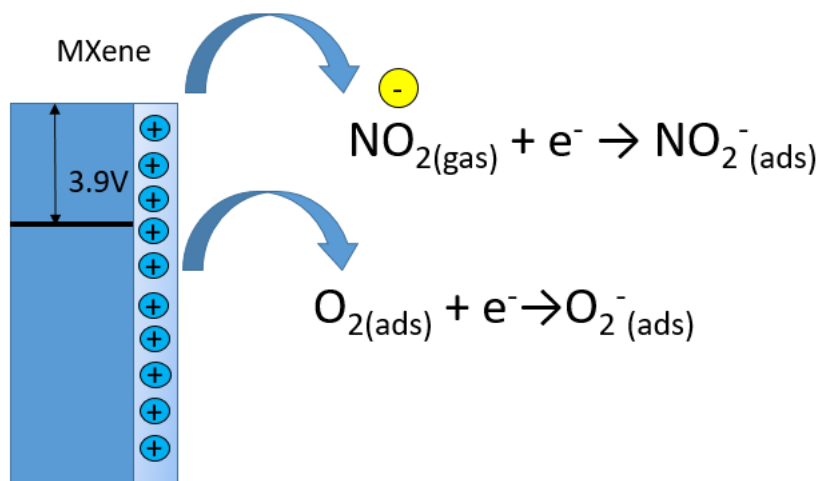
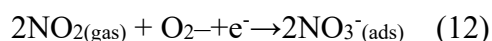
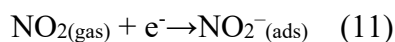


圖 2-5 MXene Ti₃C₂材料能隙的示意圖

前面有提到 MXene 可以透過表面改質或加入一些金屬氧化物來提高吸附能力。Liu 等人利用高壓釜水熱氧化法改變不同的材料合成溫度，使在原有的 Ti₃C₂表面生成許多 TiO₂，形成 Ti₃C₂/TiO₂的肖特基異質結構，並研究其隨水熱氧化溫度變化的微觀結構及對 NO₂、SO₂、NH₃ 和 CO 氣體的響應。結果顯示室溫下，Ti₃C₂/TiO₂ 複合材料對 5 ppm NO₂ 的響應值從 0.09 提升為 1.13。如圖 2-6 當 Ti₃C₂（作為導體）和 TiO₂（作為 n 型半導體）接觸時，電子會從 TiO₂ 的導帶流向 Ti₃C₂，直到兩者的費米能級達到平衡。這一過程導致 TiO₂ 一側的電子濃度降低，並在 TiO₂ 的界面處形成一個電子耗盡層(圖 2-6)。當 Ti₃C₂/TiO₂ 接觸 NO₂ 時，NO₂ 分子可以吸附在複合材料的表面上，電子從複合材料表面轉移到 NO₂ 分子，增加了 Ti₃C₂/TiO₂ 內的電洞濃度，並通過兩種方式捕獲電子(方程式(11)和(12))，提高了導電性並降低了 Ti₃C₂/TiO₂ 感測器的電阻[45]。這導致能帶進一步上升彎曲，複合材料本身的電阻增加(圖 2-6)。



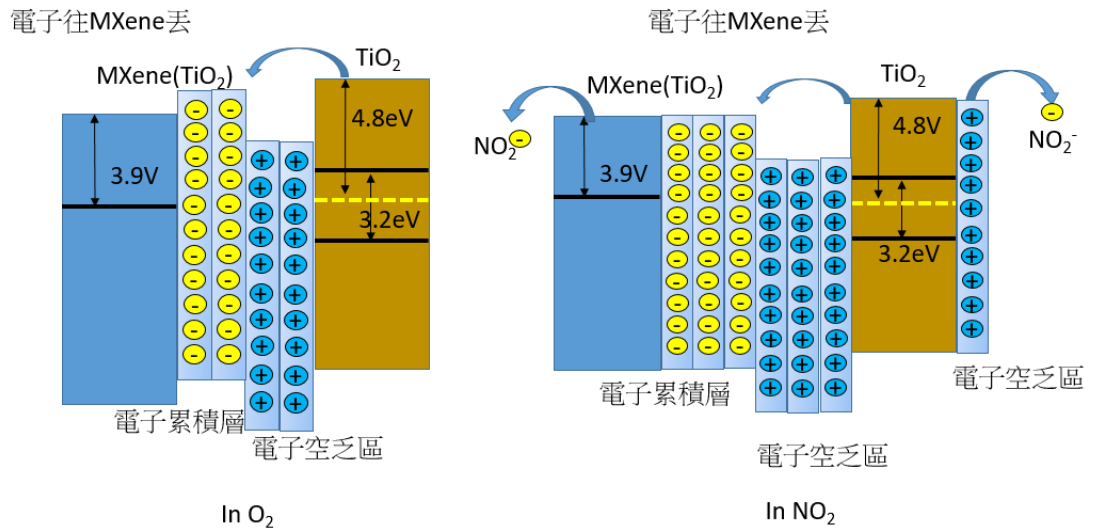


圖 2-6 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 複合材料能隙的示意圖。

我們從圖 2-7 可以發現經過高壓釜的水熱氧化法得出的結果，對 100 ppm NO_2 的響應值， 180°C 溫度以上合成的複合材料比純 Ti_3C_2 高 86 倍，響應值從 0.33% 提升到 4.45%，通過實驗和 DFT 計算得到了驗證[44]。

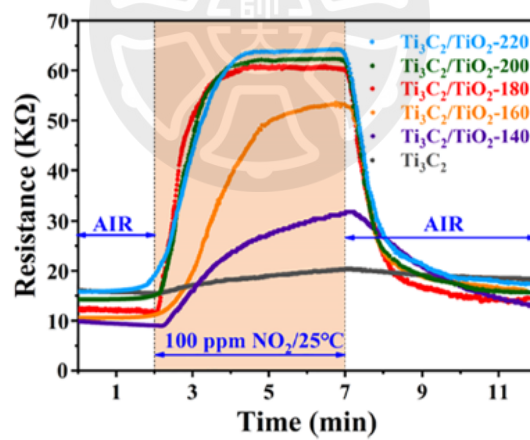


圖 2-7 Ti_3C_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 在 25°C 對 NO_2 氣體濃度 100 ppm 的響應恢復曲線

[44]

本研究小組另一組實驗結果，利用 MXene 與 MoO₃ 的混合擴大比表面積、增加活性位點，並提升電荷傳輸的導電性，從而增強氣體感測性能。Linh Chi 等人[46]通過雙重蝕刻合成 MXene，並與 MoO₃ 在室溫下經超音波震盪處理均勻分散後形成 MXene 與 MoO₃ 的複合材料。可檢測 NO₂ 濃度範圍在 1 ppm NO₂ 下展示了卓越的 NO₂ 感測性能，氣體響應為 24.56%，分別是以同樣純 MoO₃ 和 MXene 製作的感測器的 2.39 倍和 3.53 倍，最低濃度可以量測到 0.05ppm 圖 2-8。

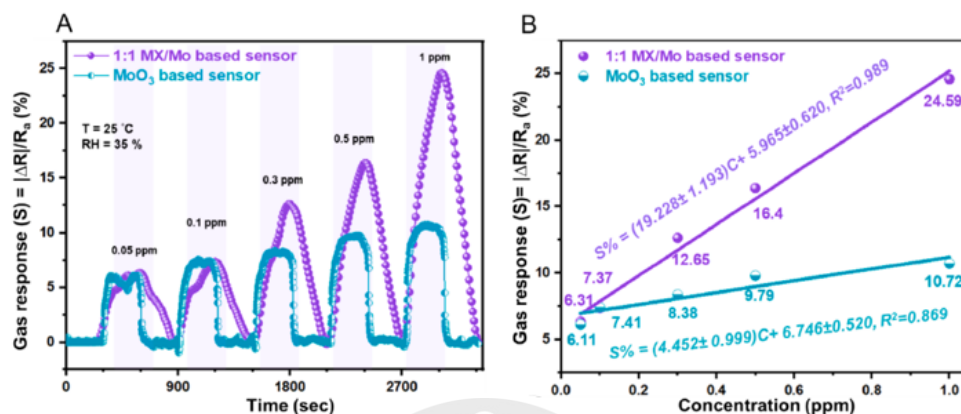
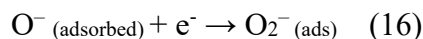
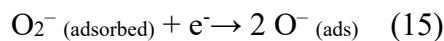
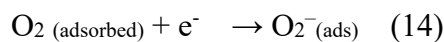
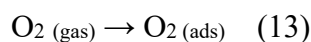


圖 2-8 (A) 1:1 MX/Mo 和 MoO₃ 感測器在 0.05–1 ppm 下的氣體響應-時間曲線，(B) 1:1 MX/Mo 和 MoO₃ 感測器的響應-濃度擬合曲線。[46]

在空氣中時，氧分子 (O₂) 吸附在 MoO₃ 材料的表面，並通過從 MoO₃ 的導帶捕獲電子而促進成為化學吸附氧陰離子 (O₂⁻, O⁻ 和 O₂²⁻) (如圖 2-9 A 所示)。吸附反應可用下列方程表示：



當 MoO₃ 感測器暴露於作為氧化性氣體的 NO₂ 時，由於 NO₂ 分子的電子親和力 (220 kJ/mol) 比 O₂ 分子 (42 kJ/mol) 更高，NO₂ 可以從吸附在 MoO₃ 表面的 O₂⁻ 中捕獲電子。因此，NO₂ 氣體分子與 MoO₃ 感測器發生相互作用，不僅從 MoO₃ 的導帶捕獲電子，還從負氧離子獲取電子。MoO₃ 中電子的消耗導致 MoO₃ 中產生更多的自由空穴，從而降低感測器的電阻 (如圖

2-9 B 所示)。MoO₃ 表面的氣體吸附步驟如下方程所示

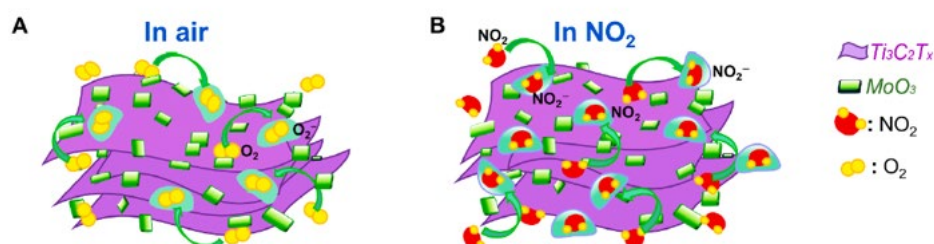
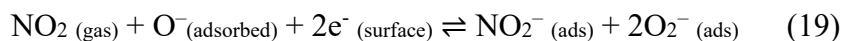
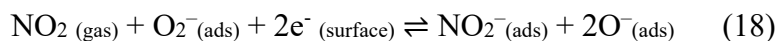
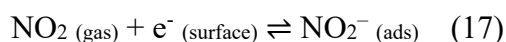


圖 2-9 1:1 MX/Mo 感測層在空氣中的示意圖[46]

當 MXene 與 MoO₃ 混和比例為 1:1 時，即(1:1 MX/Mo)，感測器在室溫下對 NO₂ 氣體的響應最為顯著。由於 Ti₃C₂T_x (MXene) 的高導電性和較低功函數(3.9–4.8 eV) [47,48]，電子會從 MXene 流向 MoO₃，形成 p-n 異質結構。在這個結構中，MXene 表面形成空穴積累層 (HAL)，而 MoO₃ 則形成電子積累層 (EAL)。Ti₃C₂T_x 和 MoO₃ 的混合可能形成 p-n 異質結構 (圖 2-10, A、B)。在暴露於空氣中時，O₂⁻ 吸附在界面上，並與 HAL 和 EAL 層相互作用。由於電子從 MXene 轉移到 O₂ 分子以生成吸附的 O₂⁻ 和 O⁻ 物種，MXene 的 HAL 得到增強。當暴露於 NO₂ 氣體時，MXene 中的電子被 NO₂ 氣體分子捕獲，形成 NO₂⁻ 陰離子。因此，MXene 中的空穴密度 (正電荷載流子濃度) 增加，擴大了空穴積累層 (HAL) 並縮小了 MXene 上的電子耗盡層 (EDL) (圖 2-10 C、D)。

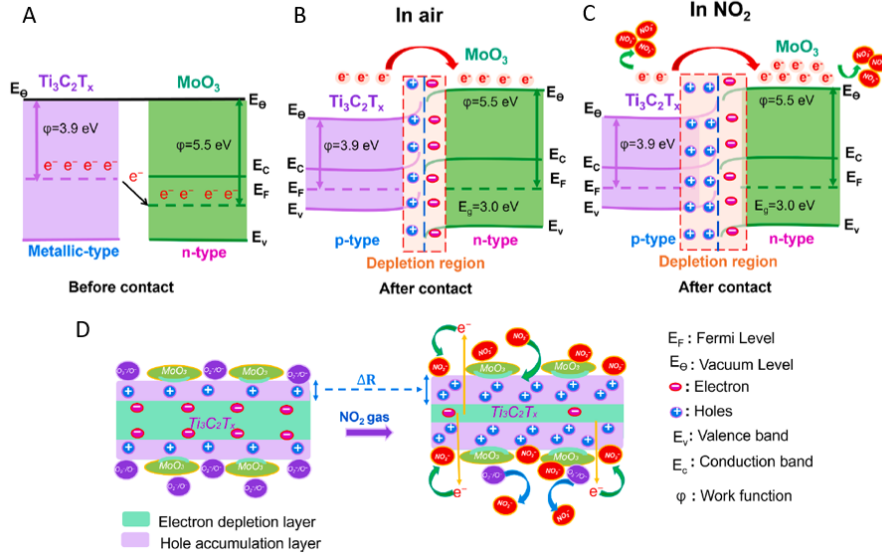
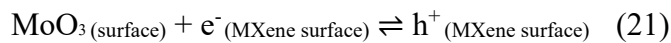
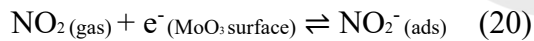
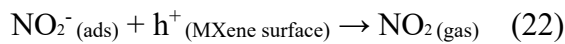


圖 2-10 1:1 MX/Mo 感測層在空氣中的示意圖[46]

在 MoO_3 材料上的 NO_2 吸附機制中，具有 n 型行為的 MoO_3 在空氣中會吸附氧分子，形成負氧離子。在暴露於有 NO_2 的環境時， NO_2 分子從 MoO_3 捕獲電子，並從表面的氧陰離子奪取電子，被吸附到 MoO_3 上(方程 20)[50、51、52]。這導致 MoO_3 表面的耗盡層 (EDL) 擴展。失去的電子越多，來自 MXene 的電子也會通過異質結構轉移到 MoO_3 ，產生更多空穴，降低 1:1 MX/Mo 感測器的電阻。因此，MXene 和 MoO_3 的 NO_2 吸附機制都會導致電阻下降。



此外，MXene 和 MoO_3 的組合防止了片層自疊和聚集，增大了感測層的表面積和活性位點數量，提供更多 NO_2 吸附空間。在濕度環境下， NO_2 分子與 H_2O 形成氫鍵，進一步增強化學吸附 [52]。對於 NO_2 的脫附，當暴露在空氣中時， NO_2 與空穴 (holes) 相互作用分子會釋放電子，誘導脫附 (方程 22)。

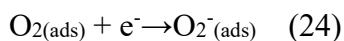
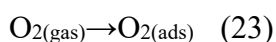


2-4 高壓氧化 MoS₂ 與 MXene (溫度 170°C)

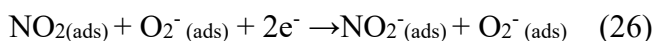
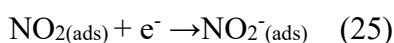
前面有提到說，氣體感測材料可能依賴於異質結構，例如石墨烯與 MXenes 的結合或合成的 Ti₃C₂T_x/石墨烯混合纖維，這些結構結合了卓越性能，適合柔性可穿戴電子產品。將 Ti₃C₂T_x 與其他奈米材料如 TMD、金屬氧化物結合，也能提供較佳的氣體感測反應，特別是 MoS₂，由於高比表面積，能隙在 1.3 到 1.8 電子伏特之間。各種基於 MXene 的氣體感測材料已陸續被證明。

Hao Yan 提出了一種基於簡單複合材料製備策略的室溫 NO₂ 氣體感測器，MoS₂ 均勻生長在少層 MXene 的表面，並在室溫下研究了該複合材料的氣體感測性能[57]。憑藉其獨特的 2D 結構，MXene 為 MoS₂ 的均勻生長提供了平台。結果顯示，該感測器對 100 ppm NO₂ 的響應達到 65.6%，相比純 MoS₂ 顯著提升，是因為 2H-MoS₂ 與少層 Ti₃C₂T_x MXene 之間豐富的活性位點及快速的載流子傳輸通道。

如圖 2-10 所示。一般認為，耗盡層模型可以合理地解釋氣體感測機制。氧氣分子會吸附在 2H-MoS₂/MXene 複合材料的表面上，並且它可以捕獲導帶上的電子變成氧離子，導致氣體感測材料的能帶彎曲並形成一個電子耗盡區，這稱為空間電子層。可以從公式(23、24)得到：



當複合材料暴露於 NO₂ 時，NO₂ 分子吸附在 2H-MoS₂/MXene 表面並捕獲導帶中的電子，同時與表面氧離子反應，進一步降低電子濃度，可以從公式(25、26)得到。由於載流子減少，材料電阻增加，氣體的敏感性因此反映在電阻變化上。



與純 MoS₂ 相比，2H-MoS₂/MXene 複合材料的氣體感測性能大幅提升，原因有兩點。首先，該複合材料具有三維均勻微觀結構，MXene 提供大量活性位點吸附 NO₂，且其表面豐富的官能基 (-OH、-F、-O) 提高了導電效率，彌補了 MoS₂ 導電性不足。其次，MoS₂ 與 MXene 緊密接觸後，載流子從 MXene 轉移至 MoS₂，形成異質結構和耗盡層。當暴露於 NO₂ 時，NO₂ 捕獲電子並與氧物種反應，使界面失衡，最終載流子濃度降低，電阻增加，實現了更高的電荷轉移，符合實驗結果（高達 65.6% 的響應率及良好選擇性）。

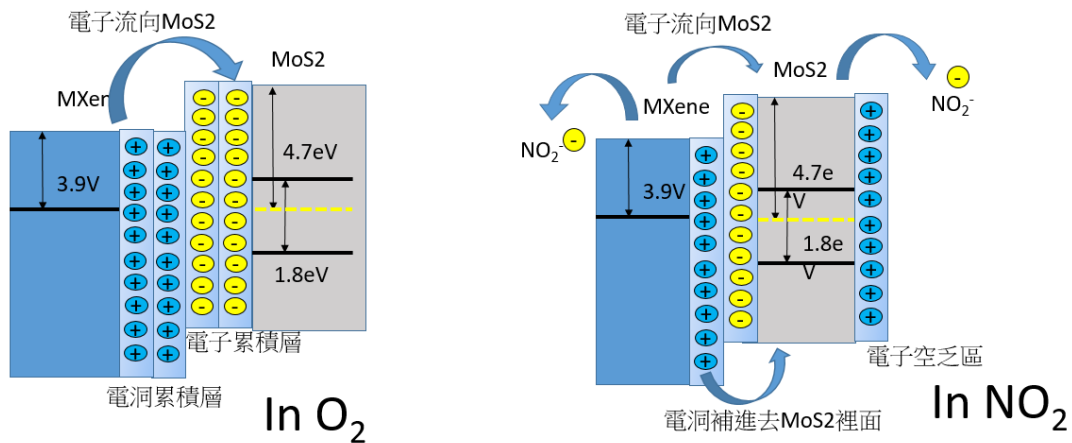


圖 2-11 MoS₂/Ti₃C₂T_x 複合感測器在 NO₂ 分子吸附前後的能帶結構圖。

Ti₃C₂T_x MXene 在室溫下暴露於 30 ppm 至 700 ppm 的 NO₂ 中，結果如圖 2-11 所示。隨著濃度增加，氣體感測響應增強，2H-MoS₂/Ti₃C₂T_x MXene 複合材料在 100 ppm NO₂ 時響應率最高，達 65.6%。該複合材料的響應率顯著高於純 MoS₂ (11.1%) 和純 MXene (38.5%)，分別高出 1.7 倍和 5.9 倍。純 MXene 主要通過層間膨脹和表面吸附進行物理感測[58]，響應較弱，而複合材料的增強性能可能來自異質結構的形成。

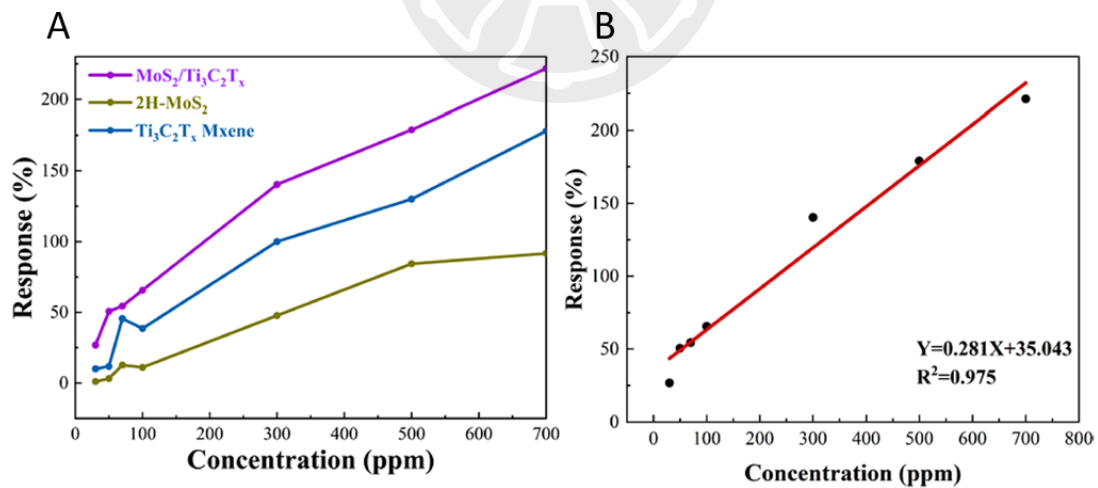


圖 2-12 (A) 兩種材料在濃度範圍為 30 至 700 ppm 的 NO₂ 氣體時的電阻響應。

(B) 2H-MoS₂/Ti₃C₂T_x MXene 感測器在室溫下對不同濃度 NO₂ 的擬合圖。

2-5 高壓氧化 MoS₂ 與 MXene (溫度 220°C)

Zhuo Liu 等人同樣利用 Ti₃C₂T_x與 MoS₂在高壓水熱法 220°C 進行混合，透過 TEM 觀察到三種材料的共存，如圖 2-12。

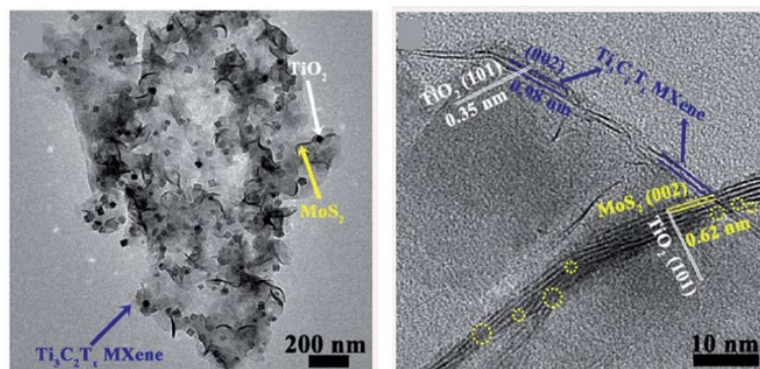
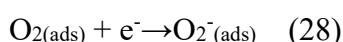
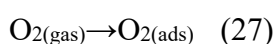


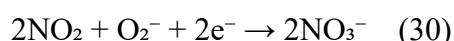
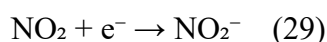
圖 2-13 Ti₃C₂T_x@TiO₂@MoS₂ TEM 圖

Ti₃C₂T_x@TiO₂@MoS₂感測器在室溫下相比於純 MoS₂、TiO₂@MoS₂及 Ti₃C₂T_x@MoS₂複合材料，響應性能分別提升了 7.3 倍、3.8 倍和 2.1 倍。該感測器實現了超快的響應時間（1.8 秒）、超過 90%的恢復率、低檢測限（23 ppb）、卓越的選擇性。

該論文解釋，當 Ti₃C₂T_x@TiO₂@MoS₂感測器暴露於空氣中時，O₂分子會輕易捕獲 TiO₂電子積累層中的電子，並在 TiO₂與 MoS₂的 p-n 異質結構界面處轉化為化學吸附 O₂⁻。



當感測器暴露於 NO₂氣體中時，由於 NO₂具有強電親性[60]，目標分子不僅會直接從 Ti₃C₂T_x@TiO₂@MoS₂表面捕獲電子(公式 29)，還會與大量吸附的氧物種 O₂⁻在 TiO₂ 與 MoS₂ p-n 異質結構界面處反應，生成 NO₃⁻物種(公式 30)。



如圖 2-13 此過程破壞了異質結構界面處的內建電場平衡，導致 TiO₂的電子被 NO₂帶走，並由於不平衡，電子回流至 TiO₂以重新達到平衡。隨著電子補充至 TiO₂，電洞重新進入 MoS₂，使 p-n 結的電子空乏區寬度減少，從而

降低了異質結構能障的寬度。這一電子與空穴遷移的過程改變了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x@\text{TiO}_2@\text{MoS}_2$ 複合材料的電阻，表現出 P 型特性並產生氣體感測信號。

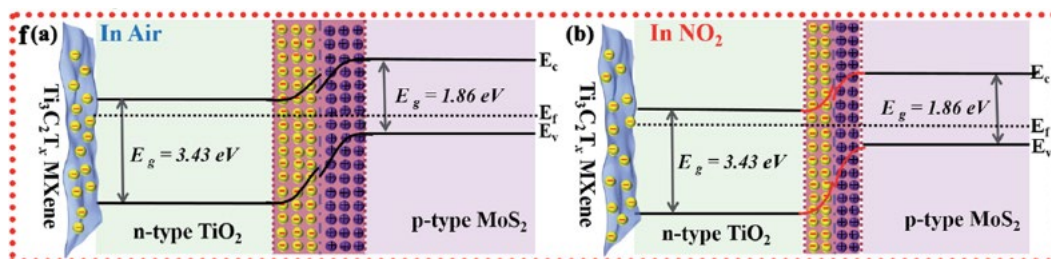


圖 2-14 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 感測器在 NO_2 分子吸附前後的能帶結構圖。[28]

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 複合材料的導電性高於 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{MoS}_2$ 和 MoS_2 ，這歸因於 MXene 的高導電性和異質結的存在，促進了電荷轉移。

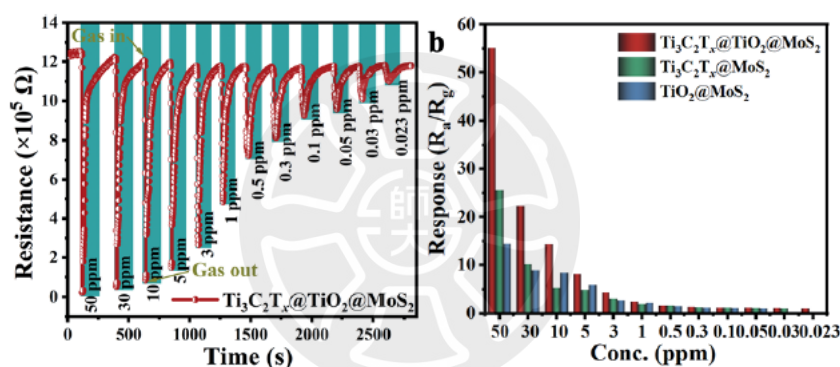


圖 2-15 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x@\text{TiO}_2@\text{MoS}_2$ 感測器在室溫下對 NO_2 的動態響應曲線。

(b) 不同感測器對 NO_2 的響應柱狀圖[28]

綜合多種 MXene 與二維材料的混合，在高溫下 MXene 容易形成 TiO_2 ，所以本實驗希望使用水熱氧化法，在較低溫度下進行 MXene 與 MoS_2 混合，不同混合比例、加熱溫度，探討顯微結構的變化與對 NO_2 感測得出的結果。

第3章 實驗步驟

3-1 試片製備

本實驗是使用 Si(100)基板，並在其上成長 300nm 的 SiO₂，之後進行晶圓切出適當大小，經過表面清洗處理後，用光罩確定圖案，並以濺鍍法成長金屬。使用高壓釜加熱合成材料，接著在合成完之後塗佈在金屬電極上，之後會使用拉曼光譜儀、掃式電子顯微鏡(SEM)、X 光電子能譜儀(XPS)、X 光繞射儀(XRD)、傅立葉轉換紅外光譜(FTIR)等材料分析。完成後進行電性的分析與氣體的感測。如圖 3-1 所示。

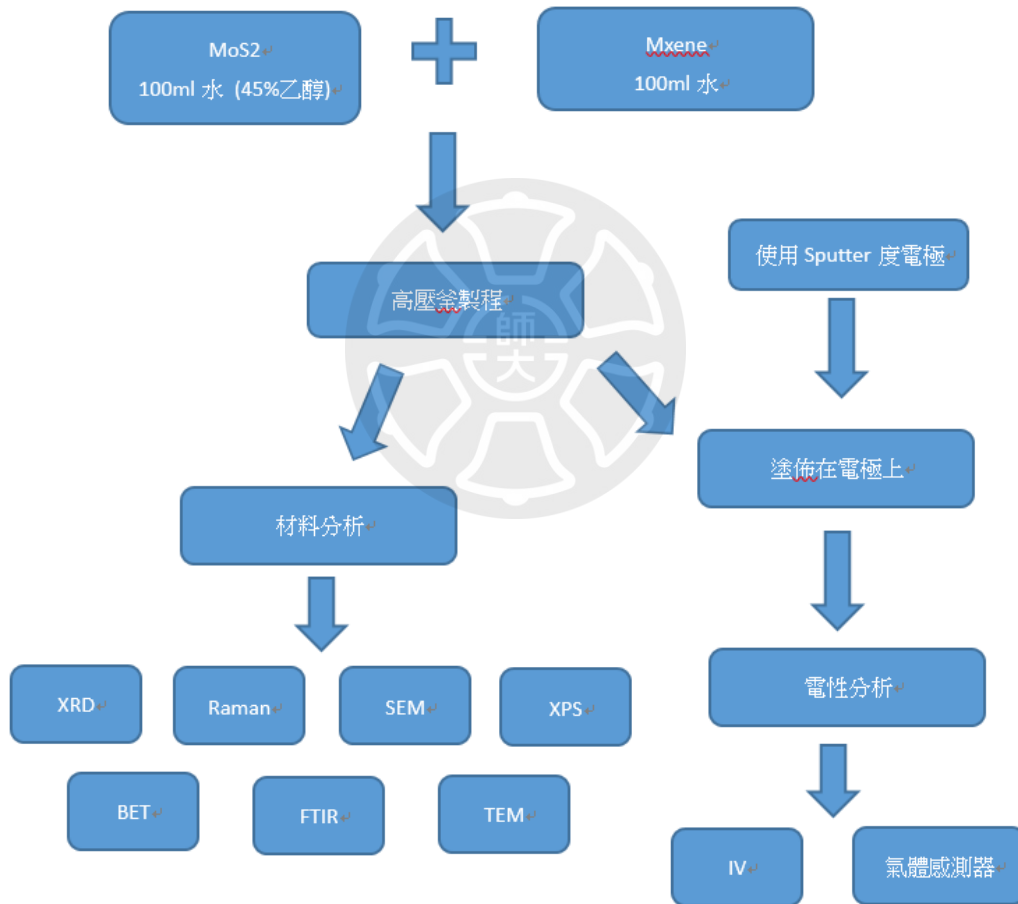


圖 3-1 實驗流程圖。

3-2 試片製備

試片表面處理

本實驗在使用光罩鍍膜之前，必須先去除基板上的雜質、有機物及油漬等，在金屬薄膜沉積時，可以增加金屬表面與基板之間的附著力。

清洗表面有四個步驟：

1. 將試片浸泡在丙酮中，並使用超音波震盪清洗 10 分鐘，去除表面上的雜質、有機物及油漬。
2. 將試片浸泡在乙醇中，並使用超音波震盪清洗 10 分鐘，去除表面上殘留的丙酮。
3. 將試片浸泡在去離子水中，並使用超音波震盪清洗 10 分鐘，去除殘留的物質。
4. 最後使用高純度氮氣槍吹乾試片，以防止水漬殘留。

金屬沉積製程

本實驗使用濺鍍機(Sputtering Deposition)進行金屬沉積製程，而濺鍍機的原理是在超高真空的環境中。因為電漿的形成需要在高真空中將陰極加至數百伏特電壓，並通入氬氣(Argon)時，就會因高電壓而起輝光放電作用而形成電漿。這時利用電漿的正離子轟擊金屬靶材表面，便能以能量轉移方式，將靶材原子擊出而濺射沈積於基板上，進行金屬薄膜沈積。

混和過度金屬 MoS₂ 與 MXene 複合材料

本實驗是將 320 mg MoS₂ 混合在含有 45 ml 的酒精與 55 ml 的水的溶液，360 mg MXene 混合 100 ml 的水，達到 mole 數比 1:1，在高壓釜 170° 環境下持續 8 小時。使用高壓釜的目的是為了要將 MXene 與 MoS₂ 混合，在高壓的情況下，分子的間距會減少，增加了反應的速率。此外，高壓釜還可以改變反應物的平衡常數，使 MXene 與 MoS₂ 可以很好的合成。完成之後將混和好的 MXene 與 MoS₂ 複合材料塗布在使用 sputter 製程後的金屬薄膜沈積上，再進行之後的感測。

顯微拉曼光譜儀 (Micro-Raman Spectrometer)

本實驗使用國家實驗研究院台灣半導體研究中心的拉曼光譜，由波長為 532nm 雷射進行材料分析實驗，拉曼光譜儀如圖 3-2 所示[59]，當特定波長的雷射（如 488nm、532nm、632.8nm）入射到樣品時，激發光會與樣品產生分子間作用，導致吸收和散射，其中散射可分為彈性散射，動量產生改變，能量不變(光的頻率不變)稱為瑞利散射，與非彈性散射不只動量改變，而且光子與分子有能量的交換，造成分子震動的動能，使得光頻率升高或減少稱之為拉曼散射，拉曼光譜，是由入射光和分子間的能量交換而產生的，與分子擾動的特性有關，因此藉由拉曼光譜可以知道材料的特性、結構、鍵結等。

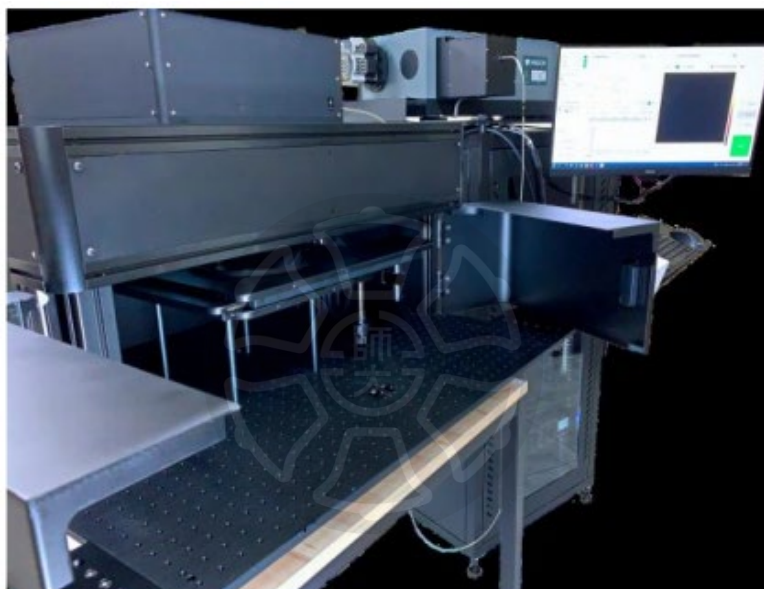


圖 3-2 拉曼光譜儀器設備圖[59]。

微觀富氏轉換紅外線儀

(Micro- Fourier-transform infrared spectroscopy)

本實驗使用國家實驗研究院台灣半導體研究中心的傅立葉轉換紅外光譜 (FTIR)設備來進行，如圖 3-2 所示[60]，具有高分辨率、快速掃描和多功能性，可用於分析固體、液體和氣體樣品。本論文使用傅立葉轉換紅外光譜主要是用來檢測材料本身的官能基變化。

傅立葉轉換紅外光譜 (FTIR) 是一種分析物質化學結構和組成的光譜技術。它通過測量材料對紅外光的吸收，獲取分子的振動信息，從而推斷出材料的分子結構。FTIR 使用干涉儀調製紅外光，通過傅立葉變換生成光譜圖，顯示樣品的吸收峰位置和強度。



圖 3-3 FTIR 儀器設備圖[60]。

X 光光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy)

本實驗使用國家實驗研究院台灣半導體研究中心的 X 射線光電子能譜 (XPS)，如圖 3-4 所示[61]，進行化學鍵結的量測分析。

X 射線光電子能譜 (XPS) 通過測量光電子的結合能來分析材料的表面化學組成和化學狀態。結合能隨原子所處的化學環境變化而產生的微小偏移 (化學位移) 反映了分子的鍵結種類和電子結構，使 XPS 能區分不同的化學態，例如碳原子在烷烴、酯和羧酸中的結構差異。XPS 能檢測表面約 5-10 奈米深度內的元素信息，特別適用於薄膜、塗層、納米材料及吸附層等表面現象的研究。它還能提供樣品中各元素的原子百分比，量化化學組成，並提供表面氧化態、鍵結類型及化學反應過程。

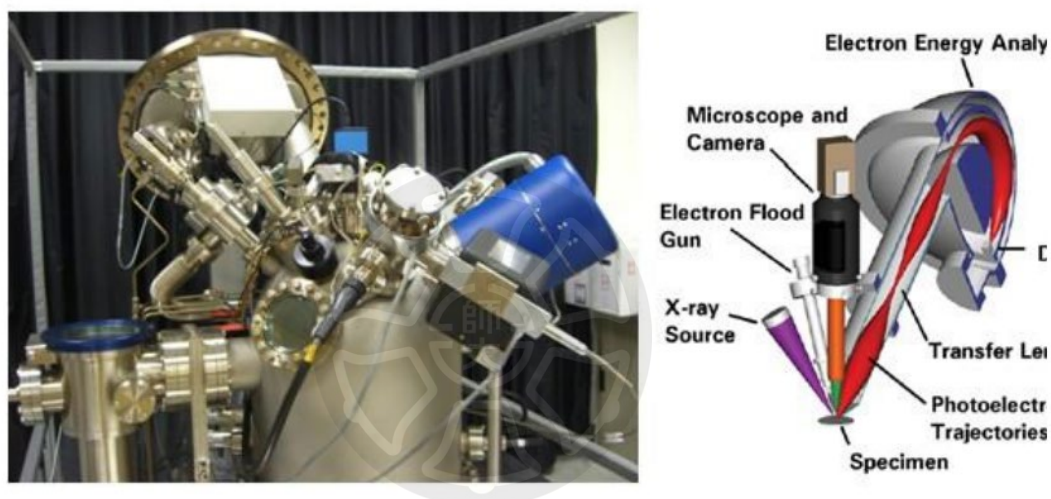


圖 3-4 XPS 儀器設備圖[61]。

X 光繞射儀 (X-ray diffractometer)

本實驗是由師大實驗室的 X 光繞射儀(XRD)，如圖 3-5 所示[62]，進行薄膜化學鍵的量測分析。XRD 的原理基於當帶電粒子在加速過程中釋放高能量的電子波，這些高速電子撞擊陽極靶材（如 Cu、Cr、Co、Mo）時，會在非彈性碰撞過程中轉換為 X 射線。X 射線照射晶體時會產生繞射現象，根據布拉格繞射原理，可以從繞射強度變化中計算出晶粒尺寸。X 射線的繞射現象還能幫助了解晶體內原子的三維排列，通過偵測器分析 X 射線的強度和角度，從而獲得材料的結構信息。

它通過分析 X 射線在晶體中的繞射圖樣，來確定材料的晶體結構和晶面間距。利用布拉格定律，可以計算出晶體的晶格常數和原子排列。



圖 3-5 XRD 儀器設備圖[62]。

熱場發射掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope)

本實驗使用國家實驗研究院台灣半導體研究中心的 TFSEM (熱場發射掃描式電子顯微鏡) 如圖 3-6 所示[63]。

TFSEM 結合了場發射技術與透射電子顯微技術，能在亞奈米級別提供樣品表面和內部結構的詳細成像以及透過能量散射光譜儀 EDS 能夠分析出材料中的元素占比。它具有超高分辨率，能夠同時進行表面和內部分析，透過 SEM 的 EDS 可以得到我們合成出來的感測材料的種類，以及透過 EDS 分析可以得到不同位置的元素分布。



圖 3-6 SEM 儀器設備圖[63]。

比表面積與孔隙度分析儀 (Brunauer-Emmett-Teller)

本實驗是由明新科技大學實驗室的 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 如圖 3-7 所示，BET 的理論是基於朗格繆爾 (Langmuir) 單層吸附模型的擴展，能夠用來分析多層吸附行為。

用於分析材料的比表面積和孔隙結構。它通過測量氣體在材料表面的物理吸附量來計算這些特性。BET 理論基於多層吸附模型，並利用吸附等溫線計算比表面積和孔隙大小與體積。這種方法廣泛應用於材料科學、環境科學和工業中，用於研究多孔材料、催化劑和吸附劑的表面特性。



圖 3-7 BET 儀器設備圖[64]。

第4章 結果與討論

4-1 材料分析

SEM/EDS

我們透過在製程中控制不同高壓釜混和溫度和不同 MXene 與 MoS₂ 混和比例合成出多種奈米感測材料，對於材料的表面形貌以及在表面上所存在的元素有哪些，我們以掃描電子顯微鏡 (SEM)系統進行觀察，包含奈米複合材料的表面形貌、結構特徵和元素分布。

圖 4-1 是 MXene 的 SEM 影像與 EDS 元素分析結果，從圖中可以看到在此實驗所選用的商用 MXene，存在明顯的分層且顆粒大小約在數個到數十微米左右。

在能量色散光譜(EDS)的元素分析中，透過不同顏色分布可以清楚地看到樣品中來自 MXene 的鈦(Ti)、碳(C)與部分的氧(O)。相較於 Ti 元素，氧(O)元素的分佈比例明顯較少，這是因為在蝕刻的過程中 O 元素並不是唯一可能的官能基種類，通常 MXene 表面會存在很多不同的官能基，像是 -F、-OH 和 -O，若沒有經過額外的加熱或故意氧化處理，O 的比例不會很高。以 EDS 分析結果，三種元素的比例 Ti:C:O 約為 3:2:2。

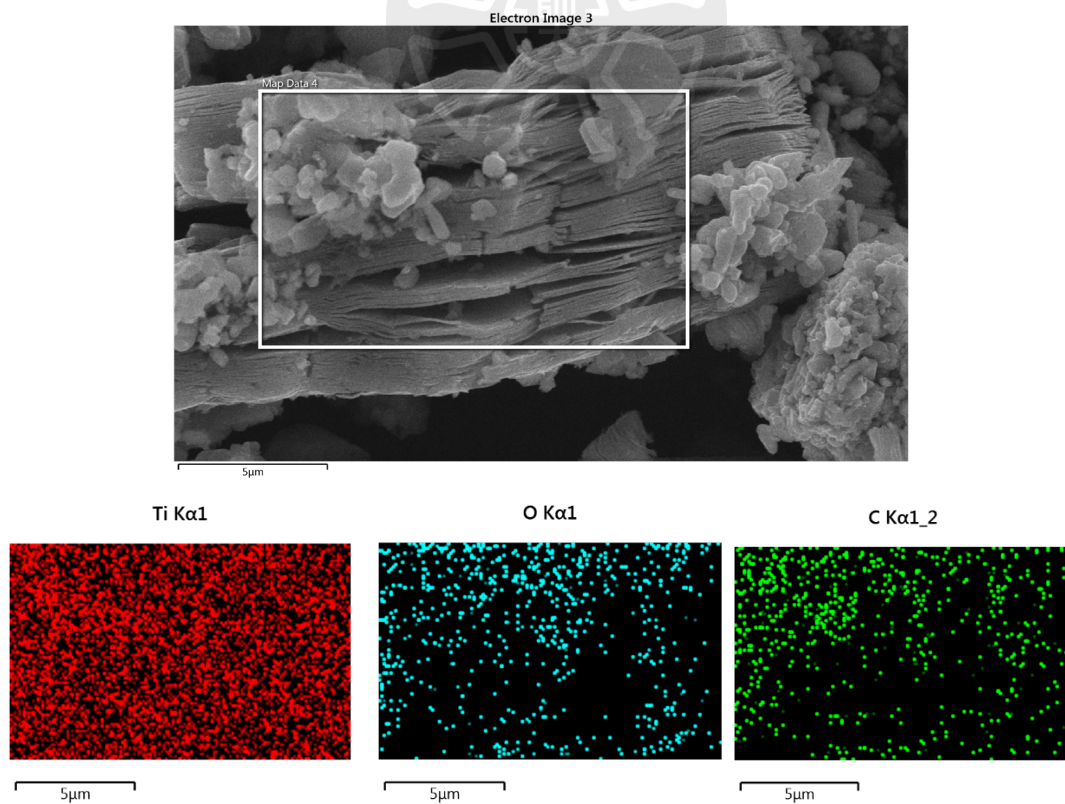


圖 4-1 MXene 的 SEM 與 EDS 圖。

表 4-1 商用 MXene 中的各成份元素比例。

Statistics	C	O	Ti
Average	28.12	29.58	42.30

圖 4-2、圖 4-3 和圖 4-4 分別是不同的 MXene 與 MoS₂ 混合比例的奈米混合材料 SEM 圖，混合比例分別為 1:1、3:1 和 5:1，後續文章將以 MM11、MM31 與 MM51 表示。

從圖 4-2、MM11 材料中各元素分佈來看，Ti 與 O 是 MXene 主要元素，Mo 跟 S 都均勻分佈在 MXene 顆粒的周圍，也就是 Ti 與 O 的分佈範圍之外，而且在 Mo 跟 S 分佈區域，明顯 O 的含量偏低，也就是說，在 MoS₂ 的材料部分，並沒有太多 O 的出現，因此初步判斷 MoS₂ 可能並未插層滲入 MXene 的層間結構，MoS₂ 氧化的情形也不明顯。從表 1-2 EDS 中 MM11 的元素分析結果，Mo 與 S 的比例約 1:2，Ti 與 O 的比例略高於純 MXene 的 3:2，大約是 3:4。從 EDS mapping 取樣顏色分佈圖來看，MM11，Ti 出現的區域開始出現 O 元素的重疊。O 的含量些微上升，相較純 MXene，表示經過高壓釜氧化過程，在加入 MoS₂ 混合之後，表面的 O 終端基團增加，但這些 O 並沒有出現在 MoS₂ 的位置，這在後續鍵結分析中發現 O 跟 MXene 中的 Ti 形成 Ti-O 的鍵結，而且跟論文中形成 TiO₂ 不同，高溫水熱反應易導致奈米混合材料中 MXene 的局部氧化和破壞，並部分生成 TiO_x [31]，而是與 MoS₂ 形成異質結構、相互堆疊。

圖 4-3 是 MM13 材料的元素分佈，基本上跟圖 4-2 類似，但是 O 的分佈明顯偏少，從 EDS 的分析結果，Mo 與 S 的比例也同樣為 1:2，Ti 與 O 的比例大概為 3:4.5，O 的比例略高，因為加入的 MXene 量更多，但所偵測到的 O 的訊號與加入的 MXene 量不成比例，在這樣的處理溫度與維持時間下不足將表面官能基置換成 Ti-O。同樣在圖 4-4、MM15 的元素分析結果，MoS₂ 的比例仍維持 1:2，而 O 的比例不會隨著 MXene 的增加而增加，這樣驗證我們上面的推測。

我們進一步針對處理溫度來做調整，希望能觀察到溫度對於氧化速率的影響。

表 4-2 EDS 分析之 MXene/MoS₂ 奈米混合材料元素原子比例。

Statistics	O	C	Ti	S	Mo
MXene	29.58	28.12	42.3	0	0
MM11 170°C	32.73		25.40	20.08	10.57
MM13 170°C	38.06		26.23	9.25	4.55
MM15 170°C	30.57		27.42	8.76	4.43

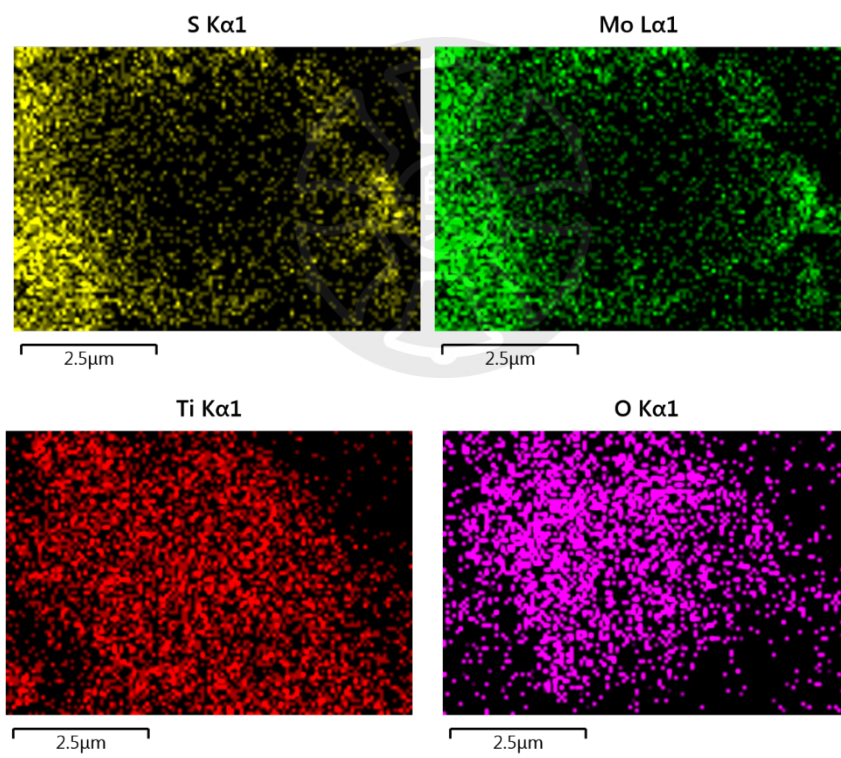
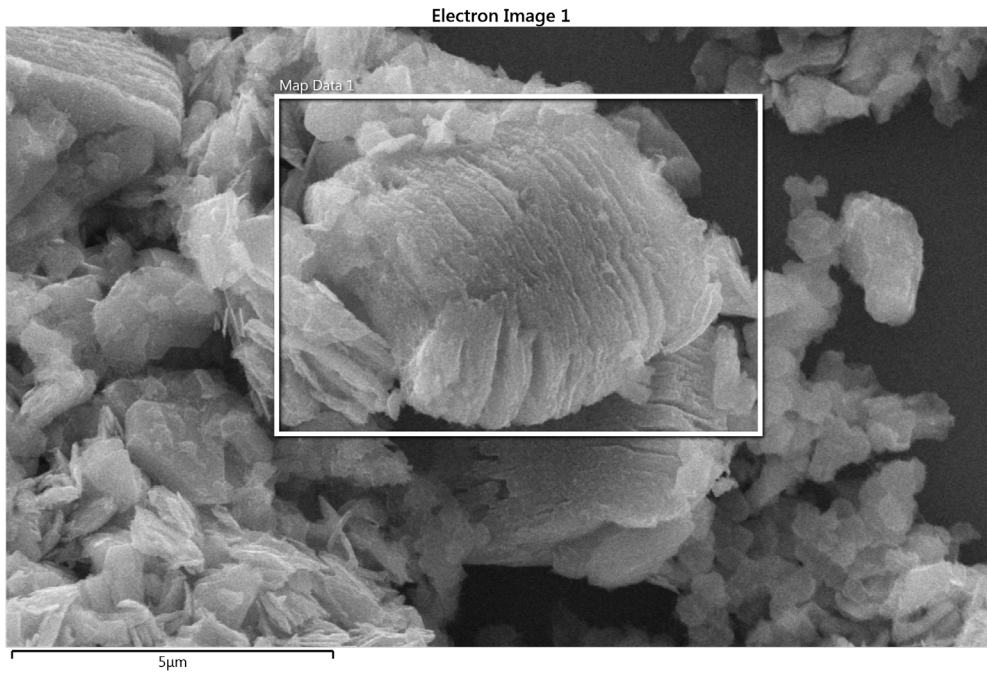


圖 4-2 MXene/MoS₂ 1:1 的 SEM 與 EDS 圖。

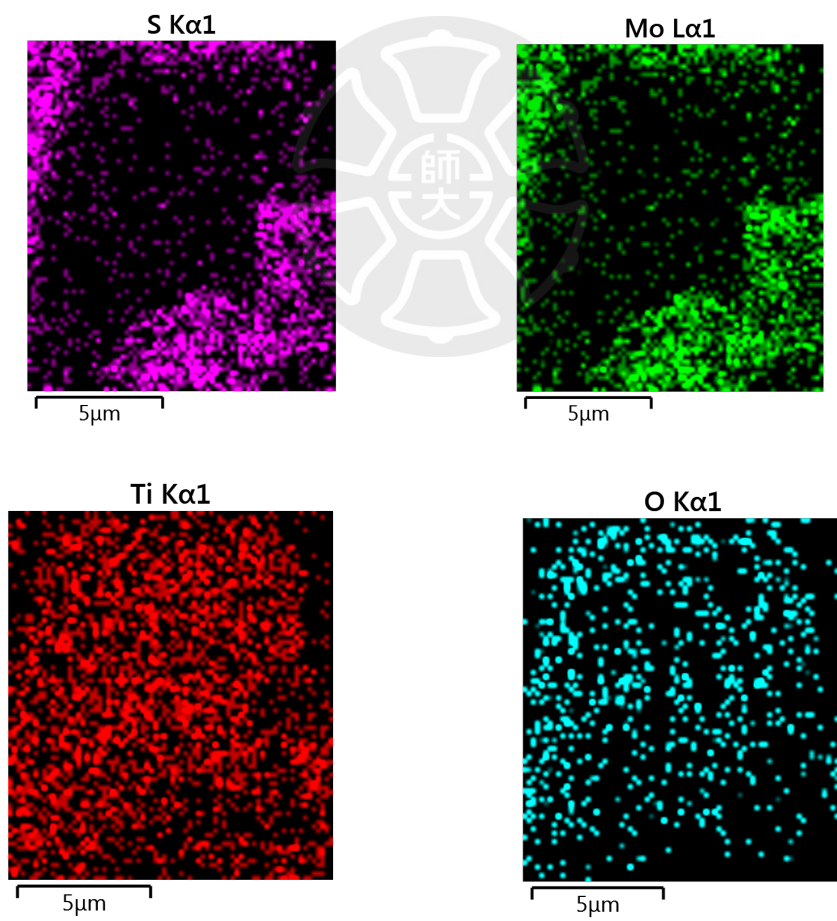
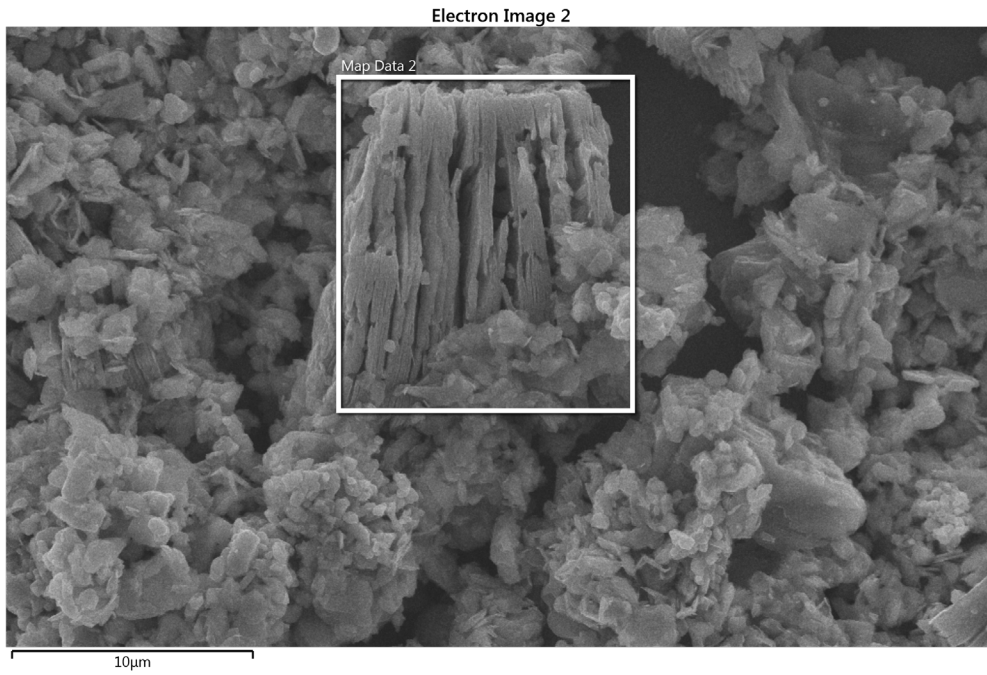


圖 4-3 MXene/MoS₂ 3:1 的 SEM 與 EDS 圖。

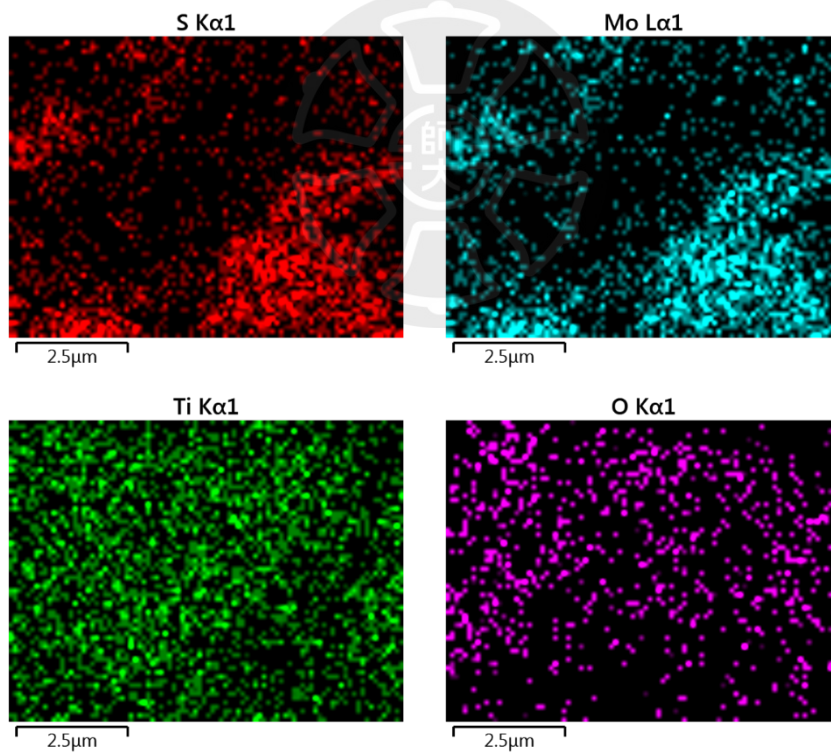
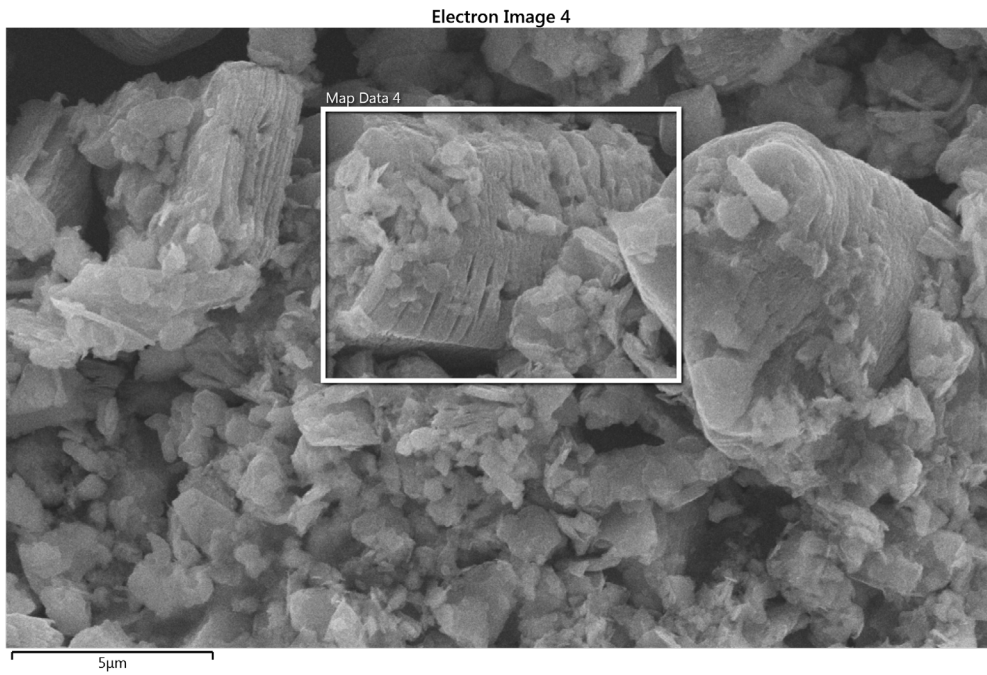


圖 4-4 MXene/MoS₂ 5:1 的 SEM 與 EDS 圖。

圖 4-5 和圖 4-6 則是固定 MXene 與 MoS₂ 混合比例但氧化溫度不一樣的奈米混合材料 SEM 圖，溫度分別為 150°C 與 200°C，後續文章將以 MM150°C 與 MM200°C 表示。

圖 4-5 與 4-6 是 MM11 150°C 與 MM200°C 的元素分佈結果，MoS₂ 分佈在 MXene 的周圍，Mo 與 S 的比例依然是 1:2，但在 O 的部分則是隨著溫度增加而增加，F 的元素則是隨著溫度增加而減少，表示隨著氧化溫度增加 F 的官能基逐漸被 O 取代。表 1-3 是各種元素所占比例的結果。

表 4-3 EDS 分析之 MXene/MoS₂ 不同溫度奈米混合材料元素原子比例。

Statistics	O	F	Ti	S	Mo
MM150°C	52.28	15.34	13.06	12.49	6.83
MM170°C	32.73	11.22	25.40	20.08	10.57
MM200°C	50.56	6.42	18.99	15.56	8.46



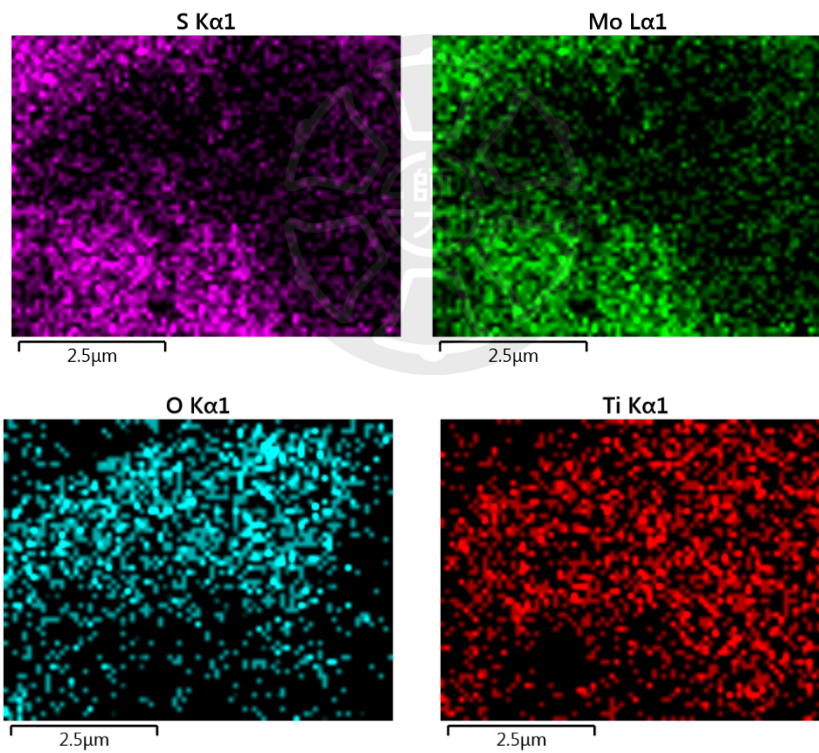
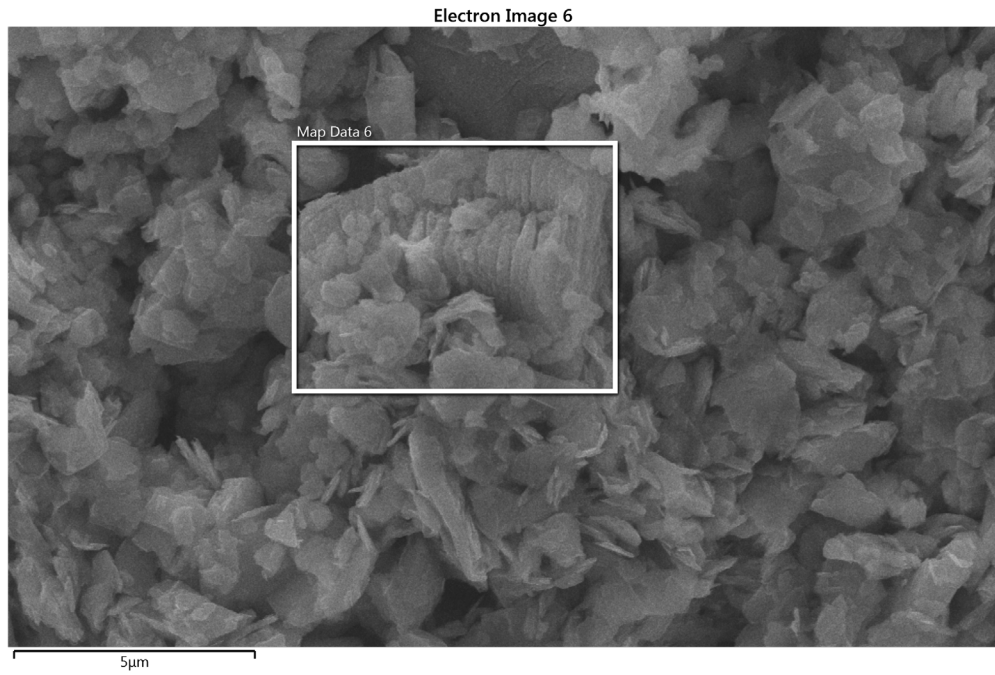


圖 4-5 MXene/MoS₂ 1:1 150°C 的 SEM 與 EDS 圖。

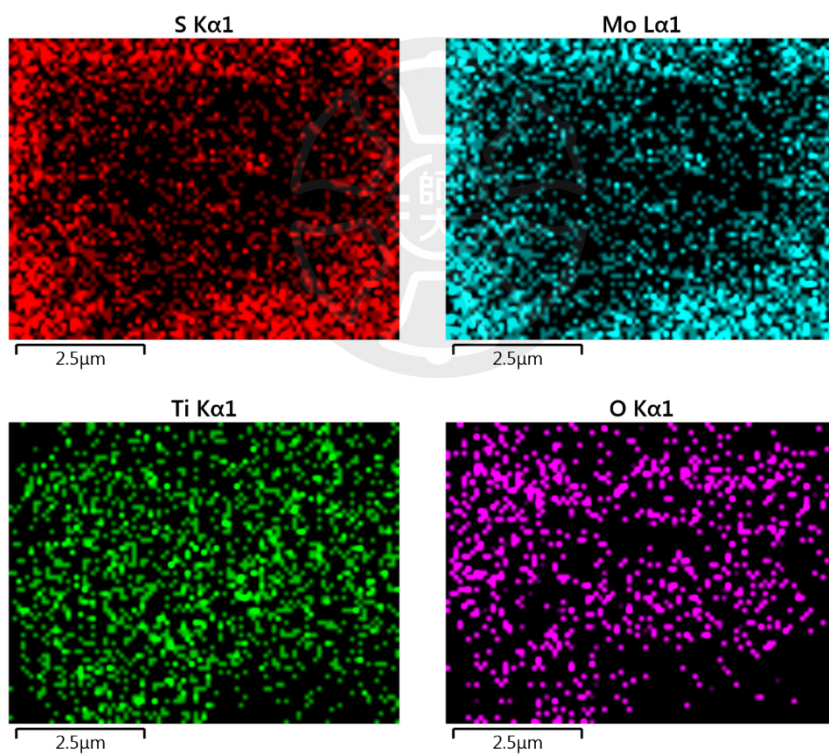
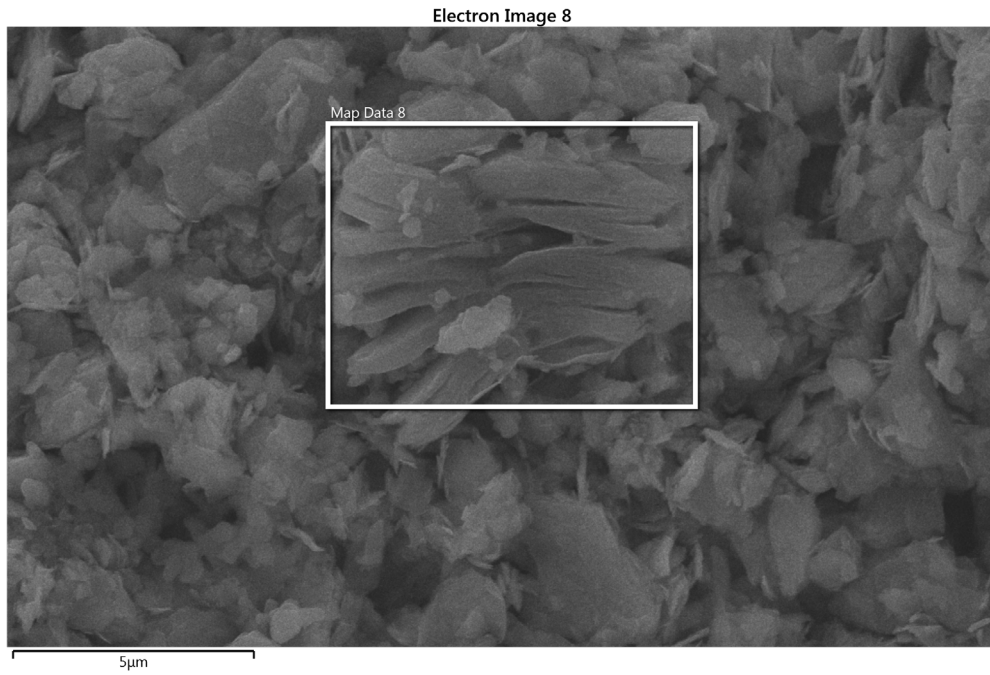


圖 4-6 MXene/MoS₂ 1:1 200°C 的 SEM 與 EDS 圖。

XRD

本實驗合成樣品的晶體結構通過 X 射線繞射 (XRD) 進行分析，主要的目的是要了解材料的結構、組成和結晶特性。

如圖 4-7 所示。首先，商用粉末 MXene 繞射曲線在 8.66° 、 19.2° 、 36° 和 42.1° 處出現了明顯的繞射峰，分別對應於六方晶系結構的(002)、(004)、(111)和(200)晶面。特別是 MXene 的主要繞射峰從文獻顯示 MAX 的繞射位置大概在 9° 左右，經過蝕刻以後會形成 MXene，而 MXene 繞射峰的位置在 6° 左右 [30]，圖 4-8 MXene 與 MM11 EDS 元素分析圖，其中在奈米混合材料中還有偵測到 Al 的訊號出現，可見這批商用 MXene 蝕刻並不完全，分層效果並不好，將會對之後感測實驗有所影響。

原始的 MoS_2 粉末繞射曲線在 14.3° 、 32.7° 、 39.5° 和 60.1° 分別對應六方晶系結構的(002)、(004)、(006)和(008)晶面的繞射峰 [71]，顯示出典型的結構特徵。在圖中 MM11 複合材料的 XRD 圖譜同時顯示了 MoS_2 和 MXene 的繞射峰，兩者結構得到了保留。

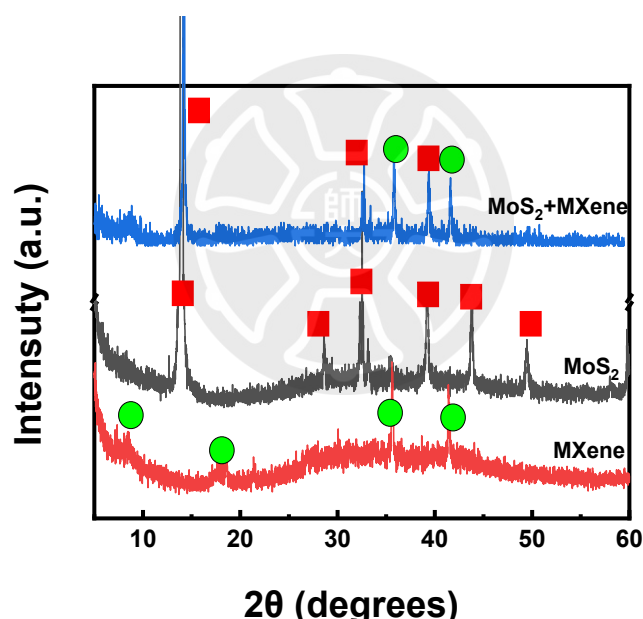


圖 4-7 不同材料之 XRD 比較圖。

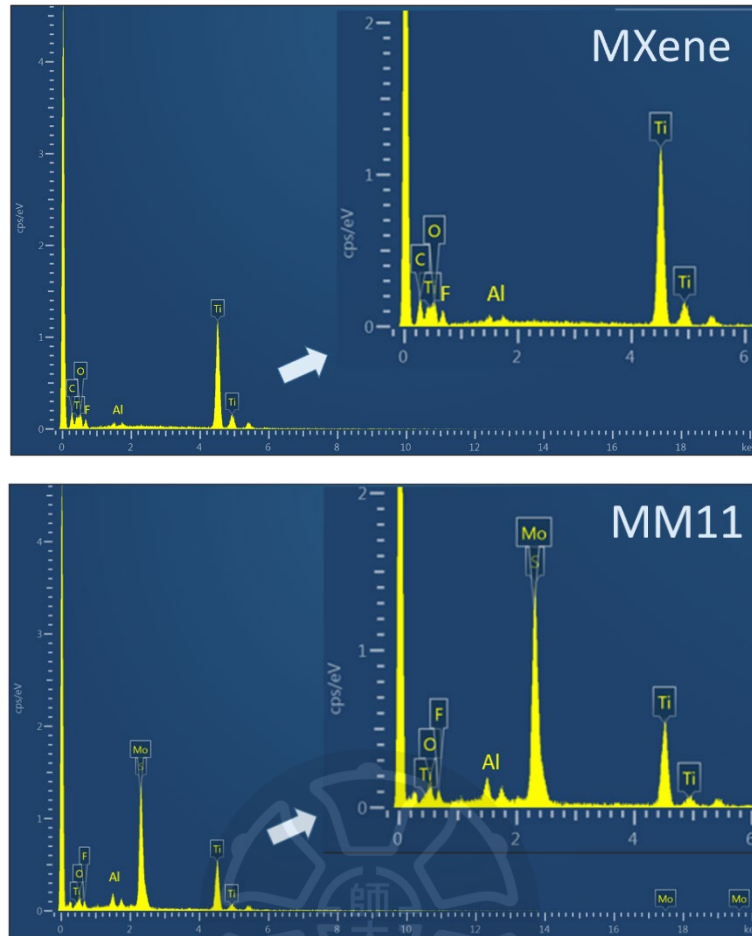


圖 4-8 EDS 分析之 MXene 與 MM11 元素分析圖。

Raman

本實驗合成樣品的晶體結構通過曼光譜 Raman 進行分析，藉由拉曼光譜可以知道材料的特性、結構以及鍵結。

如圖 4-9，MoS₂ 作為典型的二維材料，其拉曼光譜中具有兩個明顯的特徵峰，這兩個特徵峰通常位於約 383 cm⁻¹ (E_{2g}) 和 408 cm⁻¹ (A_{1g})，它們的間距差異通常被用來判別層數，層數越少，間距越大。MXene 的特徵峰會出現 208 cm⁻¹ 和 151 cm⁻¹，其中 151 cm⁻¹ 的強峰被認為是由激光功率增加導致的 Ti₃C₂ 氧化產生[69]，MXene 的拉曼光譜通常呈現較為寬廣的特徵峰，認為與材料剝離後層間有序性降低有關。

當 MoS₂ 與 MXene 形成複合材料時，拉曼光譜中可以看到兩者的特徵峰同時出現，保持不變，表示 MoS₂ 和 MXene 在結合後沒有形成新相，保持了各自的層狀結構。

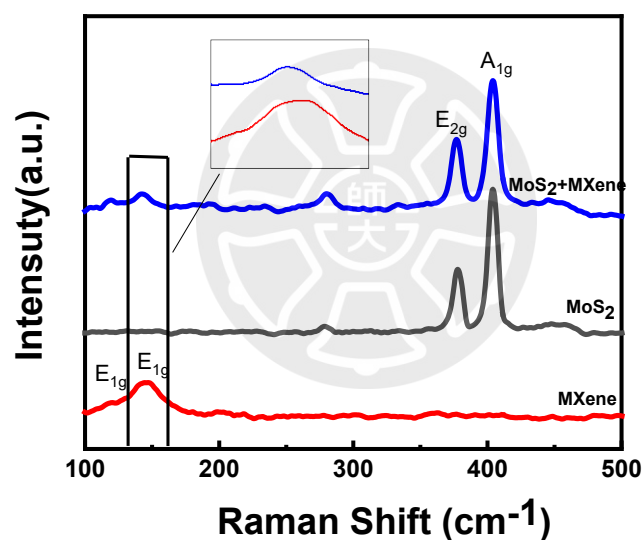


圖 4-9 不同材料之 Raman 分析光譜圖。

FTIR

透過 FTIR 分析可進一步了解 MXene 在混合前的官能基組成，光譜中的吸收峰位置顯示出 MXene 表面含有大量的 -OH 官能基。

圖 4-10 所顯示的 MXene 傅立葉紅外光譜 (FTIR) 結果中，主要的官能基為 -OH，位置在 3400 cm^{-1} ，在 662 cm^{-1} 的位置為 Ti-O 的官能基，而 750 cm^{-1} 則為 -F 的官能基。

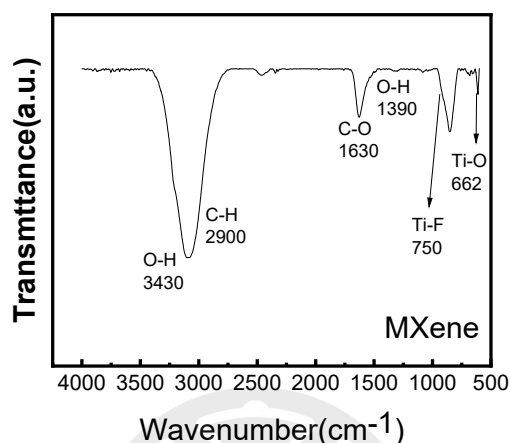


圖 4-10 MXene FTIR 圖。

圖 4-11 顯示了 MM11 的傅立葉紅外光譜 (FTIR) 結果，有三個主要的特性峰，最強的一個是在 662 cm^{-1} ，這主要是 Ti-O 鍵結所發出來的；另兩個分別出現在 1700 cm^{-1} 與 2500 cm^{-1} 的位置，原本屬於 MXene 的 -OH 與 -F 的鍵結慢慢慢慢減弱，轉而被 Ti-O 所取代。這個變化表明 MXene 在與 MoS_2 混合後，表面官能基產生改變。

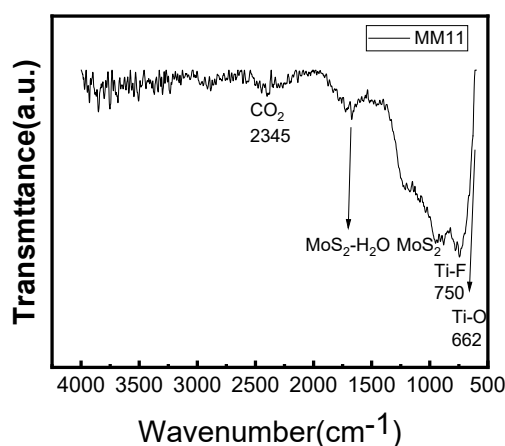


圖 4-11 MM11 複合材料之 FTIR 圖。

XPS

X 射線光電子能譜 (XPS) 的主要目的是分析材料表面組成、化學狀態和鍵結情況，在這裡主要針對 MXene 與 MoS₂ 的組成分析，包含 Mo 3d、Ti 2p 和 O 1s 的特徵峰。

圖 4-12 是 Ti 在 MXene 與 MM11 複合材料中的鍵結束縛能比較，MXene 的結構主要由碳和鈦的鍵結所組成，其中 Ti 的 2p_{3/2} 與 2p_{1/2} 峰值出現在 454eV 與 461eV 以及 458eV 與 464eV，分別對應在 C-Ti 鍵與 Ti-O。

然而，在 MXene 與 MoS₂ 混合後，XPS 圖譜顯示 Ti 2p 在 458eV 對應到 Ti-O 的特徵峰明顯增強，並且成為主要峰，C-Ti 的特徵峰減少。在混合過程中，MXene 表面的鈦與氧發生了反應，從主要峰為 C-Ti 轉變成更多的 Ti-O 鍵。

Ti-O 特性峰的增強對材料的性質有重要影響。隨著氧化過程的加強，材料也會發生一些改變，例如，導電性可能會有所下降，因為氧化鈦相對於碳化鈦具有較低的導電性。

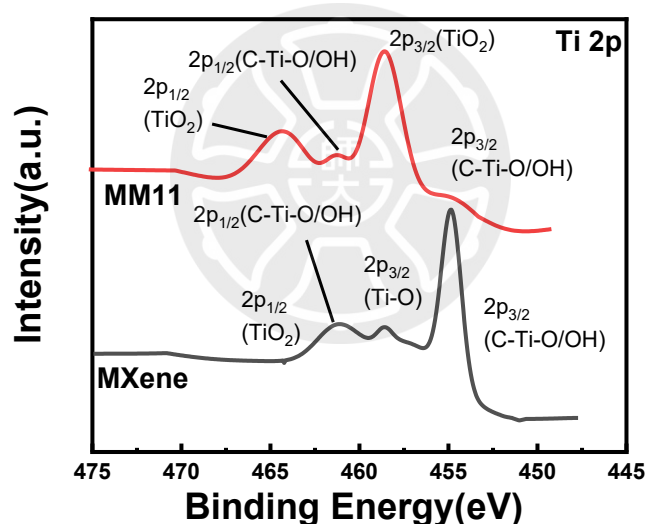


圖 4-12 MXene 與複合材料中之 Ti 鍵結束縛能圖。

圖 4-13 則是 MXene 與 MM11 的 O 1s 元素的 XPS 圖，MXene 在未與 MoS₂ 混合前，氧元素主要有三個特徵峰分別在 532.5eV 屬於 Ti-OH 的鍵結、531eV 屬於 C=O 的鍵結與 529eV 屬於 Ti-O_x 的鍵結，Ti-OH 的鍵結顯示 MXene 表面主要存在羥基 -OH 官能基，O 官能基則較少；當兩種材料複合之後，O 與 Ti 鍵結的比例明顯增加，-OH 的官能基減少，呼應之前 Ti 束縛能的變化結果。

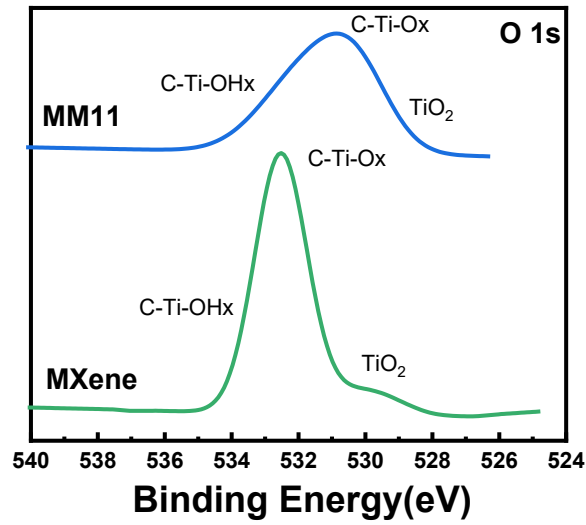


圖 4-13 MXene 與複合材料中之 O 鍵結束縛能圖。

圖 4-14 是 Ti 在不同製程溫度下混合的複合材料鍵結束縛能比較，Ti 的峰值由 Ti-O 與 C-Ti-Tx 兩個所組成，混合之後主要從 C-Ti-Tx 轉為 Ti-O。

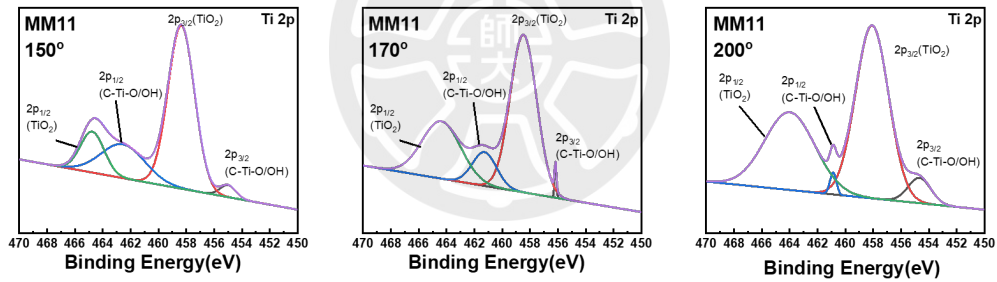


圖 4-14 不同溫度複合材料中之 Ti 鍵結束縛能圖。

圖 4-15 是 O 在不同製程溫度下混合的複合材料鍵結束縛能比較，在 150°C 時 Ti 表面的官能基主要是由 -OH 與 -O 所組成，隨著溫度的升高到 170°C 時，表面較多的官能基從 -OH 轉換成 -O，當繼續加熱至 200°C 時 Ti 大部分的 -O 都以形成 TiO₂ 鍵結為主，並且表面只剩下少量的 -OH 與強度降低的 -O 的官能基。

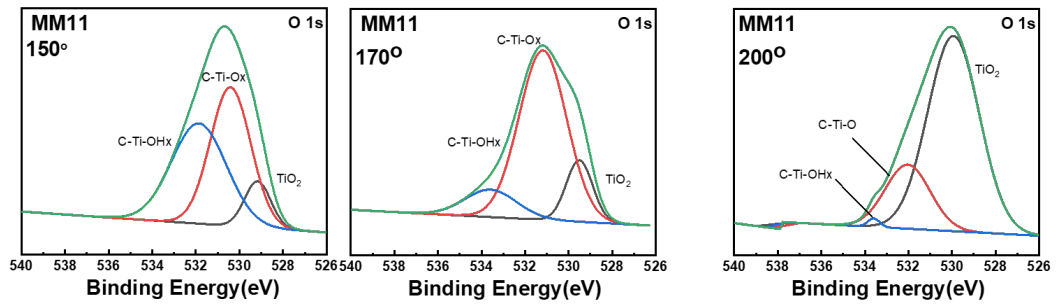


圖 4-15 不同氧化溫度製程的複合材料中之 O 鍵結束縛能圖。

圖 4-16 則是不同比例複合材料中之 Ti 鍵結束縛能圖得比較，一樣混合之後主要從 C-Ti-Tx 轉為 Ti-O。

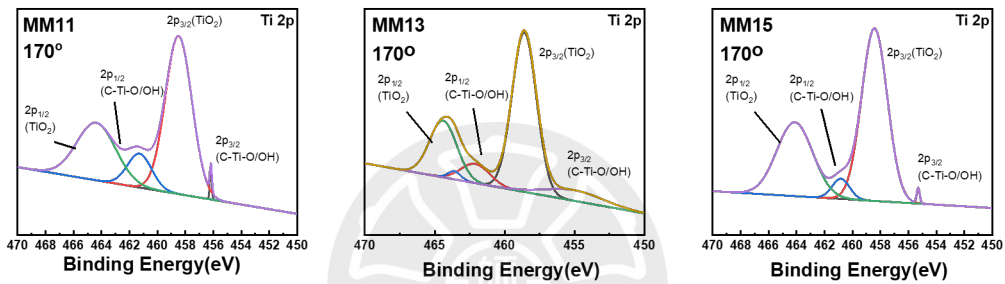


圖 4-16 不同比例複合材料中之 Ti 鍵結束縛能圖。

圖 4-17 是不同比例複合材料中之 O 鍵結束縛能圖，而在不同比例的 MXene 加入之後氧化程度有明顯的提升，但 C-Ti-O 沒有偏移，還是以 C-Ti-O 為主，因為溫度保持在 170°C，因此形成 TiO₂ 比例較低。

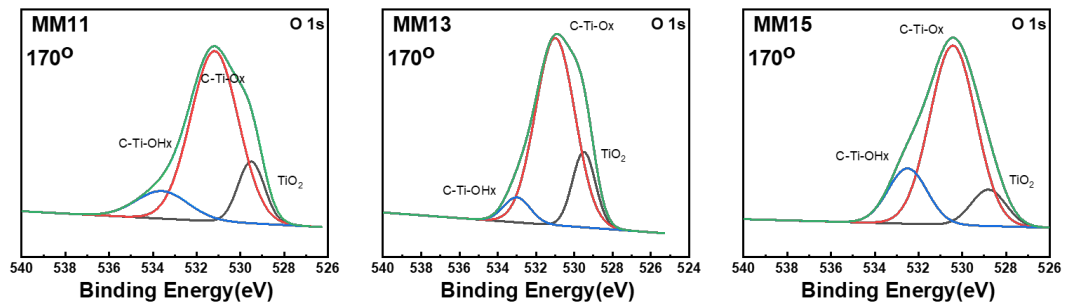


圖 4-17 不同混合比例之複合材料中之 O 鍵結束縛能圖。

圖 4-18 是 MoS₂ 與 MM11 中 Mo 鍵結束縛能圖的結果可以觀察到，MoS₂ 與 MXene 混合後，Mo (鉬) 和 S (硫) 元素並未發生特徵峰的增加或是偏

移，表明 MoS₂ 的晶體結構在混合過程中保持穩定。這一現象可能說明，MoS₂ 和 MXene 之間的相互作用主要集中在表面，而不會改變內部結構。

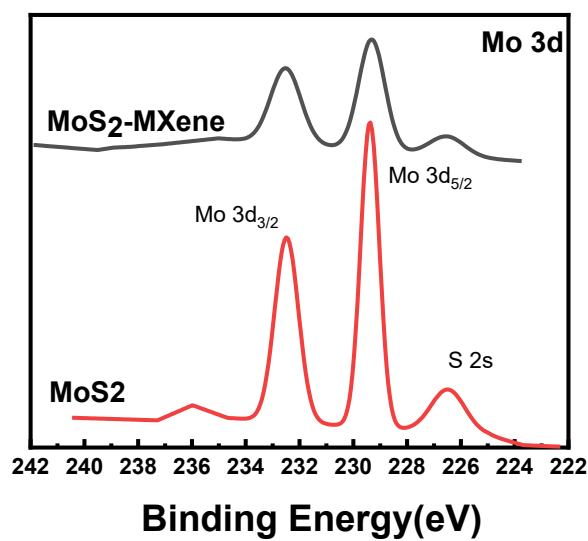


圖 4-18 MoS₂ 與複合材料中之 Mo 鍵結束縛能圖。



BET

為了瞭解材料的比表面積、孔隙大小與孔隙體積等對於氣體感測較為顯著的特徵，我們使用 BET 吸附等溫曲線，在液態氮保持低溫下進行量測，

圖 4-19 是不同材料之 BET 吸附等溫線，提供了 MXene 和 MoS₂ 材料吸收氣體總量與氣體壓力的關係圖。透過通入不同壓力的氮氣變化，以方程式 (31) 進行總量的計算，另一方面可以推算得到受測材料的內部孔隙比表面積

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{(C-1)}{VmC} \frac{p}{p_0} \quad (31)$$

V — 平衡壓力 P 下吸附氣體的總體積。

V_m — 覆蓋催化劑表面所需的單層氣體體積。

P — 吸附溫度下吸附氣體的平衡壓力。

P₀ — 飽和蒸氣壓。

C — 與吸附氣體相關的常數。

BET 方程式提供的方法讓實驗數據可以線性化，從而根據測量的氣體吸附量與壓力關係求出 V_m，進一步使用該值計算材料的比表面積，而比表面積 S 通常使用下列公式計算

$$S = \frac{VmNA}{M} \quad (32)$$

N — 亞佛加厥常數

A — 是單層吸附的每個吸附質分子佔據的面積（取決於氣體類型）

M — 是樣品的質量

從圖 4-19，我們可以得到在吸附溫度下的平衡壓力與吸收氣體總量關係圖，當 y 軸的數值越大代表在相同壓力下所可以吸附的氣體較多，從這數據可以反推得到受測材料的比表面積 [70]。其中 MXene 的比表面積為 2.7791 m²/g，MoS₂ 的比表面積為 6.4701 m²/g，當這兩種材料混合後，比表面積增加到 28.3930 m²/g，表明複合材料明顯較原材料提升三到四倍左右。在後面表格中，這種比表面積的大幅提升是因為同是層狀結構的 MoS₂ 和 MXene 混合後，我們發現它們各自保有原本的材料結構，分散時形成彼此交叉堆疊、均勻分散，但有更細碎的 MoS₂ 覆蓋在 MXene 上，提供更多的活性位點，進一步增加了混合材料的孔隙結構與比表面積。

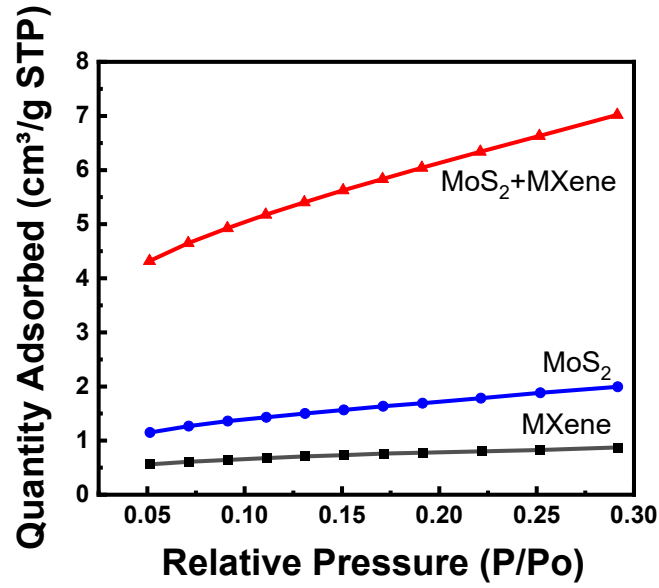


圖 4-19 不同材料之 BET 等溫變壓吸附曲線圖。

表 4-4 BET 實驗所得的 MoS₂、MXene、MM11 的比表面積。

	MoS ₂	MXene	MoS ₂ -MXene
BET specific surface area (cm ² /g)	6.47	2.78	28.3930

圖 4-20 顯示了完整的吸附等溫線，不僅展示了材料整體氣體吸收量的變化，還可以得到材料的孔洞整體體積和孔洞大小特徵。

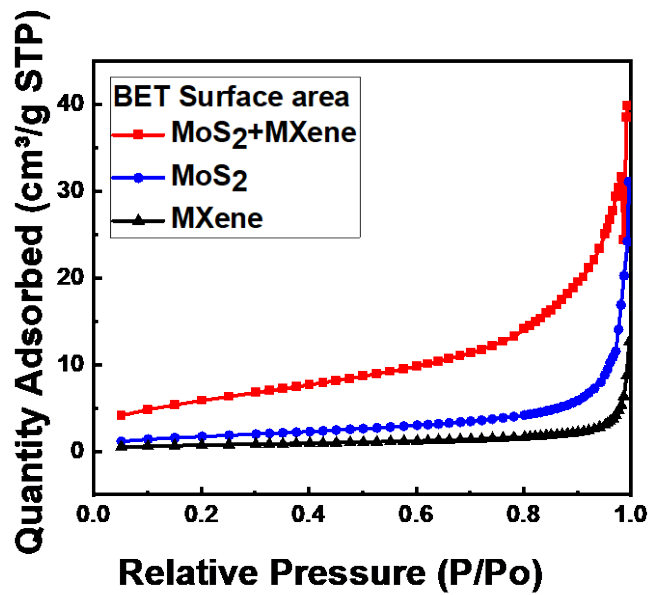


圖 4-20 不同材料之 BET 等溫變壓吸附曲線圖。

圖 4-20 可以看出隨 P/P_0 的增加，吸收的氣體總量也隨之上升；而且混合材料與 MXene、 MoS_2 之間的孔隙體積比較， $\text{MM11} > \text{MoS}_2 > \text{MXene}$ ，這些結果顯示將 MXene 和 MoS_2 混合，可以有效增加材料的孔隙體積。

這等溫變壓完整曲線的走勢與利用 BET 量測試所建立的多孔性材料曲線中的模式 H3 較為符合[70]，如圖 4-21。H3 所檢測出來的孔隙結構主要是由平板狹縫結構、裂縫和楔形結構等，這與我們所選用的二維材料特性相符。可以從數據中計算得出方程式(33)[70]

$$V_{\text{pore}} = \frac{V_{\text{ads}}}{\rho_{\text{liq}}} \quad (33)$$

其中，

V_{ads} — 是在接近飽和壓力 ($p/p_0 \approx 0.99$) 時的吸附體積（通常以 cm^3/g 表示，反應單位質量材料在該壓力下吸附的氮氣體積）。

ρ_{liq} — 是吸附值（如氮氣）在液態下的密度。在 77 K 下，液態氮的密度為 0.808 g/cm^3 。

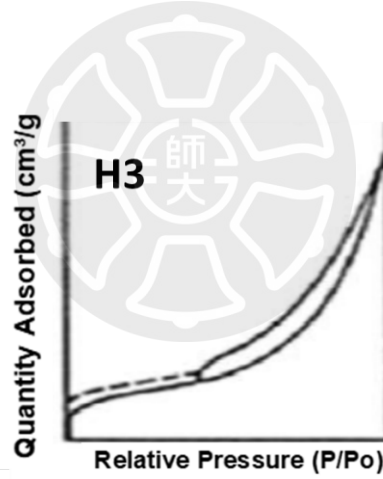


圖 4-21 H3 型磁滯迴線[70]。

透過完整的等溫變壓量測之後，所得的 MoS_2 的孔隙體積為 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。當這兩種材料混合後，孔洞體積進一步增加到 $0.054 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，顯示出混合材料擁有更大的孔隙結構。

表 4-5 BET 實驗所得的 MoS₂、MXene、MM11 的孔隙體積與孔隙大小。

	MoS ₂	MXene	MoS ₂ -MXene
Pore volume (cm ³ /g)	0.03	0.012	0.055062
Pore size (Å)	53.01	49.17	43.805

圖 4-22 是 MM11 不同材料混合溫度下的等溫變壓吸附曲線比較，吸收氣體總量由大到小依序為 200°C > 170°C > 150°C，170°C 左右比表面積就已經達到很好的提升，不同水熱溫度下反應的比表面積分別為 29.6706 m²/g (200°C)、28.3930 m²/g (170°C)、18.5482 m²/g (150°C)。

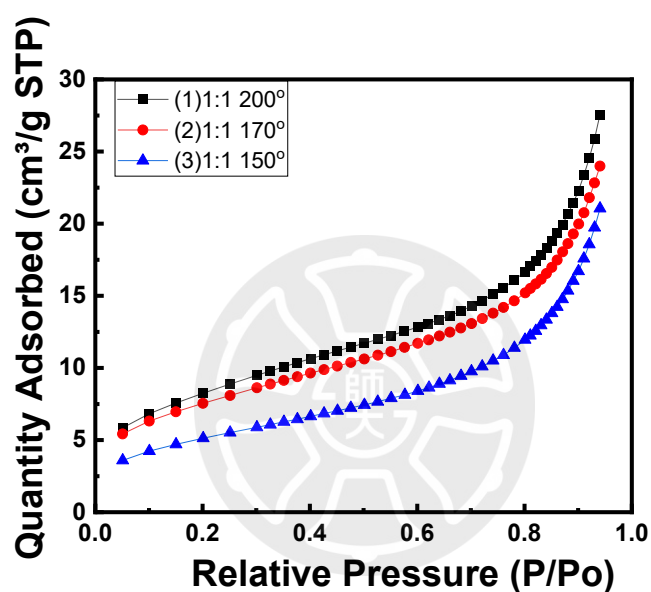


圖 4-22 相同混合比例、不同氧化溫度之 BET 等溫變壓吸附曲線圖。

表 4-6 BET 實驗所得的不同水熱氧化溫度的比表面積、孔隙體積與孔隙大小。

	MM11 150 °C	MM11 170 °C	MM11 200 °C
BET specific surface area (cm ² /g)	18.5482	28.3930	29.6706
Pore volume (cm ³ /g)	0.061169	0.055062	0.083075
Pore size (Å)	54.209	43.805	47.724

圖 4-23 為不同混合比例相同溫度之等溫變壓氣體吸附曲線圖，可以了解到隨著加入 MXene 的量增加，所能吸附量也隨之減少，可能的原因是因為 MXene 的比表面積小於 MoS₂，當有較多的 MXene，MoS₂ 的比例相對減少，所提供的比表面積也隨之減少，不同 MXene 比例的比表面積分別為 28.3930 m²/g (MM11)、25.8855 m²/g (MM13)、22.5302 m²/g (MM15)。

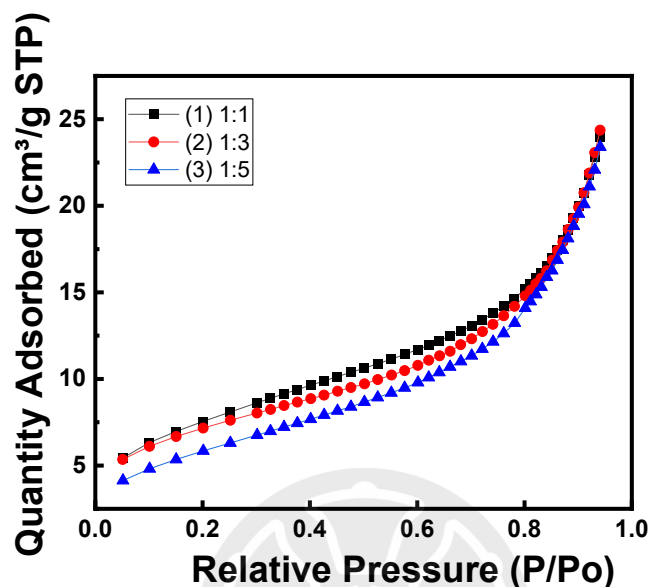


圖 4-23 不同混合比例、相同氧化溫度之 BET 等溫變壓吸附曲線圖。

表 4-7 BET 實驗所得的不同 MXene 混入比例的比表面積、孔隙體積與孔隙大小。

	MM11 170 °C	MM13 170 °C	MM15 170 °C
BET specific surface area (cm ² /g)	28.3930	25.8855	22.5302
Pore volume (cm ³ /g)	0.055062	0.054972	0.056103
Pore size (Å)	43.805	49.401	54.209

4-2 電性與氣體量測

IV

在本研究中，我們使用指叉電極結合 MoS_2 與 MXene 混合材料製作感測元件，並對不同比例的混合材料進行 I-V（電流-電壓）特性分析，以探討其導電性變化。

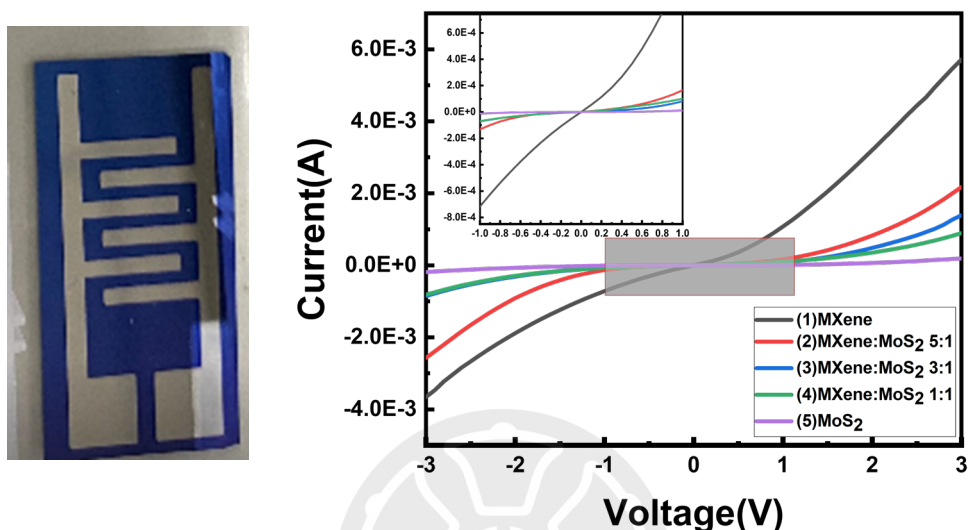


圖 4-24 (a)指叉與氣體感測器圖片，(b) 不同材料之 IV 圖。

圖 4-25 是以 MoS_2 作為主要感測材料的元件的 I-V 曲線，在電壓為 1V 時，其電流大約保持在 10^{-6} 安培左右。隨著混入不同比例的 MXene ，電流顯著提升，顯示出混合材料中電荷傳遞能力的改善。當添加 50% MXene (MM11) 時，在 1V 的偏壓下，電流提升至 10^{-4} 安培的範圍，這說明了 50% MXene 的添加即對整體材料的導電性產生了顯著的促進作用。而當 MXene 的比例增加甚至達到純 MXene 材料時，電流可以進一步提升至 10^{-3} 安培。

我們知道 MoS_2 屬於 n 型半導體，具有相對較低的導電性，而 MXene 具備優異的金屬導電特性，因此當兩者混合後， MXene 的加入顯著增強了電子傳導的能力。此外， MoS_2 與 MXene 的異質結構還帶來了額外的優勢，如增強的表面活性和更大的比表面積，在後續孔隙體積量測實驗，與吸收氣體的總量增加可以得到驗證。

量測 IV 主要目的是取得未量測氣體實驗之前材料的基本電性，作為後續氣體感測實驗回復的參考基準，另一方面，也可以做為水氣對試片氣體感測能力的影響評估。

氣體感測器量測圖(MXene)

圖 4-26 是 MXene 在 NO₂ 氣體濃度 10ppm 的感測響應曲線圖，在這裡可以看到對 NO₂ 10ppm 時的響應值僅有 2.4%，在這裡可以看到通入氣體之後的時間 118s 就達到飽和，脫附的時間 110s，最低只能量到 10ppm，濃度更低就得不到訊號。

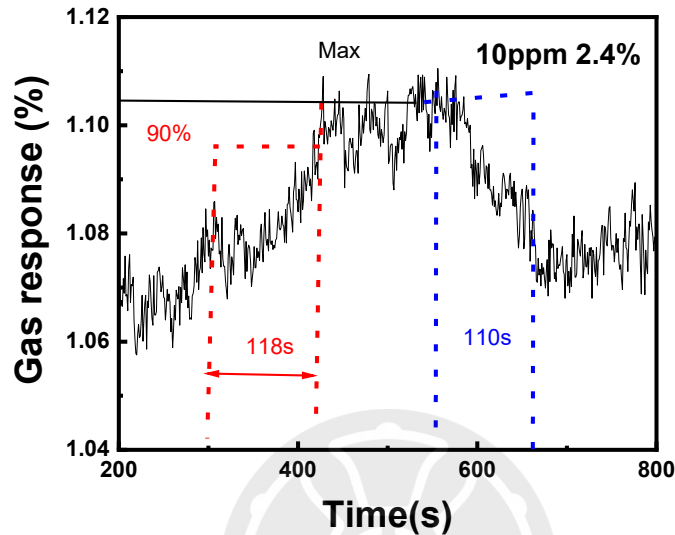


圖 4-25 MXene 在 NO₂ 氣體濃度 10ppm 的感測圖。

圖 4-27 MoS₂ 在 NO₂ 氣體，濃度 10ppm 的感測響應曲線圖，當氣體濃度提高至 10 ppm 時，MoS₂ 的響應值僅達到 2.1%，響應時間為 203s，回復時間為 110s，且相比 MXene，MoS₂ 的吸附和脫附過程需要更長時間，響應值也較低，顯示出其靈敏度不如 MXene，並存在脫附不完全的問題。

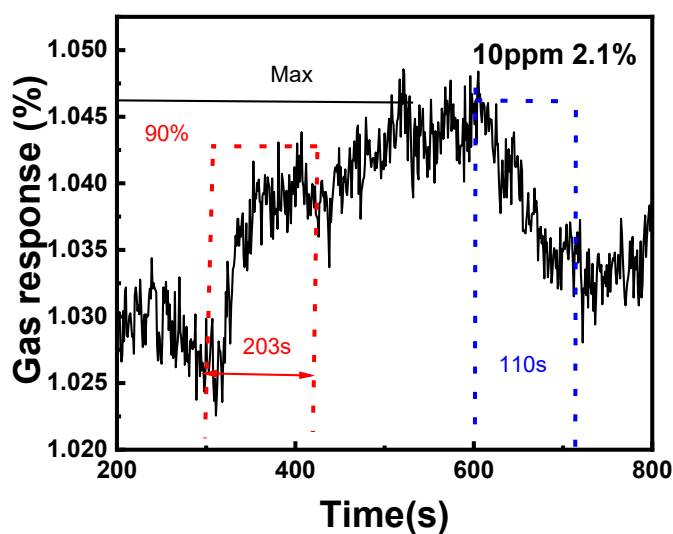


圖 4-26 MoS₂ 在 NO₂ 氣體濃度 10ppm 的感測響應曲線圖。

圖 4-28 則是 MoS₂ 在 3ppm NO₂ 氣體下感測圖，MoS₂ 在檢測 3 ppm NO₂ 時，響應僅為 1.2%，響應時間為 147s，回復時間為 200s，濃度更低就量不到訊號。

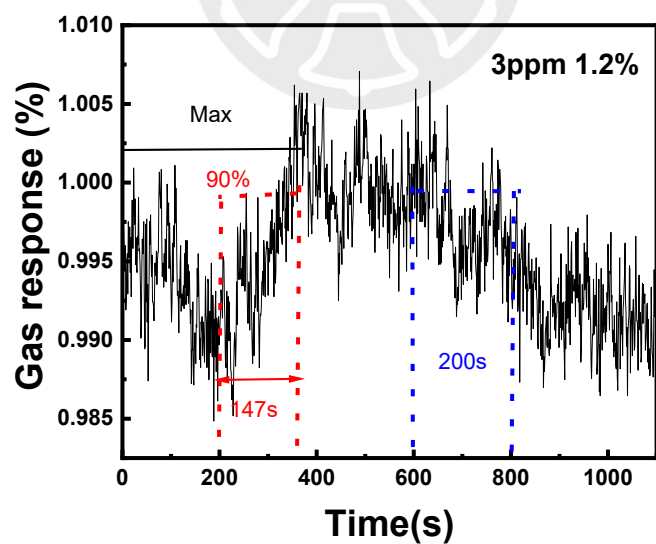


圖 4-27 MoS₂ 在 NO₂ 氣體濃度 3ppm 的感測響應曲線圖。

表 4-8 MoS₂ 在 NO₂ 氣體下不同濃度感測。

	ppm	R%	tres	trec
MoS ₂	3	1.2	147	200
MoS ₂	5	1.7	179	345
MoS ₂	10	2.1	203	406

如表 4-29 經過混合，當 NO₂ 氣體，濃度 10ppm 的感測響應為 8.4，當濃度降到 3 時，濃度響應值為 3.4，最低濃度可以量到 0.05ppm。當材料經過混合有更好的響應值，並且可以量測到更低濃度。我們發現這時的響應時間與回覆時間都隨著感測的濃度降低而明顯的縮短。

表 4-9 MM11 在不同 NO₂ 氣體濃度的感測響應與時間參數值。

	ppm	R%	tres	trec
MM11	10	8.4	400	490
MM11	5	6.3	360	300
MM11	3	3.4	210	250
MM11	1	2.1	146	250
MM11	0.05	1.2	100	132

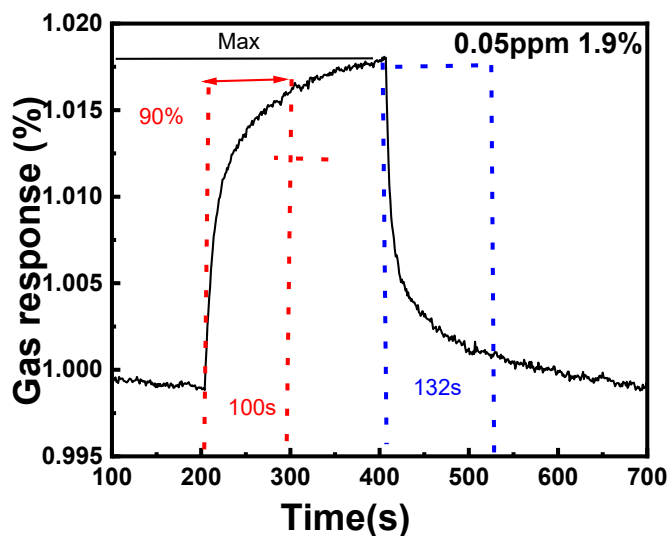


圖 4-28 MM11 在 NO₂ 氣體濃度 0.05ppm 的感測響應曲線圖。

圖 4-30 是比較 MM11 與 MoS₂ 在量測大範圍 NO₂ 濃度的響應值，分別從 0.05ppm 到 10ppm，從兩種材料的響應-濃度實驗結果建立擬合曲線，其中線性回歸係數 R²，分別是 0.9917 與 0.81778，明顯 M11 複合材料有較佳的線性關係。根據最低感測濃度極限(LOD)計算公式[46]，可以推算出材料的最低感測極限值，如下列方程式所示：

$$\text{LOD}=\frac{3\sigma}{S} \quad (34)$$

其中，

σ — 截距的誤差值。

S — 擬合曲線的斜率。

從 MM11 的響應-濃度擬合曲線， $(1.58152 \pm 0.186)C+0.6743 \pm 0.0355$ ，我們分別可以得到曲線的斜率 $S_{\text{MM11}}=1.5815$ ，截距誤差 $\sigma_{\text{MM11}}=0.0355$ ；與 MoS₂ 的響應-濃度擬合曲線， $(0.95128 \pm 0.25229)C+0.11923 \pm 0.03775$ ，曲線的斜率 $S_{\text{MoS}_2}=0.9512$ ，與截距誤差 $\sigma_{\text{MoS}_2}=0.03775$ 。經由 LOD 的公式可以推算出 MM11 的最低感測濃度極限為 0.0673ppm，這與我們實際量測出來的最低濃度值 0.05ppm 很接近，並且 1.9%的響應值似乎還有往下降的空間，受限於設備的感測濃度控制下限，無法再往更低濃度進行感測實驗。而 MoS₂ 所推算出的最低感測濃度極限為 0.12ppm，但我們實際量測結果僅能到 3ppm，濃度再往下便都是雜訊不可辨識。

依照圖 4-30 的響應與濃度的相互變化走勢，在所有量測濃度範圍(0-10ppm)，MM11 的感測響應值始終都會比 MoS₂ 來得高。即使到低濃度範圍，這表示經過將 MXene 與 MoS₂ 混合之後，複合材料具有較 MoS₂ 高的感測響應，並且響應時間同樣也明顯縮短，表示靈敏度也獲得改善。

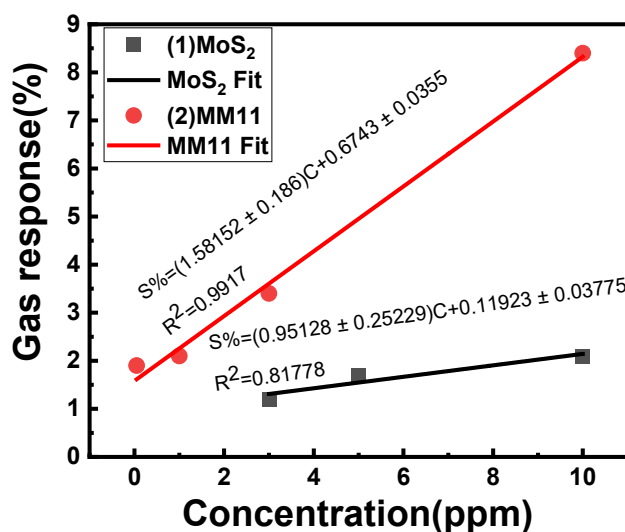


圖 4-29 MoS₂ 與 MM11 在不同 NO₂ 氣體濃度的感測響應比較圖。

圖 4-31 不同混合比例的材料在 NO₂ 氣體濃度 10ppm 下感測響應曲線圖，材料製程溫度為 170°C，隨著混合比例增加，響應值也隨之減少，當 1:3 與 1:5 最低只能量到 10ppm 的濃度，這與純 MXene 較為一致，這可以推論混合氣體的響應與 MoS₂ 的比例有關。

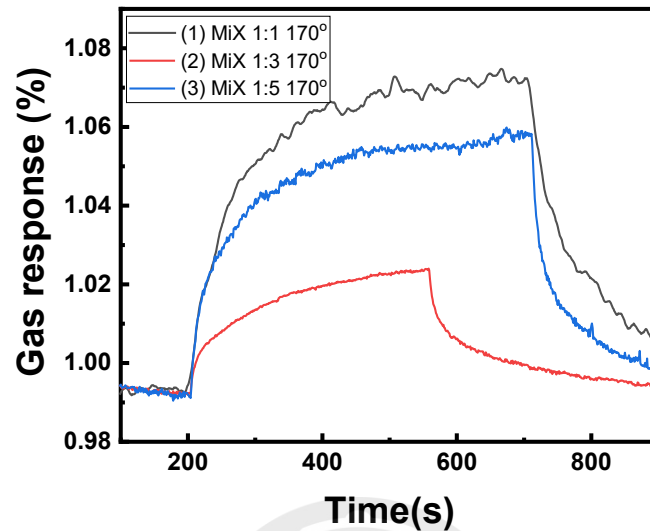


圖 4-30 不同混合比例材料在 NO₂ 氣體濃度 10ppm 的感測響應曲線圖。

為了要確認量測的材料穩定性與量測過程的可再現性，我們在之前量到最低濃度的條件下，將各種材料進行多次、重複的進氣、排氣實驗。MoS₂ 在本實驗中所測到的最低感測濃度為是 3ppm，MM11 則是在 0.05ppm。圖 4-32 是 MoS₂ 在 NO₂ 氣體感測，最低檢測濃度 3 ppm 的重複三次循環，基本上所得到的感測響應值都接近 1.2%，表示 MoS₂ 在這個實驗中以 NO₂ 作為感測材料的結果具有一定的再現性。本實驗主要的量測溫度都是在室溫，所以對於加熱之後是否如其他論文的結果一樣，就沒有太多探討。另一方面，從分析數據方面，MoS₂ 在高壓釜熱氧化過程並沒有氧化的情形發生，量測過程則是採用開放式氣體流動的環境下進行量測，在溼度方面的條件也沒有特別控制，所以也特別具有一定的參考價值。畢竟若是用在一般環境中偵測，環境因素是最不容易控制的。

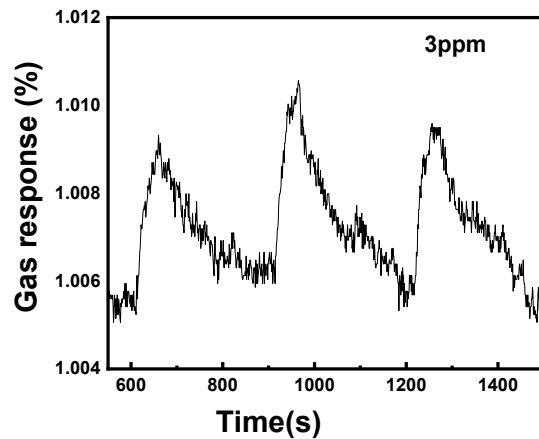


圖 4-31 MoS₂ 在 NO₂ 氣體下 3ppm 三次循環感測圖。

圖 4-33 展示了 MM11 在 NO₂ 氣體濃度為 0.05 ppm 下的多次感測響應曲線圖，進行三次重複感測循環實驗，得到的感測響應值為 1.9%。而且可以看到，在加入 MXene 之後的材料在排氣階段的曲線下降速度明顯改善許多，而且循環曲線變化的一致性明顯也比 MoS₂ 要來的高。這說明在室溫下 MoS₂ 對 NO₂ 的感測明顯因 MXene 的添加而改善，而主要的改善是因為對於表面官能基的有效控制，當更多的 MXene 添加進來，MM13 跟 MM15，在這溫度下進行混合，性能並沒有得到提升，另一方面，在不同的混合溫度下，150°C 跟 200°C，170°C 同樣是最佳的混合條件，這也說明我們在添加量的部分與混合溫度上，找到了最佳的製程條件。同時也得到極低的感測濃度與環境穩定性。這種穩定的響應對於長期感測應用能提升設備的操作效率。

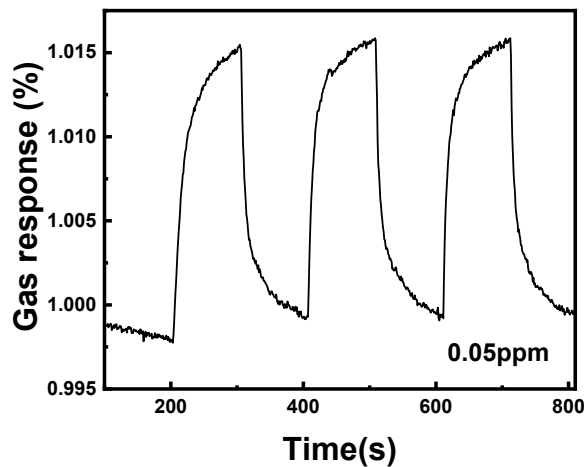
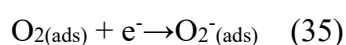
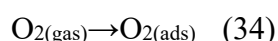


圖 4-32 MM11 在 NO₂ 氣體下 0.05ppm 三次循環感測圖。

MoS₂ MXene 混和之吸附與能隙圖

本實驗則是以 MoS₂ 與 MXene 使用水熱氧化法混和得出的結果，高溫處理後的 MXene 表面部分氧化，但並沒有形成 TiO₂，介於形成 TiO₂ 與沒有任何氧化的結果。

當實驗在 O₂ 環境中，當 MoS₂ 暴露在空氣中時，氧分子 (O₂) 吸附在 MoS₂ 材料的表面，並通過從 MoS₂ 的導帶捕獲電子而促進成為化學吸附氧陰離子 (O₂⁻,)。吸附反應可用下列方程表示：



當複合材料暴露於 NO₂ 時，NO₂ 分子吸附在 MoS₂/MXene(TiO_x) 表面並捕獲導帶中的電子，同時與表面氧離子反應，進一步降低電子濃度，可以從公式(25、26)得到。

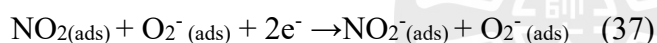
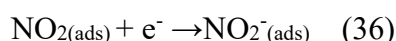


圖 4-34 為本實驗能系圖，因為在 MXene 中有較多的 O 官能基，功函數大於原本的 MXene，O 官能基越多功函數也越大，但並沒有大於 MoS₂ 的功函數，因此功函數低的 MXene 會流向高的 MoS₂ 如圖 2-14a，在空氣中 MXene 會流向 MoS₂，因此 MXene 與 MoS₂ 界面會產生電子累積層與電洞累積層。

當通入 NO₂ 時，MXene 與 MoS₂ 表面皆會被 NO₂ 帶走電子。MXene 電洞會因不平衡，因此往 MoS₂ 跑，達到平衡，因此 MXene 電洞累積層與 MoS₂ 電子空乏區寬度會縮短，因此電阻會下降，MoS₂ 的電阻會隨著通入 NO₂ 的濃度增加而降低，因此為 P-type，這與前面所提到的 MoS₂/MXene/TiO₂ [67] 與 MoS₂/MXene[57] 一樣，在 NO₂ 環境中電洞累積層與電子空乏區寬度會縮短，電阻下降

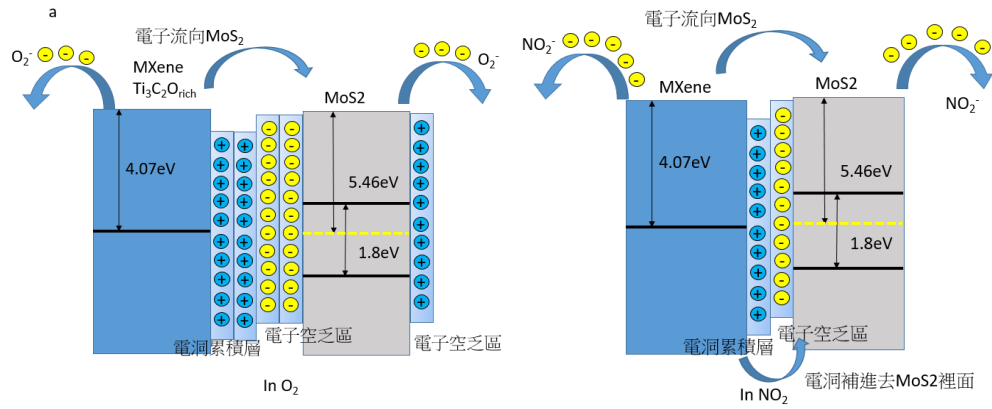


圖 4-33 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 感測器在 NO_2 分子吸附前後的能帶結構圖。



第5章 結論

5-1 結論

在本研究中，我們直接選用商業化的 MoS₂ 與 MXene 二維材料粉末為原料，調整不同 MXene 比例，通過高壓釜水熱氧化法在不同的加熱溫度下進行混合。經過製程參數的調整、材料分析與感測的結果，我們得出以下幾點結論：

- (1) 透過 SEM 對混合粉末的表面形貌觀察，我們清楚觀察到 MXene 的層狀結構，當 MoS₂ 與 MXene 混合時，發現 MoS₂ 是覆蓋在 MXene 的外表面上，透過 EDS 的元素分析可以得知，僅有少數的 MoS₂ 在混合過程中進入到 MXene 的層狀結構中，各自保有原來的二維結構，並且 MXene 在混合後，表面 O 元素增加許多。
- (2) 從 XPS 與 FTIR 的表面鍵結分析中，發現 MXene 中的 Ti 與表面官能團的鍵結，從原本 Ti-F、Ti-OH、Ti-O 多種分布的狀態，經水熱過程後逐漸轉變成以 Ti-O 鍵結為主，尤其當氧化溫度為 170°C 時，以 Ti-O 為主；尤其當氧化溫度為 200°C 時，以 TiO₂ 為主。在 XRD 與 SEM 的 EDS 觀察結果也可以得到。
- (3) 從等溫變壓吸收實驗及結果分析(BET)，將 MXene 加入到 MoS₂ 後，明顯改善材料整體材料的比表面積，比表面積從原來 MoS₂ 的 6.47 提升到 28.39，隨著水熱氧化溫度提高，比面積也跟著提高。而隨著加入 MXene 的比例增加，比表面積卻反而下降，這跟 MXene 的分層及材料中 MoS₂ 所佔比例有關。
- (4) 隨著 MXene 加入，整體複合材料的導電性也隨之增加，在 1V 電壓施加狀態下，純 MoS₂ 的電流為 10⁻⁶ 安培，當 MoS₂-MXene 比例為 1:5 時，電流甚至達到 10⁻⁴ 安培，提升了 100 倍，改善了純 MoS₂ 作為感測材料時電訊號偏低的缺點，提升元件的靈敏度，使其更適用於低濃度的感測應用。
- (5) 混入 MXene 後的感測材料(MM11)，可將 MoS₂ 最低感測 NO₂ 濃度，從 3 ppm 降至 0.05 ppm。
- (6) 混入 MoS₂ 後的感測材料(MM11)，在 10ppm NO₂ 濃度下，可將 MXene 最高響應值，從 2.4 提升至 8.4。
- (7) 將 MXene 與 MoS₂ 混合除了提高材料的靈敏度，同時在 0.05ppm，吸附與脫附時間分別降到 100s/132s。
- (8) 在氣體吸附實驗中，得知所選用 MoS₂ 比表面積要比 MXene 大，隨著混入 MXene 的比例增加，整體材料中 MoS₂ 的比例下降，比表面積也跟著下降，因此影響到感測能力，這表示 MoS₂ 才是主要吸收成分。
- (9) 透過多次循環感測實驗，證明該材料在室溫下具有良好的重複性和穩定性。

5-2 未來工作

本實驗在製程方面尚有許多未盡理想的地方，需要再持續進行研究，以達到最佳化效果。根據本研究的基礎下提出幾項可以再改進的方向：

- (1) 由於選用之商業化 MXene 材料中，使用 SEM/EDS 觀察分析時，仍可檢測到殘留的 Al 訊號，表示 MAX 在蝕刻過程尚未完全移除 Al，這可能影響到 MXene 對 NO₂ 氣體吸附的效果，可以再經過二次蝕刻處理後，再做成元件量測，元件特性將會大為改善。
- (2) 本實驗目前僅針對提高 MXene 的混合比例，後續可以將 MoS₂ 的比例提高，探討其添加比例對感測性能的變化。
- (3) 對於氧化溫度 150°C 與 200°C 的感測結果出現暫時無法解釋的情形，必須找出原因，重新量測。
- (4) 除 NO₂ 外，可進一步感測其他氣體，如 NH₃、CO、CO₂ 等，看是否有專一性
- (5) 提升溫度通常可以改善感測效能，在本實驗中並沒有討論到，有待未來進行。
- (6) 濕度普遍也會影響感測效能，在本實驗中並沒有討論到，有待未來進行。



參考文獻

- [1] <https://market.us/report/gas-sensor-market/>
- [2] Abhay V. Agrawal¹, Naveen Kumar¹, Mukesh Kumar¹, “Strategy and Future Prospects to Develop Room-Temperature-Recoverable NO₂ Gas Sensor Based on Two-Dimensional Molybdenum Disulfide” *Nano-Micro Lett*, v. 13, 38 (2021)
- [3] <https://www.sanlien.com.tw/>
- [4] Li-Yan Yang, Ting-Syun Ken, Wenjea J, Tseng, “Introduction of Solid-state Gas Sensor”, *Instruments Today*, v. 218, 108 (2009)
- [5] https://www.draeger.com/zh_tw/Home
- [6] https://www.draeger.com/zh_tw/Home
- [7] <https://www.sanlien.com.tw/>
- [8] Sankar Ganesh Ramaraj, Srijita Nundy, Pin Zhao, Durgadevi Elamaran, Asif Ali Tahir, Yasuhiro Hayakawa, Manoharan Muruganathan, Hiroshi Mizuta, and Sang-Woo Kim, “RF Sputtered Nb-Doped MoS₂ Thin Film for Effective Detection of NO₂ Gas Molecules: Theoretical and Experimental Studies”, *ACS Omega*, v.7, 10492 (2022)
- [9] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi et al., “Single-layer MoS₂ phototransistors”, *ACS Nano.*, v. 6, 74 (2012)
- [10] Angga Hermawan, Ni Luh Wulan Septiani, Ardiansyah Taufik, Brian Yulianto, Suyatman, Shu Yin, “Advanced Strategies to Improve Performances of Molybdenum-Based Gas Sensors”, *Nano-Micro Lett.*, v. 13, 207 (2021)
- [11] Sunil Kumar, Gang Meng, Prabhash Mishra, Nishant Tripathi, Alexander. Bannov, “A systematic review on 2D MoS₂ for nitrogen dioxide (NO₂) sensing at room temperature”, *Materials Today Communications*, v. 34, 105045 (2023)
- [12] Maurizio Donarelli and Luca Ottaviano, “2D Materials for Gas Sensing Applications: A Review on Graphene Oxide, MoS₂, WS₂ and Phosphorene”, *Sensors*, v. 18, 3638 (2018)
- [13] Sang Woo Lee, Ping Ping Tsai, Haydn Chen, “Comparison study of SnO₂ thin- and thick-film gas sensors”, *Sens. Actuators B*, v. 67, 1–2, 10 (2000)
- [14] Carrotta M.C., Cervi A., diNatale V., Gherardi S., Giberti A., Guidi V., Puzzovio D., Vendemiati B., Martinelli G., Sacerdoti M., et al., “ZnO gas sensors: A comparison between nanoparticles and nanoterapods—Based thick films”, *Sens. Actuators B*, v. 137, 164 (2009)
- [15] Giberti A., Carotta M.C., Malagu C., Aldao M.S., Ponce M.A., Parra R., “Permittivity measurements in nanostructured TiO₂ gas sensors”, *Phys. Status Solidi A*, v. 208, 118 (2011)

- [16] Mirzaei A., Hashemi B., Janghorban K., Electron, “Fe₂O₃ based nanomaterials as gas sensors”, *J. Mater. Sci. Mater.*, v. 27, 3109 (2016)
- [17] Urasinska-Wojcik B., Vincent T.A., Chowdhury M.A., Gardner J.W., “Ultrasensitive WO₃ gas sensors for NO₂ detection in air and low oxygen environment”, *Sens. Actuators B*, v. 239, 1051 (2017)
- [18] Volanti D.P., Felix A.A., Orlandi M.O., Whitfield G., Yang D.-J., Longo E., Tuller H.L., Varela J.A., “The role of hierarchical morphologies in the superior gas sensing performance of CuO-based chemiresistors”, *Adv. Funct. Mater.*, v. 23, 1759 (2013)
- [19] Yu Y., Xia Y., Zeng W., Liu R., “Synthesis of multiple networked NiO nanostructures for enhanced gas sensing performance”, *Mater. Lett.*, v. 206, 80 (2017)
- [20] Pokhrel S., Simion C.E., Quemener V., Barsan N., Weimar U., “Investigations of conduction mechanism in Cr₂O₃ gas sensing thick films by ac impedance spectroscopy and work function changes measurements”, *Sens. Actuators B*, v. 113, 78 (2008)
- [21] Yoon J.W., Kim H.J., Jeong H.M., Lee J.H., “Gas sensing characteristics of p-type Cr₂O₃ and Co₃O₄ nanofibers depending on inter-particle connectivity”, *Sens. Actuators B*, v. 202, 263 (2014)
- [22] Bai H., Shi G., “Gas sensors based on conducting polymers”, *Sensors*, v. 7, 267 (2007)
- [23] Dai J., Obeide O., Macadam N., Sun Q., Yu W., Li Y., Su B.-L., Hasan T., Huang X., Huang W., “Printed gas sensors”, *Chem. Rev.*, v. 49, 1756 (2020)
- [24] Wang Y. Yeow J.T.W., “A review of carbon nanotubes—Based gas sensors”, *J. Sens.*, v. 2009, 493904 (2009)
- [25] Mao S., Lu G., Chen J., “Nanocarbon-based gas sensors: Progress and challenges”, *J. Mater. Chem. A*, v. 2, 5573. (2014)
- [26] Majumdar S., Nag P., Devi P.S., “Enhanced performance of CNT/SnO₂ thick film gas sensors towards hydrogen”, *Mater. Chem. Phys.*, v. 147, 79 (2014)
- [27] Tang S., Chen W., Zhan H., Song Z., Li Y., Wang Y., “The functionalized single-walled carbon nanotube gas sensor with Pd nanoparticles for hydrogen detection in high-voltage transformers”, *Front. Chem.*, v. 8, 174 (2020)
- [28] Lee E., Vahid Mohammadi A., Yoon Y.S., Beidaghi M., Kim D.J., “Two dimensional vanadium carbide MXene for gas sensors with ultrahigh sensitivity toward non polar gases”, *ACS Sens.*, v. 4, 1603 (2019)
- [29] Lu G., Ocola L.E., Chen J., “Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors”, *Nanotechnology*, v. 20, 445502 (2009)
- [30] Liu Z., Lv H., Xie Y. Wang J., Fan J., Sun B., Jiang L., Zhang Y., Wang R., Shi

- K., “A 2D/2D/2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}@/\text{TiO}_2@/\text{MoS}_2$ Heterostructure as an Ultrafast and High Sensitivity NO_2 Gas Sensor at Room-Temperature”, *J. Mater. Chem.*, v. 10, 11980 (2022)
- [31] Michael Naguib, Vadym N. Mochalin, Michel W. Barsoum, and Yury Gogotsi., “25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials”, *Adv. Mater.*, v. 26, 992 (2014)
- [32] P.V. Hlophe, L.C. Mahlalela, L.N. Dlamini, “A composite of platelet-like orientated BiVO_4 fused with MIL-125(Ti): Synthesis and characterization”, *Sci Rep*, v.9, 13 (2019)
- [33] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, “Atomically thin MoS_2 : a new direct-gap semiconductor”, *Phys. Rev. Lett.*, v.105, 136805 (2010)
- [34] S.-Y. Cho, S.J. Kim, Y. Lee, J.-S. Kim, W.-B. Jung et al., “Highly enhanced gas adsorption properties in vertically aligned MoS_2 layers”, *ACS Nano.*, v. 9, 9314 (2015)
- [35] S. Zhang, J. Liu, K.H. Ruiz, R. Tu, M. Yang et al., “Morphological evolution of vertically standing molybdenum disulfide nanosheets by chemical vapor deposition”, *Materials.*, v. 11, 631 (2018)
- [36] D. Jariwala, V.K. Sangwan, D.J. Late, J.E. Johns, V.P. Dravid et al., “Band-like transport in high mobility unencapsulated single-layer MoS_2 transistors”, *Appl. Phys. Lett.*, v. 102, 173107 (2013)
- [37] D. Jariwala, V.K. Sangwan, D.J. Late, J.E. Johns, V.P. Dravid et al., “Band-like transport in high mobility unencapsulated single-layer MoS_2 transistors”, *Appl. Phys. Lett.*, v. 102, 173107 (2013)
- [38] K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro- Neto, “2D materials and van der Waals heterostructures”, *Science*, v. 353, 9439 (2016)
- [39] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis., “Single-layer MoS_2 transistors”, *Nat. Nano technol.*, v. 6, 147 (2011).
- [40] D.J. Late, Y.-K. Huang, B. Liu, J. Acharya, S.N. Shirodkar et al., “Sensing behavior of atomically thin-layered MoS_2 transistors”, *ACS Nano*. v. 7, 4879 (2013)
- [41] Q. Yue, Z. Shao, S. Chang, J. Li, “Adsorption of gas molecules on monolayer MoS_2 and effect of applied electric field”, *Nanoscale Res.*, v. 8, 425 (2013)
- [42] H. Long, A. Harley-Trochimczyk, T. Pham, Z. Tang, T. Shi et al., “High surface area MoS_2 / graphene hybrid aerogel for ultrasensitive NO_2 detection”, *Adv. Funct. Mater.*, v. 26, 5158 (2016)
- [43] A.J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, “Challenges for density functional theory”, *Chem. Rev.*, v. 112, 289 (2012)

- [44] Qixun Xia, Yulong Fan, Shiwen Li, Aiguo Zhou, Nanasaheb Shinde, Rajaram S. Mane., “MXene-based chemical gas sensors: Recent developments and challenges”, *Diamond & Related Materials.*, v. 131, 109557 (2023).
- [45] Siwei Liu, Mingyuan Wang, Guiwu Liu, Neng Wan, Chuanxin Ge, Shahid Hussain, Haining Meng, Mingsong Wang, Guanjun Qiao. “Enhanced NO₂ gas-sensing performance of 2D Ti₃C₂/TiO₂ nanocomposites by in-situ formation of Schottky barrier”, *Applied Surface Science.*, v. 567, 150747 (2021).
- [46] Riya Alice B. John, Karthikeyan Vijayan, Ni Luh Wulan Septiani, Andri Hardiansyah, A Ruban Kumar, Brian Yulianto and Angga Hermawan, “Gas-Sensing Mechanisms and Performances of MXenes and MXene-Based Heterostructures”, *Sensors.*, v. 23, 8674 (2023)
- [47] Linh Chi T. Cao, P.-S. Chen, Y.-H. Lin, Yuki Nagao, Sakoolkan Boonruang, Chao-An Jong, Shu-Han Hsu, “Ti₃C₂Tx/MoO₃ composite as an ultrasensitive and selective sensing material for a room-temperature nitrogen dioxide sensor”, *Applied Surface Science.*, v. 676 161025. (2024)
- [48] H. Jing, H. Yeo, B. Lyu, J. Ryou, S. Choi, J.H. Park, B.H. Lee, Y.H. Kim, S. Lee, “Modulation of the electronic properties of MXene (Ti₃C₂Tx) via surface-covalent functionalization with diazonium”, *ACS Nano.*, v. 15 (2021)
- [49] T. Schultz, N.C. Frey, K. Hantanasirisakul, S. Park, S.J. May, V.B. Shenoy, Y. Gogotsi, N. Koch, “Surface termination dependent work function and electronic properties of Ti₃C₂Tx MXene”, *Chem. Mater.*, v. 31 (2019)
- [50] D.B. Patil, V.L. Patil, S.S. Patil, T.D. Dongale, N.D. Desai, P.R. Patil, R.M. Mane, P. N. Bhosale, P.S. Patil, P.M. Kadam, K.V. Khot, “Facile synthesis of MoO₃ nanoplates based NO₂ gas sensor: ultra-selective and sensitive”, *Chem. Phys. Lett.*, v. 782 (2021)
- [51] W. Li, K. Xing, P. Liu, C. Chuang, Y.R. Lu, T.S. Chan, T. Tesfamichael, N. Motta, D. C. Qi, “Ultrasensitive NO₂ gas sensors based on layered α -MoO₃ nanoribbons”, *Adv. Mater. Technol.*, v. 7 (2022)
- [52] D. Kwak, M. Wang, K.J. Koski, L. Zhang, H. Sokol, R. Maric, Y. Lei, “Molybdenum trioxide (α -MoO₃) nanoribbons for ultrasensitive ammonia (NH₃) gas detection: integrated experimental and density functional theory simulation studies”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 11 (2019)
- [53] X. Liu, H. Zhang, Y. Song, T. Shen, J. Sun, “Facile Solvothermal synthesis of ZnO/ Ti₃C₂Tx MXene nanocomposites for NO₂ detection at low working temperature”, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, v. 367 (2022)
- [54] Haineng Bai a, Hui Guo a, Cheng Feng b, Jin Wang c, Bin Liu a, Zili Xie a, Fuqiang Guo b, Dunjun Chen a, Rong Zhang a, Youdou Zheng., “Light-activated ultrasensitive NO₂ gas sensor based on heterojunctions of CuO

- nanospheres/MoS₂ nanosheets at room temperature”, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, v. 368, 132131 (2022)
- [55] Y.S. Xu, J.Y. Xie, Y.F. Zhang, F.H. Tian, C. Yang, W. Zheng, X.H. Liu, J. Zhang, N. Pinna, “Edge-enriched WS₂ nanosheets on carbon nanofibers boosts NO₂ detection at room temperature” *J. Hazard. Mater.* v. 411, 125120 (2021)
- [56] P.J. Cao, Y.Z. Cai, D. Pawar, S.T. Navale, C.N. Rao, S. Han, W.Y. Xu, M. Fang, X. K. Liu, Y.X. Zeng, W.J. Liu, D.L. Zhu, Y.M. Lu, “Down to ppb level NO₂ detection by ZnO/rGO heterojunction based chemiresistive sensors” *Chem. Eng. J.* v. 401, 125491 (2020)
- [57] M. Ikram, L.J. Liu, Y. Liu, M. Ullah, L.F. Ma, S.H. Bakhtiar, H.Y. Wu, H.T. Yu, R. H. Wang, K.Y. Shi, “Controllable synthesis of MoS₂@MoO₂ nanonetworks for enhanced NO₂ room temperature sensing in air” *Nanoscale*, v. 11 8554. (2019)
- [58] Hao Yan, Lihua Chu, Ze Li, Changxu Sun, Yuxin Shi, Jing Ma., “2H-MoS₂/Ti₃C₂Tx MXene composites for enhanced NO₂ gas sensing properties at room temperature. *Sensors and Actuators Reports*” v. 4 100103 (2022)
- [59] D.J. Late, Y.-. K. Huang, B. Liu, J. Acharya, S.N. Shirodkar, J.L.A. Yan, et al., “Sensing behavior of atomically thin-layered MoS₂ transistors” *ACS Nano*. v. 7 4879 (2013)
- [60] <https://www.tsri.org.tw/tw/commonPage.jsp?kindId=E0020>
- [61] <https://www.tsri.org.tw/tw/commonPage.jsp?kindId=E0016>
- [62] <https://www.tsri.org.tw/tw/commonPage.jsp?kindId=E0015>
- [63] <https://www.tsri.org.tw/tw/commonPage.jsp?kindId=E0008>
- [64] <https://www.tsri.org.tw/tw/commonPage.jsp?kindId=E0009>
- [65] Abhay V. Agrawal, Naveen Kumar, Mukesh Kumar., “Strategy and Future Prospects to Develop Room-Temperature-Recoverable NO₂ Gas Sensor Based on Two-Dimensional Molybdenum Disulfide, *Nano-Micro Lett*” v. 13, 38 (2021)
- [66] Le V.T., Vasseghian Y., Doan V.D., Nguyen T.T.T.; Thi Vo T.-T., Do H.H., Vu K.B., Vu Q.H., Dai Lam T., Tran V.A., “Flexible and High-Sensitivity Sensor Based on Ti₃C₂-MoS₂ MXene Composite for the Detection of Toxic Gases” *Chemosphere*, v. 291, 133025 (2022).
- [67] Luo L. Shi M. Zhao S. Tan W. Lin X. Wang H., Jiang, F. “Hydrothermal Synthesis of MoS₂ with Controllable Morphologies and Its Adsorption Properties for Bisphenol” *A. J. Saudi Chem. Soc.*, v.23, 762 (2019).
- [68] Huaijie Cao, Ding-Bang Xiong. “Preparation of diamond/copper composites modified by Ti₃C₂Tx as interlayer with enhanced thermal conductivity” *Diamond & Related Materials*, v.118, 108504 (2021)
- [69] Yingying Jian, Danyao Qu, Lihao Guo, Yujin Zhu, Chen Su, Huanran Feng,

Guangjian Zhang, Jia Zhang, Weiwei Wu, Ming-Shui Yao. “The prior rules of designing Ti_3C_2Tx MXene-based gas sensors” *Sci. Eng.*, v.15 505 (2021).

- [70] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing., “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)” *Chem. aop* (2015)



Publications

Mu-Xuan Lee, M.-H. Lee, S. -H. Liao, P.-S. Chen, Y-H. Lin, Chao-An Jong, * “Study of Hybrid Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide and MXene Composite in NO₂ Sensing at Room Temperature” IEDMs, ID028, (2024)

En-lin Chen, **M. X. Lee**, C. A. Jong, M. H. Lee, P. S. Chen, * “RF-sputtered In₂O₃ Thin Films for Multi-levels Nonvolatile Photo memory Programmed by a 365 nm light source” MRSTIS, 0238, (2023)

En-lin Chen, **M. X. Lee**, C. A. Jong, M. H. Lee, P. S. Chen, * “Effects of post deposition annealing on the persistent photoconductivity of DC sputter In₂O₃ layers with different thickness” MRSTIS, 0352, (2023)

En-lin Chen, **M. X. Lee**, C. A. Jong, M. H. Lee, P. S. Chen, * “Metal electrodes induced optoelectronic artificial synapses in reactive sputtering In₂O₃ thin films” TACT, 0373, (2023)

En-lin Chen, **M. X. Lee**, C. A. Jong, M. H. Lee, P. S. Chen* “Enhanced nonvolatile positive optoelectronic memory with In₂O₃ films through post-deposition annealing” IEDMs, 1209, (2023)

