

综论

MXene 在火灾预警传感器中的应用研究进展

金旭¹, 汪滨^{1,2,3*}, 丁姗姗¹, 马佳瑜¹, 赵婉伶¹, 张秀芹^{1,2,3}

(1. 北京服装学院 材料设计与工程学院, 北京 100029; 2. 北京服装学院 服装材料研究开发与评价北京市重点实验室, 北京 100029; 3. 北京服装学院 北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要: 火灾预警系统的核心之一是新型传感材料。MXene 及其衍生物具有较高的导电率和超大的比表面积、独特的温敏性及气敏性, 可实现对早期火灾的快速可靠预警, 因此, 在火灾预警传感器领域具有广泛的应用前景。该文首先回顾了温敏型 MXene 基火灾预警器的预警机制及其纸类与涂层类器件在火灾预警领域的发展现状; 随后, 介绍了气敏型 MXene 基火灾预警器的预警机制及国内外近年来 MXene 及其衍生物在 NH₃、NO₂、CO 等气体检测的研究进展。重点总结了 MXene 在火灾预警领域高性能化、多功能化的发展趋势, 并对 MXene 基火灾预警器后续发展趋势进行了展望。最后, 指出未来 MXene 基火灾预警器应通过开发新型 MXene 基敏感材料以进一步缩短其响应触发时间、提高火灾预警的快速性与准确性, 并考虑赋予器件自修复性、电磁屏蔽性、疏水性等多功能性, 同时将其与物联网联动实现智能消防, 使其更适合复杂环境和实际工程应用。

关键词: MXene; 二维材料; 火灾预警; 传感器; 阻燃性能

中图分类号: TB34; TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 10-2016-12

Application and research progress of MXene in early fire warning sensors

JIN Xu¹, WANG Bin^{1,2,3*}, DING Shanshan¹, MA Jiayu¹, ZHAO Wanling¹, ZHANG Xiuqin^{1,2,3}

(1. School of Materials Design & Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R & D and Assessment, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China; 3. Beijing Engineering Research Center of Textile Nano Fiber, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The core of fire warning system is new sensing materials. MXene and its derivatives, with high electronic conductivity, large specific surface area, and unique temperature and gas sensitivity, could realize fast and reliable early fire warning, which leads to their great application potential in early fire warning sensors. Herein, the early warning mechanism of temperature-sensitive MXene-based fire alarms and the status quo of paper type and coating layer type sensors were firstly reviewed, followed by summarization on the early warning mechanism of gas-sensitive MXene-based fire alarms and the development status of MXene and its derivatives in NH₃, NO₂, CO, and other gas detections with emphasis on the research progress of MXene-based fire warning sensors in high-performance and multifunctional fire warning system. Meanwhile, the future development trend of MXene-based fire warning sensors was also discussed, which pointed out that the future MXene-based fire warning sensors should be optimized through new MXene-based sensitive material development to reduce their response time, improve the rapidity and accuracy, and explore device self-healing, electromagnetic shielding, hydrophobic and other multifunctional features, and through linkage with the internet of things to achieve intelligent fire warning and further make them more suitable to be used in complex environment and practical engineering field in the future.

Key words: MXene; two-dimensional materials; fire early warning; sensor; flame retardancy

近年来, 由于高层建筑的增加和聚合物材料的广泛使用, 火灾隐患变得越来越突出。火灾通常会

收稿日期: 2022-04-04; 定用日期: 2022-06-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220312

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52103069, 52173027); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (2022100120003X); 北京学者计划项目 (RCQJ20303); 北京市教育委员会科技计划项目 (KM201910012010); 北京市教委-市自然科学基金委联合资助项目 (22JB0025)

作者简介: 金旭 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: jinxu6239@163.com. 联系人: 汪滨 (1987—), 男, 副教授, E-mail: 20150010@bift.edu.cn.

产生大量的热量和烟雾,这是造成人员伤亡的主要原因。受困人员暴露在 CO 质量浓度高于 11700 mg/m³ 或 O₂ 体积分数低于 6% 的环境中几分钟便可能死亡^[1]。目前,常用火灾预警器主要包括温度、烟雾及红外传感器^[2]。主流的商业火灾预警系统主要是基于传感器检测火灾现场温度、湿度、光照强度和物体燃烧后的烟气数据变化,从而对现场进行监控。但由于火灾传感器往往与建筑材料分离、距离起火点有一定距离,导致火灾警报器响应时间往往大于 100 s^[3],无法为及时扑救和人员疏散提供最佳时间,造成了极大的经济损失和不必要的人员伤亡。

鉴于上述问题,火灾预警系统必须缩短预警时间,同时需要具备超高的检测灵敏度,以求实现超早期火灾探测预警。近年来,人工智能、传感器和物联网等高科技领域的快速发展吸引了人们对智能材料研究的关注,为开发新型、超灵敏的火灾预警传感器提供了新思路。通过引入特殊的功能分子或基团,材料可以智能地响应外界刺激,如应力、湿度、温度、光强和 pH 等。将智能材料引入传统材料领域,赋予材料各种智能传感功能,使其主动对温度、烟气等火灾参量进行精准监测,这大大提高了建筑物的安全性,对保障人们的生命和财产安全具有重要的研究意义。

相较于普通的零维、一维纳米材料,二维纳米材料作为火灾预警传感材料具有显著的优越性,引起了众多研究者的关注。现有的二维火灾预警传感材料中,石墨烯基材料因其热敏性及优异的气体吸附能力成为主流^[4-5]。然而,应用石墨烯提高聚合物复合材料的火安全性并不适合所有场合^[6]。例如,石墨烯具有高导电率,与需要低导电率的电子封装材料是矛盾的^[7]。此外,石墨烯的主要作用是基于其片层结构抑制热解产物的传递^[8],但不能有效地催化 CO 转化成 CO₂^[9]。除石墨烯外,其他二维材料也具有优异的气体吸附能力和温敏、气敏响应性,因此,越来越多的研究人员开始将注意力转移到其他能综合提升火灾预警传感性能的二维纳米材料,如六方氮化硼(h-BN)、二硫化钼(MoS₂)、金属有机框架材料(MOFs)、碳氮化物(CN)、过渡金属碳/氮化物(MXene)和黑色磷(BP)等^[10]。

其中, MXene 是近年来兴起的一种类石墨烯的二维层状材料^[11]。它是在 2011 年由 Drexel 大学的研究者们首次发现的,自此在功能材料领域引起了广泛的关注^[12-13]。MXene 材料的化学通式为 M_{n+1}X_nT_x (n=1, 2 或 3), 其中 M 代表过渡金属元素, X 代表碳、氮或者碳氮, T_x 代表表面端基(—O、—OH、—Cl 或 —F 等)^[14]。由于 MXene 具有特殊的化学结构、独特的电子性质、丰富的表面官能团

以及优异的机械性能,在传感器^[15]、光电催化^[16]、能量转换与存储^[17]等方面有很大的应用潜能。目前,已经证实 MXene 纳米片能够抑制聚苯乙烯、热塑性聚氨酯、聚醋酸乙烯酯等多种聚合物基材的热量传递、烟气和 CO 的释放^[9,18]。并且, MXene 材料具有较高的导电率和超大的比表面积,以及优良的温度和气体敏感性,可以由此设计出多种温敏型及气敏型 MXene 基火灾预警传感器^[19-21],在火灾预警系统领域有广泛的应用前景。本文综述并讨论近年来基于 MXene 构建的温敏型和气敏型传感器及其火灾预警作用机制(图 1),并对其在现实生活中的广泛应用和未来发展趋势进行了分析。



图 1 MXene 火灾预警器分类
Fig. 1 Mxene fire alarm classification

1 MXene 温敏型火灾传感器

1.1 预警机制

为了提高预警信号的实时性,最近研究人员提出了电阻式温度传感器。当发生火灾时,电绝缘传感器会受热转变为导电状态(图 2),从而激活与传感器相连的预警器^[22]。例如,CHEN 等^[23]设计了一种包含氧化石墨烯(GO)纸和植酸(PA)的火灾传感器,该传感器显示出快速的火灾预警响应(~0.5 s),并可在燃烧过程中提供持续的预警信号(~283.0 s)。然而,大多数已报道的温敏型传感器只能在暴露于明火或相对较高的温度(~150 °C)下才会工作^[24],在预燃阶段无法及时发出警报,这是十分致命的。此外,火灾预警系统中的绝缘层在燃烧过程中会被烧穿,释放更多焦耳热,可能引发短路和严重电气火灾事故。

MXene 具有高电导率和优良的导热性,所以其在温度传感器领域具有巨大的潜力^[15]。利用 MXene 的导电性和导热性,将其与一些温敏材料相结合,可以得到灵敏度更高的温度传感器。WEI 等^[25]将 MXene 纳米片引入单宁酸修饰的纤维素纳米纤维/聚丙烯酰胺凝胶网络中制备复合水凝胶,将其用作

温度传感器。其在宽温度范围 ($-36\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) 内表现了出色的柔韧性和导电性, 并且在大于 7 d 的室外环境中显示出长期的稳定性, 因此, 具有用作火灾预警传感器的潜力。除去其高导电性和高导热性, MXene 还具有独特的二维片层结构, 可作为聚合物阻燃的物理屏障; 此外, 研究还表明在燃烧过程中在 MXene 表面形成的致密 TiO_2 纳米颗粒层对烟雾和有毒气体具有催化衰减和屏障作用^[26-27], 因此, 可采用 MXene 材料来制备超灵敏温敏型火灾预警传感器。

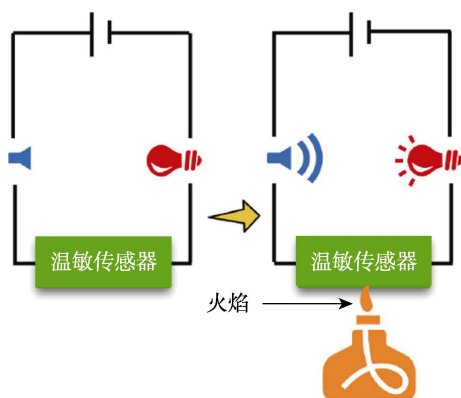


图 2 温敏传感器预警机制^[22]

Fig. 2 Early warning mechanism of temperature sensitive sensor^[22]

1.2 温敏型传感材料

目前, 基于 MXene 材料设计的温敏型火灾预警传感器可分为纸类和涂层类。相比较而言, MXene 阻燃预警纸的制备方法多样快速、且更易重复使用, 更适用于电子微型器件领域^[28]。而 MXene 阻燃预警涂层既不影响材料本身的特性又能额外赋予材料火灾预警的功能, 更适合于与现有材料结合和工业化应用。

1.2.1 MXene 阻燃预警纸

MXene 阻燃预警纸的触发主要是通过 MXene 纳米片的受热氧化, 阻燃预警纸的电阻值在极短的时间内产生剧烈变化, 从而触发火灾预警信号。目前, 研究者们对 MXene 阻燃预警纸的制备开发已经进行了广泛的研究应用。

ZHANG 等^[29]通过静电纺丝和真空抽滤辅助技术, 以简便、经济和大规模生产的方式制备了一种新的形状记忆热塑性聚氨酯 (SMPU) /MXene 纸作为火灾预警传感器 (如图 3a 所示), 先用静电纺丝技术得到 SMPU 纯膜, 再将 HCl/LiF 体系刻蚀剥离得到的 MXene 水溶液通过真空抽滤的方法负载到纳米纤维膜中得到 SMPU/MXene 纸。当环境温度高于 SMPU 的转变温度时, SMPU/MXene 纸能够提供稳定的检测信号和理想的火灾预警响应, 且放热峰值 (PHRR) 和总热释放量 (THR) 与纯聚合物相比分别降低了 66.0% 和 49.8%。这项工作为设计早期

火灾预警传感器和消防应用提供了一个新的视角。

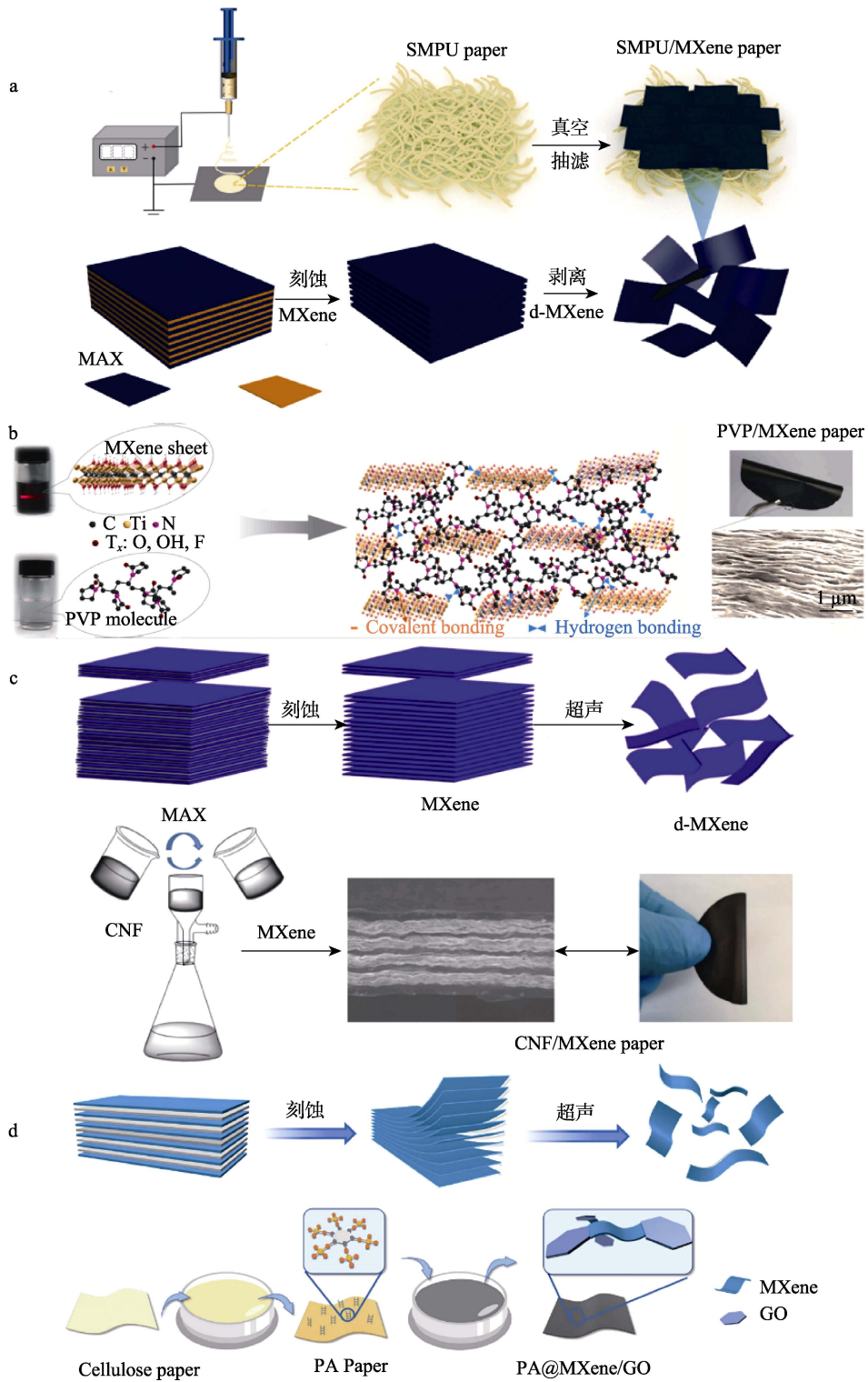
MAO 等^[30]报道了一种简单、绿色的策略来制备聚乙烯吡咯烷酮修饰的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纸 (如图 3b 所示), 将 MXene 水溶液与 PVP 溶液混合后, 两者形成的稳定网络结构得益于其间的共价键和氢键。所制备的阻燃 MXene 纸具有超快的火灾预警响应 ($\sim 1.8\text{ s}$) 和恢复时间 ($\sim 1.0\text{ s}$), 以及 100 个周期的循环预警能力。分析表明, 在火焰侵袭时, 聚合物分子的热裂解促进了 MXene 纳米片的氧化, 形成了紧密的鱼鳞状 C/N 掺杂 TiO_2 网络, 产生从绝缘态到导电态的剧烈电阻转变, 从而触发了火灾预警信号。更有趣的是, 即使在户外暴露 1 年后该预警纸仍能提供火灾警报响应, 其为可重复使用的、耐候性好的火灾预警设备提供了新的概念和策略。

此外, JIAO 等^[31]通过真空抽滤辅助交替自组合法制备了超坚固的多层层压 MXene 纸 (如图 3c 所示), 将纤维素纳米纤维 (CNF) 和 MXene 水溶液交替真空抽滤至纤维素微孔滤膜 ($0.22\mu\text{m}$) 上, 该复合纸由 5 层 CNF 层和 4 层 MXene 层组成, 再用丙酮溶解纤维素微孔滤膜, 得到多层层压 CNF/MXene 纸。独特的仿贻贝结构赋予该纸出色的拉伸强度 (114.4 MPa)、断裂伸长率 (2.8%) 和杨氏模量 (4.1 GPa)。并且该纸的峰值放热率相较于纯 CNF 降低了 77.8%, 表明该纸具有极好的阻燃性。LI 等^[32]利用 GO、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 以及 PA 修饰的阻燃纤维素纸, 设计了一种智能火灾预警器 (如图 3d 所示), 先将纯纤维素纸浸入 PA 溶液中, 室温干燥, 得到植酸修饰的纤维素纸, 再将其浸入均匀的 GO 和 MXene 的混合溶液中, 最终得到 PA@MXene/GO 纸, 与纯纤维素纸相比其 PHRR 值下降了 46.7%, 且其设计的阻燃火灾预警器十分灵敏, 触发时间仅为 2 s。

虽然 MXene 具有优异的机械性能及较大的层状结构, 均有利于构筑多级有序结构的纸状材料, 赋予其超高的温度敏感特性。但是阻燃性仍有待进一步提高, 后续可以考虑利用高效阻燃剂与 MXene 来协效阻燃, 最终得到具有超快响应时间、超高阻燃性、循环性好且安全稳定的 MXene 阻燃预警纸材料。

1.2.2 MXene 阻燃预警涂层

涂层的使用是聚合物材料提高其火安全性的最有效方法之一^[33]。然而, 涂层在焦炭形成过程中大量释放热量和烟雾, 往往在火灾中显示出“负面影晌”。开发能够降低其“负效应”并同时增强耐火炭层的阻隔效应的纳米复合涂料是特别理想的策略。由于涂层在可燃基材之前接触到火焰, 在接触火焰后 (可燃材料燃烧前), 电阻信号会发生明显的变化 (如图 4 所示), 从而降低火灾预警时间, 提高火灾预警效率^[34]。



a—SMPU/MXene 纸^[29]; b—PVP/MXene 纸^[30]; c—CNF/MXene 纸^[31]; d—PA@MXene/GO 纸^[32]; 其中, d-MXene 代表单层 MXene; MAX 为 MXene 的原相

图 3 MXene 基阻燃预警纸的制备流程示意图

Fig. 3 Preparation flow chart of MXene-based flame retardant early warning paper

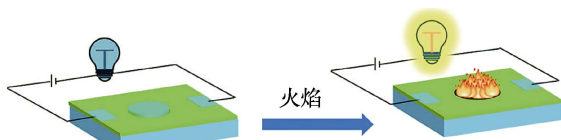


图 4 阻燃预警涂层机制^[34]

Fig. 4 Early warning mechanism of flame retardant coating^[34]

CHENG 等^[35]提出了一种制备具有高光热转换效率和良好润湿性的 $Ti_3C_2T_x$ 离子液体油墨的简便方法, 用其制备的温度传感器在 0.45 W 的近红外激光照射下, 具有从室温到 250 °C 的传感范围。该墨水成本低、制备简单、性能优良, 在热检测领域具

有广阔的应用前景。LAN 等^[36]提出一种具有交替结构的 MXene/聚合物涂层织物,用于电子屏蔽和火安全防护。其 THR 为 8.4 kJ/g,远低于原始织物,该混合涂层作为出色防火屏障,可以在发生意外火灾时保护人类及电子设备。

HUANG 等^[37]开发了一种膨胀型 MXene 基阻燃纳米复合涂料,然后将其喷涂在硬质聚氨酯 (RPU) 泡沫上,随后将其暴露在紫外线下固化,其制备过程示意图见图 5。该泡沫表现出快速的自熄性,并且发热量和烟气量显著减少。涂层在燃烧过程中快速生成的焦炭与 MXene 网络相结合,可以用作物理屏蔽,有效地延迟热量和挥发性产物的释放,保护基材免于进一步燃烧。由此可见,这种 MXene 基阻燃涂层可以很好地用于实际火灾场景中。

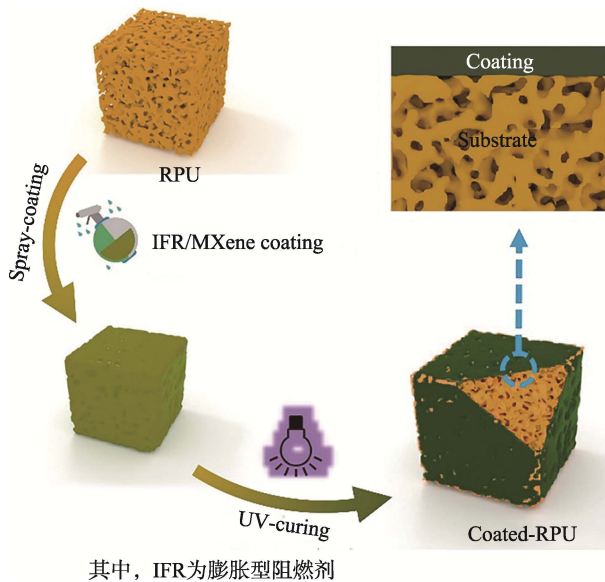


图 5 MXene 基复合材料涂层涂覆 RPU 泡沫示意图^[37]
Fig. 5 Schematic diagram of coating RPU foam with MXene-based composite material^[37]

ZENG 等^[38]在可燃材料表面通过层层自组合法制备了一种多功能防火纳米涂层。由于 MXene 出色的导电性和独特的热电特性,该纳米涂层具有精确的温度传感能力。当被烧毁时,其能够在不到 4 s 内触发火警系统。且由于材料体系中层状蒙脱土 (MMT) 和 MXene 的存在,两者共同的阻隔和催化成炭作用使得该涂层表现出优异的阻燃性,极限氧指数达 40.0%,垂直燃烧测试达到 UL94 V-0 等级。此外,该涂层还表现出灵敏的压阻传感能力,使其可以应用于消防员运动检测。该工作为多功能智能防火涂层的制造和应用提供了新的方案。

随着 MXene 阻燃预警涂层在作用机理、结构设计、涂覆工艺等方面取得较大进展,在可燃基材表面涂覆 MXene 火灾预警传感涂料,既不影响材料本身的特性又能赋予材料火灾预警功能,适合于大批量工业

应用,是火灾预警传感领域未来的重点发展方向之一。

2 MXene 气敏型火灾传感器

2.1 预警机制

火灾产生的烟气是造成人员伤亡的主要原因。而且,因可燃材料的化学成分和燃烧条件不同,其烟气成分和释放量也不同。由于某些特征气体在火灾的早期阶段比烟雾和升温更早出现,监测火灾特征气体可以显著提高早期火灾警报的灵敏度和有效性。

研究表明, MXene 独特的表面活性缺陷位非常适合吸附各种气体分子,气体吸附/脱附过程会影响 MXene 的整体电导率。并且 MXene 具有较大的比表面积,其表面官能团的数量和种类对气体的选择性和灵敏度也有一定的影响。通过调节表面缺陷位点和官能团的数量及种类可以增强 MXene 的吸附选择性和气敏性,使 MXene 成为优良的气体敏感材料^[20]。表 1 展示了基于 MXene 材料制备的不同气体传感器的应用数据。可以看出,气体传感器对火灾不同阶段的特征性气体及危险爆炸可燃气体都有很好的传感响应特性,在火灾预警传感器领域展现出巨大的潜力。

表 1 基于 MXene 材料的气体传感器
Table 1 Gas sensors based on MXenes

传感材料	响应气体	灵敏度/%	检测限	亮点	参考文献
MXene/rGO	NH ₃	6.77	5.0×10 ⁻⁵	高稳定性 (2000 次循环), 室温 宽响应范围	[39]
Ti ₃ C ₂ T _x MXene	NH ₃	6.13	5.0×10 ⁻⁴	(1×10 ⁻⁵ ~7×10 ⁻⁴), 室温	[40]
Ti ₃ C ₂ /TiO ₂	NO ₂	16.02	5.0×10 ⁻⁶	肖基特势垒的调控	[41]
MXene/SnS ₂	NO ₂	115.00	1.0×10 ⁻³	高稳定性 (30 d), 室温	[42]
Ti ₃ C ₂ T _x MXene	CO	4.26	1.0×10 ⁻⁴	厚度影响分析, 室温	[43]
MXene/Co ₃ O ₄	HCHO	9.20	1.0×10 ⁻⁵	湿度增强, 室温	[44]
MXene/聚苯胺	C ₂ H ₅ OH	27.40	1.5×10 ⁻⁴	超快响应速率 (0.4 s), 室温	[45]
Ti ₂ CT _x MXene	CH ₄	68.00	1.0×10 ⁻³	光催化增强, 室温	[46]
MXene@Pd	H ₂	23.00	4.0×10 ⁻²	原位检测, 室温	[47]
MXene@Ag	H ₂ S	8.07	1.0×10 ⁻⁶	电化学激发增强, 室温	[48]
α-Fe ₂ O ₃ /MXene	丙酮	16.60	5.0×10 ⁻⁶	高选择性, 室温	[49]
Mo ₂ CT _x MXene	甲苯	2.81	1.4×10 ⁻⁴	高选择性, 室温	[50]

注: 检测限均为体积分数。

2.2 气敏型传感器

2.2.1 MXene 传感器检测 NH₃

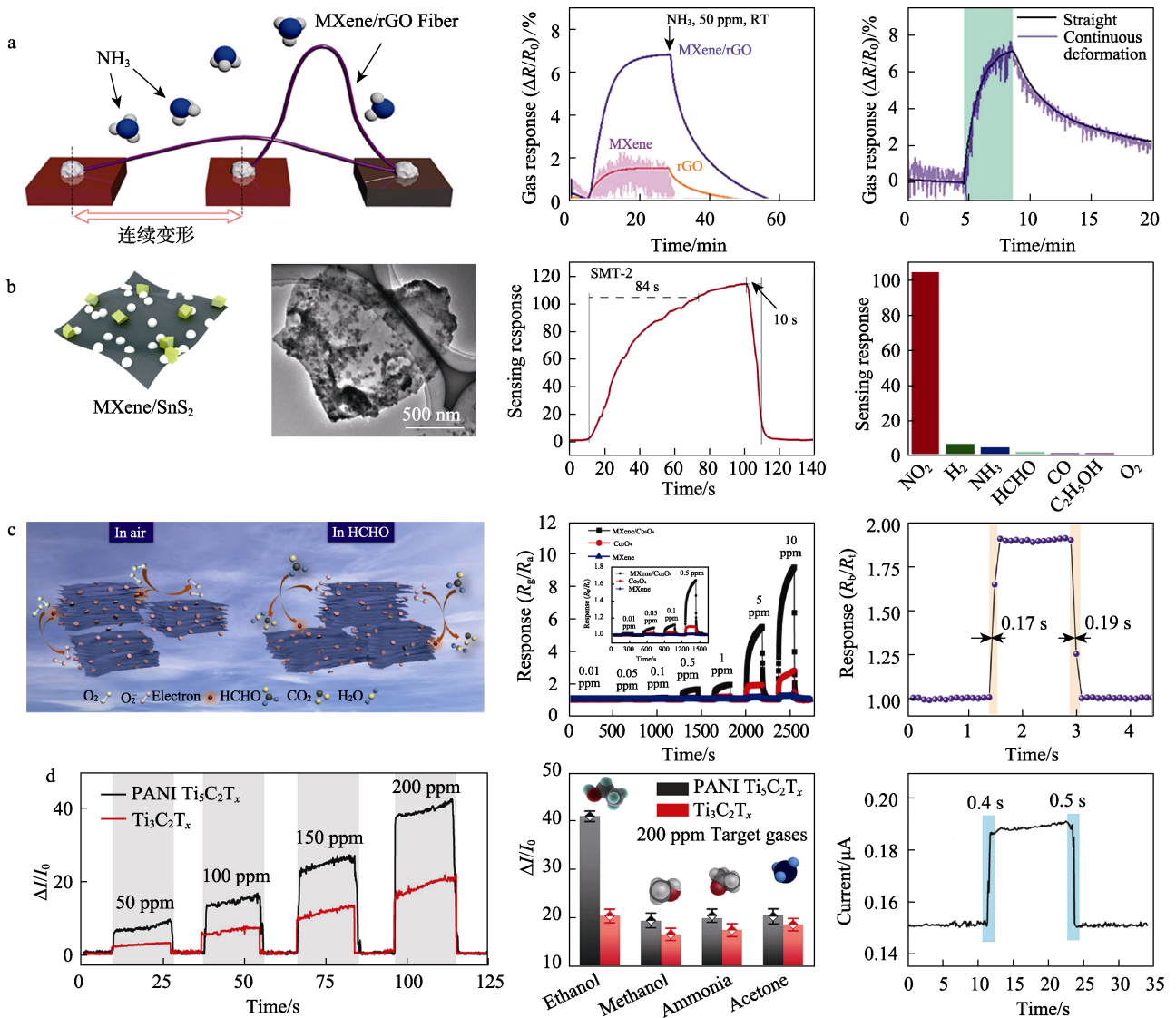
一些含氮危化品燃烧会产生 NH₃ 等有毒有害气体

体,即使在低浓度下也会迅速伤害人体皮肤和眼睛,但由于嗅觉疲劳,在低浓度下往往难以察觉^[51]。LEE 等^[39]用湿法纺丝工艺制备了一种 $Ti_3C_2T_x$ MXene/石墨烯复合纤维,具有出色的 NH_3 灵敏度 (6.77%) 和机械稳定性,即使在经过 2000 次循环弯曲后,其电阻波动也仅为 $\pm 0.2\%$,并且能够在形变过程中实时进行气体传感 (图 6a)。WU 等^[40]通过溶液浇铸法将 $Ti_3C_2T_x$ MXene 纳米片复合在聚酰亚胺薄膜上,制作出能在室温下检测 NH_3 、乙醇、甲醇、丙酮等挥发性有机化合物 (VOCs) 的柔性气体传感器,当 NH_3 在 $Ti_3C_2T_x$ MXene 表面发生吸附/脱附时就会即刻引起电信号发生变化。

2.2.2 MXene 传感器检测 NO_2

在火灾初期, NO_2 也是一种典型气体^[41],吸入后会导致胸闷和呼吸窘迫等,严重时将危及生命。

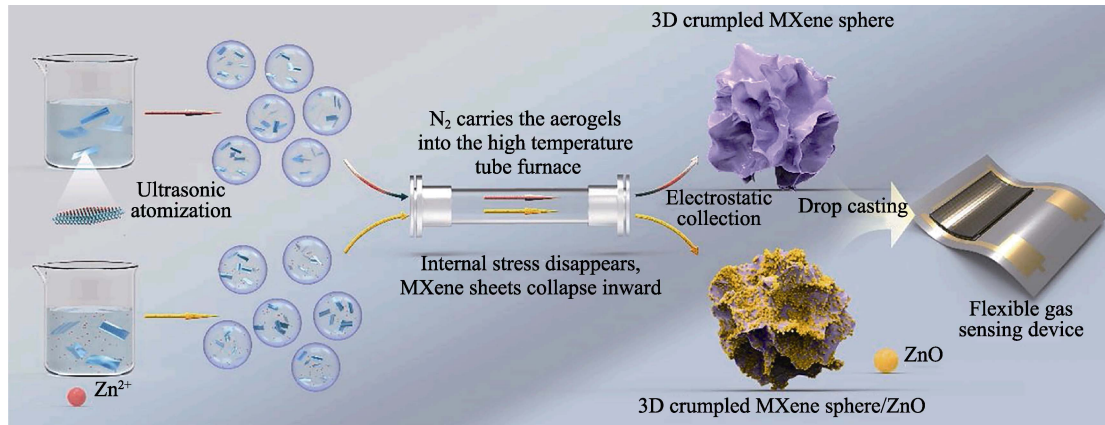
YANG 等^[52]通过超声喷雾热解技术制备了一种基于三维褶皱 MXene 球的柔性 NO_2 传感器 (图 7),其先用超声喷雾热解技术制备了 MXene/ZnO 粉末,再将其分散在去离子水中,将溶液滴到带有交错金电极的聚酰亚胺 (PI) 柔性薄膜上,在真空烘箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,得到柔性气敏传感器。室温下,其对 NO_2 的灵敏度从纯 MXene 的 27.27% 提高到 41.93%,恢复特性从约 30% 大幅提高到近 100%,同时增强了对 NO_2 的选择性。CHEN 等^[42]利用纳米杂化的 SnS_2 和 MXene 复合材料实现了超快的 NO_2 气体吸收和检测。室温下, MXene/ SnS_2 传感器对体积分数为 1.0×10^{-3} 的 NO_2 气体表现出超高的选择性和较快的响应速度,并可在 10 s 内超快恢复 (图 6b)。可见,基于 MXene 的纳米杂化材料为灵敏和快速的室温气体传感提供了一种很有前途的方案。



a—氨气^[39]; b—二氧化氮^[42]; c—甲醛^[44]; d—乙醇^[45]; ppm 代表 10^{-6} ; SMT-2 代表 MXene/ SnS_2 , 其中制备时 MXene 用量为 2 mL

图 6 MXene 基柔性气敏器件对于不同气体的响应性

Fig. 6 Responsiveness of MXene-based flexible gas sensors to different gases

图 7 三维褶皱 MXene/ZnO 柔性气敏传感器的制备示意图^[52]Fig. 7 Schematic illustration of the preparation of 3D crumpled MXene sphere/ZnO and flexible gas sensing device^[52]

2.2.3 MXene 传感器检测 CO

CO 是火灾中最常见的毒性气体,极易与血红蛋白结合形成碳氧血红蛋白,使其丧失携氧的能力和作用,导致人体组织窒息、甚至死亡。因此,有必要采用高效传感材料检测火灾中产生的 CO,并在气体扩散之前进行预警。并且 GB 15322—2019《可燃气体探测器》中规定,探测 CO 的探测器,其报警设定值应在体积分数 $1.5 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ 范围。

JIAN 等^[43]基于 MXene 设计了一种 CO 及 NH₃ 气体传感器,其在 CO 气体体积分数 1.0×10^{-4} 时灵敏度可达 4.26%。而且其灵敏度随着 MXene 传感层厚度的减少而升高。当 MXene 层厚度为 15 nm 时,其灵敏度仅为 0.35%,而当厚度薄至 2.5 nm 时,其对 NH₃ 的灵敏度可达 9.40%,表现出优异的气体响应性。

2.2.4 MXene 传感器检测其他气体

NH₃、NO₂、CO 等是火灾中常见的特征气体,监测这些气体可以实现火灾超早期预警,预示着 MXene 气敏传感器在火灾预警领域亦拥有广阔的应用前景。但不限于以上几种传统火灾特征气体, MXene 气敏传感器同样可以有效检测如甲醛^[44,53]、乙醇^[45]等挥发性有机物,并且在火灾初期时,聚合物基体燃烧后也会释放爆炸性气体(如甲烷^[54-55]、氢气^[56]等)。对于这些挥发性气体和爆炸性气体的快速检测,有利于缩短火灾预警触发时间,将大幅降低火灾造成的人员和财产损失。且 GB 15322—2019《可燃气体探测器》中规定,新型探测器的报警检测下限不应低于 1% (体积分数),这更加促进新型火灾预警器向精确检测低浓度气体的方向发展。

ZHANG 等^[44]制备了一种由压电纳米发电机驱动的、在室温下工作的 MXene/Co₃O₄ 复合传感器。随着甲醛体积分数从 1.0×10^{-8} 增加到 1.0×10^{-5} ,其对甲醛显示出良好的响应特性和极快的响应速度(图 6c)。气体传感机制归因于 MXene 与 Co₃O₄ 之间的协同界面相互作用。ZHAO 等^[45]通过合成高活性聚

苯胺(PANI)/MXene 纳米复合材料,制备出室温下即可对乙醇气体具有高选择性的柔性传感器。该器件实现了超快响应速度(0.4 s,乙醇体积分数 1.50×10^{-4}),这是所有已知的室温乙醇气体传感器中响应速度最快的器件之一(图 6d)。ZHU 等^[56]通过基于胶体溶液的真空过滤工艺制备了一种 MXene@Pd 薄膜传感器,该传感器在室温下,无论是在平坦或弯曲状态下,都显示出良好的 H₂ 响应性。当 H₂ 体积分数为 4.0×10^{-2} 时,其响应时间仅为 32 s,灵敏度达到 23.0%。

目前, MXene 已被证明可在室温,甚至低温下,都具有良好的气体响应性,这将有效解决传统金属氧化物气体敏感材料受限于工作温度较高的问题,因此, MXene 对于构建室温下高灵敏度、高选择性的气体传感器具有很大的潜力。虽然 MXene 作为气体敏感材料,其本身具有稳定的气体响应性以及气体选择性,但灵敏度较低仍是其不足之处,未来仍需对 MXene 进行深入处理,如对其进行掺杂、化学改性、表面官能团修饰或缺陷修饰等,以期获得具有更优良特性的 MXene 基气体敏感材料和器件,这对于将其应用于火灾预警领域中具有重要意义。

3 MXene 火灾预警器的发展趋势

以 MXene 为代表的新型二维纳米材料可以灵敏地感知外界火灾参数的变化,在火灾预警器领域具有突出的应用潜力。目前,研究人员针对 MXene 基火灾预警器,考虑赋予器件自修复性、电磁屏蔽性、疏水性等多功能性,同时将其与物联网联动实现智能消防,使其更适合复杂环境和实际工程应用。表 2 列出部分已开发出的多种功能化和智能化的火灾预警器。从表中可见,目前新型器件的触发时间都在 5 s 以内,远远低于传统的火灾预警器(~100 s),且其在智能可穿戴、电子屏蔽和航空航天等领域展现出强大的实际应用潜力。

表 2 现有几种基于 MXene 材料的预警器件
Table 2 Several MXene-based fire early warning devices

材料体系	触发时间/s	火安全	潜在应用领域	发表年份	参考文献
MXene/CCS@CF	~3.8	LOI (45.5%), PHRR (74.4 W/g)	可穿戴电子纺织品和火灾预警器	2021	[57]
SMPU/MXene	~4.0	HRR (~140 W/g), THR (~24 kJ/g)	过电保护和火灾预警器	2021	[29]
MXene/PEI	—	PHRR (138.3 W/g), THR (8.4 kJ/g)	电磁干扰屏蔽和防火保护	2021	[36]
PLCNF/gelatin/MXene	~1	LOI (32.0%), PHRR (30.1 W/g)	电磁屏蔽和火灾预警器	2021	[58]
PVP/MXene	~1.8	—	用于消防安全和预防的火灾循环报警传感器	2022	[30]
PA/MXene/GO	~2.0	PHRR (97.5 W/g)	火灾早期探测预警中的无线信号转换	2022	[32]
PI@MXene	~5.0	HRR (~25 W/g), 1 s 内自熄	智能机器人、航空航天和火灾预警器	2022	[59]
MXene/cellulose	~4.0	—	消防员运动检测和火灾预警器	2022	[38]

注: CCS@CF 为羧甲基壳聚糖@棉织物; LOI 为极限氧指数; PHRR 为热释放峰值; HRR 为热释放速率; THR 为总热释放量; SMPU 为形状记忆聚氨酯; PEI 为聚乙烯亚胺; PLCNF 为磷酸化木质纤维素纳米纤维。

3.1 MXene 火灾预警器的多功能化

3.1.1 火安全与可穿戴

随着智能服装的快速发展, 柔性可穿戴器件的需求量剧增^[20]。然而, 开发具有火安全性能的柔性可穿戴器件仍是一个巨大的挑战。

WANG 等^[57]通过在棉织物上涂覆 MXene 纳米片和羧甲基壳聚糖 (CCS), 开发了一种具有温度感应、压力响应、阻燃和焦耳加热功能的新型防火棉织物 (MXene/CCS@CF)。其不但具有精确的温度传感性能, 而且能在不到 10 s 内反复触发火灾预警系统。更重要的是, 由于 MXene 和 CCS 之间的协同炭化作用, MXene/CCS@CF 具有出色的阻燃性。极限氧指数高达 45.5%, 垂直燃烧测试后的焦炭长度仅为 33 mm。同时, 其峰值放热率降低了 66%。此外, 所获得的织物可以检测各种人体运动。这项工作为制造下一代火安全棉织物提供了一种简便的方法, 展示了其在安全消防、家庭自动化和智能可穿戴等领域中的应用前景 (如图 8 所示)。

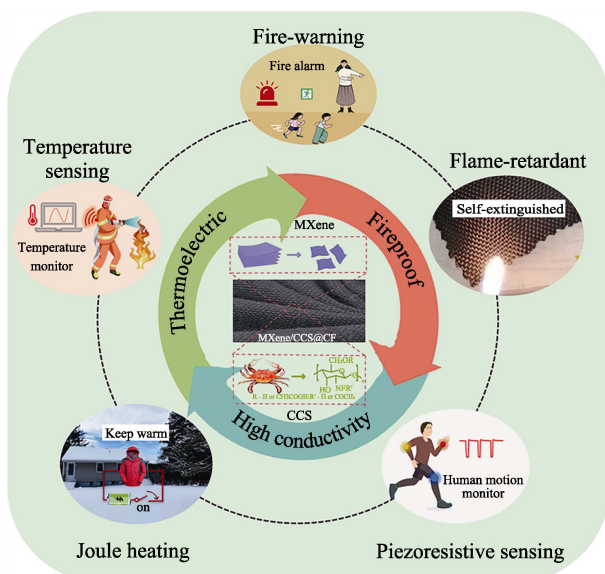


图 8 MXene/CCS@CF 的广泛应用前景^[57]

Fig. 8 Application prospect of MXene/CCS@CF^[57]

此外, ZENG 等^[38]在易燃材料表面构建了受皮肤启发的多功能智能防火纳米涂层 (MFNC)。由于 MXene 具有优异的导电性和热电性能, MFNC 表现出准确的温度传感, 并在燃烧不到 4 s 内触发火灾预警系统。此外, 复合材料的 LOI 值增至 40.0%, 并达到了垂直燃烧 UL94 V-0 等级, 具有优异的阻燃性。更重要的是, MFNC 具有良好的自愈性能, 其火灾预警性能在受损后可迅速恢复。此外, MFNC 具有灵敏的压阻传感能力, 可以实时监测消防员的运动状态 (如图 9 所示)。不可否认, 它为柔性可穿戴火灾预警器的制备和应用提供了可能。

3.1.2 火安全与电子屏蔽

液晶显示器、可穿戴设备、触摸屏等高性能智能电子设备极大地便利了人们的生活。但随之而来的电磁辐射不但会导致这些智能电子设备故障, 而且会在一定程度上影响人体健康。环境友好、防火安全的轻质电磁干扰 (EMI) 屏蔽材料在民用电子设备中具有迫切的现实意义^[60]。LI 等^[58]提出了一种独特的策略, 将磷酸化木质纤维素纳米纤维、明胶和 MXene 整合成杂化复合材料 (PGM 气凝胶), 其具有超轻量化和高孔隙率。由于三元混合物的协同阻燃作用, PGM 气凝胶表现出优异的阻燃性能和极短的触发时间 (~1 s)。该气凝胶的极限氧指数高达 32.0%, 最大释热率为 30.1 W/g, 在 8.2 GHz 处还表现出 1.423 dB · m²/g 的电磁屏蔽效能。因此, 这种 PGM 气凝胶在火灾预警及电子设备领域具有潜在的应用前景。

此外, 随着电子设备和无线通信的快速发展, 可穿戴式电磁干扰屏蔽织物也越来越受人们的欢迎。由于 EMI 屏蔽效率和织物柔韧性对涂层厚度的要求通常相反, 两者之间的权衡仍具有一定挑战性。LAN 等^[36]提出一种具有交替结构的 MXene/绝缘聚合物涂层, 可在涂层中将出色的屏蔽材料、合理的结构和高纳米填料含量结合在一起。该涂层通过带

负电荷的 MXene 和聚乙烯亚胺 (PEI) 的胺基之间的静电吸引力结合而成。由于 PEI 的阻隔效应, 充当了 MXene 的保护层, 使其免于水分、氧气的腐蚀, 因此有助于保留涂层长期工作过程中的屏蔽能力。

与相应的纯 MXene 涂层相比, 这种复合涂层的 EMI 屏蔽效率增强了 138.95%; 此外, 这种复合涂层还可作为内部易燃织物的出色防火屏障, 在发生意外火灾时保护人类和电子设备的安全 (如图 10 所示)。

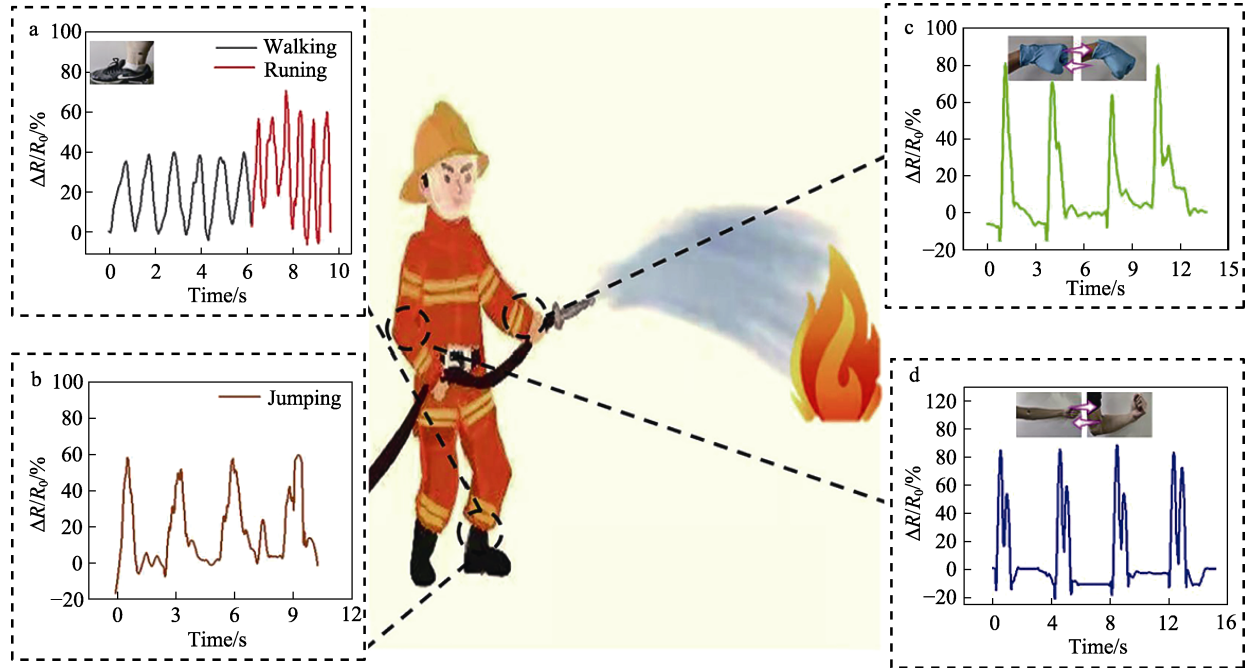


图 9 MFNC 的人体运动检测应用: 消防员行走和跑步 (a)、跳跃 (b)、弯腕 (c) 和弯肘 (d) 时的电阻变化曲线^[38]
 Fig. 9 Human motion detection application of MFNC: Resistance change curve of firefighters during walking and running (a), jumping (b), wrist bending (c) and elbow bending (d)^[38]

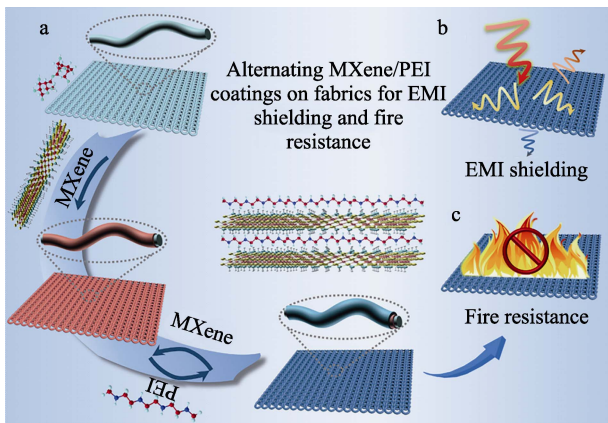


图 10 具有电磁屏蔽功能和防火功能的织物制备流程示意图^[36]

Fig.10 Schematic of the EMI shielding and fireproof fabric preparation through a step-by-step strategy^[36]

3.2 MXene 火灾预警器的智能化

3.2.1 过电保护功能

电气火灾是最常发生的火灾之一, 其主要原因是过载、短路和外部热源。在电气火灾初期, 火焰温度往往低于铜质电缆导线熔断的温度阈值, 故电路仍处于导通状态, 金属导体继续产生更多焦耳热, 增加了电气火灾的风险。

因此, 对于火灾预警传感器来说, 具备过电保护的能力显得尤为重要。ZHANG 等^[29]报道了一种简单、绿色的策略来制备具有温度响应和类保险丝自切割性能的 MXene/SMPU 火灾预警纸。该材料由于 MXene 的物理屏障效应, 可以实现自灭火。而且, 其 PHRR 和 THR 相较于 SMPU 也分别提高了 66.0% 和 49.8%, 表现出良好的阻燃性。这种火灾预警纸在遇过载电流后即可发出警报, 并及时切断电路, 可用于监控电线的电流过载情况, 降低火灾风险, 是一种十分理想的火灾预警传感器材料。

3.2.2 信号无线传输功能

为了提高生活中可燃材料的火安全性, 迫切需要用于具有远程预警能力的早期火灾探测用高灵敏度智能传感器, 既可以在火灾即将发生时的短时间内快速检测到火灾情况, 又能够将信号传输至消防监测网络, 有利于消防人员快速反应出警到达。

LI 等^[32]利用 GO、Ti₃C₂T_x MXene 以及 PA 修饰的阻燃纤维素纸, 设计了一种具有信号无线传输功能的智能火灾预警器。与 MXene 复合后, 其 PHRR 下降至 97.5 W/g, 说明 MXene 和 PA 的协同作用在提高阻燃性方面起着至关重要的作用。更重要的是, 所设计的火灾预警传感器可以连接无线通信接口,

便于远程传输火灾信号。当检测到异常温度时,该预警传感器可通过物联网系统扩展火灾预警半径;在系统发出危险警告的同时,也可以远程启动灭火

器,从而更快速高效地灭火(如图 11 所示)。未来,这种智能火灾预警纸有望用于室内火情和其他需要早期火灾探测和预警的领域。

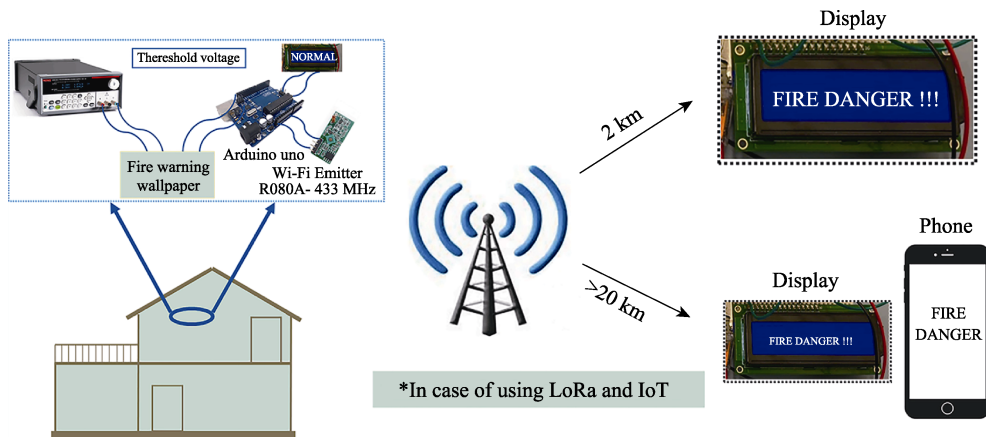


图 11 从火灾信息采集到信号转换和 Wi-Fi 无线传输示意图^[32]

Fig. 11 Schematic of wireless conversion from fire information to Wi-Fi signal for remote monitoring fire alarm process^[32]

4 结束语

随着近年来高层建筑的增加和聚合物材料的广泛使用,火灾隐患问题变得越来越突出。火灾预警系统必须尽可能缩短预警时间,同时需要具备超高的检测灵敏度,以求实现超早期火灾探测预警。本文综述了新型 MXene 基火灾预警传感材料及器件的类型、预警机制及研究现状。对比两种温敏型 MXene 基火灾预警器, MXene 阻燃预警纸柔性好、更适合多次循环使用、安全稳定性高,但是其响应时间仍需进一步加快;而 MXene 基涂层类火灾预警器的研究已较全面,通过在材料表面形成一层预警涂层,能够在火灾早期、甚至在火灾发生前对其进行预警,不但响应速度极快,而且适合大批量工业化生产,具有良好的应用前景,是火灾预警传感器领域未来的重点发展方向之一。气敏型 MXene 基火灾预警器由于 MXene 材料优异的气敏性和吸附选择性,其对火灾不同阶段的特征性气体及危险爆炸可燃气体都有很好的传感响应特性,从而极大地提高了早期火灾预警的灵敏度和有效性,在火灾预警传感器领域展现出巨大的潜力。

与现有传统火灾预警器相比,基于 MXene 材料的火灾预警器能通过设计电路实现自动断电保护,并有效解决传统火灾预警器响应较慢、信号传递不及时等问题,更适用于复杂环境的火灾预警。综合考虑火灾预警器的实际应用情况,未来 MXene 基火灾预警器应重点关注以下几点:(1) MXene 基火灾预警器的快速响应性和准确性仍需提高,若能将响应触发时间降至 1 s 以下,其对于火灾逃生及快速

灭火具有重要意义。主要考虑通过使用新型阻燃预警功能材料复合、先进的材料制备技术和优化器件结构来实现;(2) MXene 基火灾预警器的基体大多为聚合物,如何实现器件同时具有优异的阻燃性及短的触发时间是不可忽视的问题,因此,根据 MXene 的温度/气体响应机制和阻燃机理选择合适的材料体系尤为重要;(3)为提高 MXene 基火灾预警器的实用价值,考虑赋予器件自修复性、电磁屏蔽性、疏水性等多功能性,不断拓展其应用领域;(4)进一步探明 MXene 基火灾预警器的预警机制及调控机制,可有效推动高性能化和智能化火灾预警技术的发展;(5)已有的 MXene 基火灾预警器大多为单个独立器件,虽具有一定的预警功能,但仍不是一个完整的系统,可考虑将火灾预警传感器与物联网联动,使其能够在智能家居和公共安全领域中有效且稳定的工作,实现智能消防。

在 MXene 材料问世的十年里,在其设计、制备、以及使用等方面都得到了很大的进展。目前, MXene 材料已在火安全领域中呈现出了巨大的活力,同时随着新材料领域的不断进步,其研究手段将会不断完善。可预料的是,这种二维材料在火灾预警系统领域中的发展前景非常光明。

参考文献:

- [1] CHU Y Y, ZHANG H, SHEN S F, *et al.* Development of a model to generate a risk map in a building fire[J]. *Science China Technological Sciences*, 2010, 53(10): 2739-2747.
- [2] YUAN B H (袁必和), CAO C R (曹承然). Research progress on the graphene-based fire alarm sensor[J]. *Journal of Safety and Environment (安全与环境学报)*, 2021, 21(4): 1490-1495.
- [3] XIE H L (谢华理). Preparation and properties of pearl shell like flame retardant nano coating with fire early warning function[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学),

- 2020.
- [4] YUAN B, WANG Y, CHEN G Q, *et al.* Nacre-like graphene oxide paper bonded with boric acid for fire early-warning sensor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123645.
- [5] CAO L T, LIU Q, REN J, *et al.* Electro-blown spun silk/graphene nanoionotronic skin for multifunctional fire protection and alarm[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(38): 2102500.
- [6] HE W T, SONG P A, YU B, *et al.* Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants[J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 114: 100687.
- [7] ZHANG X J, WANG G S, WEI Y Z, *et al.* Polymer-composite with high dielectric constant and enhanced absorption properties based on graphene-CuS nanocomposites and polyvinylidene fluoride[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(39): 12115-12122.
- [8] COMPTON O C, KIM S, PIERRE C, *et al.* Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(42): 4759-4763.
- [9] IDUMAH C I, EZEANI E O, EZIKA A C, *et al.* Recent advancements in flame retardancy of MXene polymer nanoarchitectures[J]. *Safety in Extreme Environments*, 2021, 3(3): 253-273.
- [10] CAI W, WANG B B, WANG X, *et al.* Recent progress in two-dimensional nanomaterials following graphene for improving fire safety of polymer (nano)composites[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39(8): 935-956.
- [11] WEI Y, ZHANG P, SOOMRO R A, *et al.* Advances in the synthesis of 2D MXenes[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(39): 2103148.
- [12] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248-4253.
- [13] GUO R Y (郭茹月), BAO Y (鲍艳). Research progress on wearable piezoresistive strain sensors based on two-dimensional conductive materials/flexible polymer composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 649-661.
- [14] MASHTALIR O, NAGUIB M, MOCHALIN V N, *et al.* Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1716.
- [15] LI S N, YU Z R, GUO B F, *et al.* Environmentally stable, mechanically flexible, self-adhesive, and electrically conductive $Ti_3C_2T_x$ MXene hydrogels for wide-temperature strain sensing[J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106502.
- [16] VENKATESHALU S, GRACE A N. MXenes—A new class of 2D layered materials: Synthesis, properties, applications as supercapacitor electrode and beyond[J]. *Applied Materials Today*, 2020, 18: 100509.
- [17] LI L, SHI M K, LIU X Y, *et al.* Ultrathin titanium carbide (MXene) films for high-temperature thermal camouflage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(35): 2101381.
- [18] LU J Y, JIA P F, LIAO C, *et al.* Leaf vein-inspired engineering of MXene@SrSn(OH)₆ nanorods towards super-tough elastomer nanocomposites with outstanding fire safety[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 228: 109425.
- [19] MEHDI AGHAEI S, AASI A, PANCHAPAKESAN B. Experimental and theoretical advances in MXene-based gas sensors[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(4): 2450-2461.
- [20] XIN M, LI J A, MA Z, *et al.* MXenes and their applications in wearable sensors[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 297.
- [21] HO D H, CHOI Y Y, JO S B, *et al.* Sensing with MXenes: Progress and prospects[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(47): 2005846.
- [22] CHEN F F, ZHU Y J, CHEN F, *et al.* Fire alarm wallpaper based on fire-resistant hydroxyapatite nanowire inorganic paper and graphene oxide thermosensitive sensor[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3159-3171.
- [23] CHEN G Q, YUAN B H, WANG Y, *et al.* Nacre-biomimetic graphene oxide paper intercalated by phytic acid and its ultrafast fire-alarm application[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 578: 412-421.
- [24] LIU W Q, WANG X, SONG Y X, *et al.* Self-powered forest fire alarm system based on impedance matching effect between triboelectric nanogenerator and thermosensitive sensor[J]. *Nano Energy*, 2020, 73: 104843.
- [25] WEI Y, XIANG L J, OU H J, *et al.* MXene-based conductive organohydrogels with long-term environmental stability and multifunctionality[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(48): 2005135.
- [26] LIU L L, ZHU D, CAO L L, *et al.* N-Heterocyclic carbene stabilized parent sulfonyl, selenenyl, and tellurenyl cations (XH⁺, X=S, Se, Te)[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(10): 3095-3099.
- [27] SHI Y Q, SUN M N, LIU C, *et al.* Lightweight, amphipathic and fire-resistant rGO/MXene spherical beads for rapid elimination of hazardous chemicals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127069.
- [28] MA L H (马鸿梁), HAN W J (韩文佳), JING X (景鑫), *et al.* Research progress of paper-based flexible conductive composite materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)*, 2021, 38(8): 2446-2458.
- [29] ZHANG L, HUANG Y B, DONG H R, *et al.* Flame-retardant shape memory polyurethane/MXene paper and the application for early fire alarm sensor[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 223: 109149.
- [30] MAO M, YU K X, CAO C F, *et al.* Facile and green fabrication of flame-retardant $Ti_3C_2T_x$ MXene networks for ultrafast, reusable and weather-resistant fire warning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131615.
- [31] JIAO E X, WU K, LIU Y C, *et al.* Ultrarobust MXene-based laminated paper with excellent thermal conductivity and flame retardancy[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 146: 106417.
- [32] LI X, SÁNCHEZ DEL RÍO SAEZ J, AO X, *et al.* Highly-sensitive fire alarm system based on cellulose paper with low-temperature response and wireless signal conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134108.
- [33] LIN B, YUEN A C Y, LI A, *et al.* MXene/chitosan nanocoating for flexible polyurethane foam towards remarkable fire hazards reductions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120952.
- [34] ZHANG S (张帅), ZHANG Y (张隐), PAN M Z (潘明珠). Research progress of intelligent flame retardant coating with fire-warning capabilities[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)*, 2021, 38(1): 55-66.
- [35] CHENG H G, LIU Q X, HAN S P, *et al.* Highly efficient photothermal conversion of $Ti_3C_2T_x$ /ionic liquid gel pen ink for smoothly writing ultrasensitive, wide-range detecting, and flexible thermal sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(33): 37637-37646.
- [36] LAN C T, JIA H, QIU M H, *et al.* Ultrathin MXene/polymer coatings with an alternating structure on fabrics for enhanced electromagnetic interference shielding and fire-resistant protective performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(32): 38761-38772.
- [37] HUANG Y B, JIANG S H, LIANG R C, *et al.* Thermal-triggered insulating fireproof layers: A novel fire-extinguishing MXene composites coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123621.
- [38] ZENG Q T, ZHAO Y A, LAI X J, *et al.* Skin-inspired multifunctional MXene/cellulose nanocoating for smart and efficient fire protection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136899.
- [39] LEE S H, EOM W, SHIN H, *et al.* Room-temperature, highly durable $Ti_3C_2T_x$ MXene/graphene hybrid fibers for NH_3 gas sensing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(9): 10434-10442.
- [40] WU M, HE M, HU Q K, *et al.* Ti_3C_2 MXene-based sensors with high selectivity for NH_3 detection at room temperature[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(10): 2763-2770.
- [41] CHOI J, KIM Y, CHO S, *et al.* *In situ* formation of multiple schottky barriers in a Ti_3C_2 MXene film and its application in highly sensitive gas sensors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(40): 2003998.
- [42] CHEN T D, YAN W H, WANG Y, *et al.* SnS_2 /MXene derived TiO_2 hybrid for ultra-fast room temperature NO_2 gas sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(23): 7407-7416.
- [43] JIAN Y Y, QU D Y, GUO L H, *et al.* The prior rules of designing $Ti_3C_2T_x$ MXene-based gas sensors[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2021, 15(3): 505-517.
- [44] ZHANG D Z, MI Q, WANG D Y, *et al.* MXene/ Co_3O_4 composite based formaldehyde sensor driven by ZnO/MXene nanowire arrays piezoelectric nanogenerator[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 339: 129923.