

ПОЛУЧЕНИЕ И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2

© 2024 г. Е. П. Симоненко^{a,*}, А. С. Мокрушин^a, И. А. Нагорнов^a, С. А. Дмитриева^{a,b},
Т. Л. Симоненко^a, Н. П. Симоненко^a, Н. Т. Кузнецов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 28.04.2024 г.

Разработан гибридный метод получения композиционного материала Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 , сочетающий в себе осаждение в присутствии диспергированных аккордеоноподобных агрегатов максена и последующую гидротермальную обработку. В результате многослойный максен декорирован наночастицами диоксида олова размером $\sim 2-4$ нм, а межслоевое расстояние многослойного максена Ti_2CT_x увеличилось с 11.6 до 13.5 Å. Установлена высокая чувствительность рецепторного слоя полученного композиционного материала $Ti_2CT_x-SnO_2$, нанесенного с применением микроплоттерной печати, при комнатной температуре и в условиях относительной влажности 23% по отношению к 100 ppm этанола, аммиака и диоксида азота. Определенные высокие отклики нанокompозита на изменение влажности позволяют рассматривать его в качестве перспективного рецепторного материала для датчика влажности.

Ключевые слова: максен, композит, хеморезистивный газовый сенсор, микроплоттерная печать

DOI: 10.31857/S0044457X24100149, **EDN:** JHSIIM

ВВЕДЕНИЕ

Возникающие с развитием промышленности экологические проблемы вызывают насущную потребность разработки недорогих, мобильных и потребляющих относительно низкое количество энергии газоаналитических устройств [1–7]. Большими преимуществами обладают хеморезистивные газовые сенсоры, эффективность применения которых определяется прежде всего свойствами рецепторных материалов, в подавляющем большинстве полупроводниковых оксидов металлов [8–15]. При всех положительных свойствах сенсоров на основе полупроводниковых оксидов металлов они имеют и серьезные общие недостатки, в частности низкую селективность, значительную чувствительность величины отклика к влажности атмосферы и достаточно высокие температуры детектирования, что приводит к повышенному энергопотреблению и исключает применение гибких полимерных подложек. Для решения указанных проблем предлагается использовать мультисенсорные системы совместно с современными математи-

ческими методами обработки сигнала [16–23], что позволяет различать отклики даже для химически близких аналитов, например различных спиртов. В связи с этим чрезвычайно важной задачей является расширение библиотеки перспективных сенсорных материалов, обладающих максимально отличающейся чувствительностью к различным газообразным соединениям и способных осуществлять детектирование при относительно невысоких температурах, оптимально — при комнатной температуре.

В настоящее время высокий практический интерес вызывают планарные наноматериалы [24–27], для которых свойственны низкие температуры детектирования, особенно максены [28–30]. Последние имеют несколько значимых преимуществ: низкую рабочую температуру, легкую деформируемость покрытий (это важно для датчиков на гибких подложках), высокое соотношение сигнал/шум [31], позволяющее снизить предел детектирования до интервала единиц и долей ppm [32–34]. Однако для них отмечается и ряд недостатков, среди которых необходимо

выделить низкие величины отклика (единицы и доли процентов), плохие кинетические характеристики, дрейф базовой линии [31, 35–37]. С целью улучшения сенсорных свойств предлагается использовать композиционные материалы, в которых максены модифицированы полупроводниковыми оксидами металлов.

Показано, что классический рецепторный материал хеморезистивных газовых сенсоров — диоксид олова — в сочетании с максенами, в первую очередь с $Ti_3C_2T_x$, проявляет достаточную эффективность в повышении величины отклика на различные аналиты: как на токсичные неорганические газы [38–46], так и на летучие органические соединения [47–53]. Причем в зависимости от метода получения композита максен– SnO_2 и температуры детектирования возможно значительное изменение селективности материала. Так, в работах [38–42] установлена высокая селективность и чувствительность нанокомпозитов $Ti_3C_2T_x-SnO_2$ к оксидам азота, которые существенно, в некоторых случаях в несколько раз, превышали данные параметры для индивидуальных компонентов, а температура детектирования варьировалась от комнатной до $150^\circ C$. В статьях [43–45], несмотря на большую разницу в методах синтеза композиционных материалов $Ti_3C_2T_x-SnO_2$ (молекулярное насаивание [43], гидротермальная обработка [44], магнетронное напыление [45]), показана их высокая чувствительность к аммиаку уже при комнатной температуре. В работе [46] для нанокомпозита, также содержащего максен $Ti_3C_2T_x$ с выращенными в гидротермальных условиях частицами SnO_2 на его поверхности, выявлена очень высокая чувствительность к сероводороду (предел обнаружения составил ~ 6 ppb) при температуре детектирования $80^\circ C$. Допирование диоксида олова максеном $Ti_3C_2T_x$ позволяет увеличить отклик рецепторного материала на этанол (что типично и для индивидуальных максенов) при рабочих температурах $200-230^\circ C$ [47, 48]. Формирование более сложного по составу композита $SnO-SnO_2-Ti_3C_2T_x$ [49] за счет образования гетеропереходов и высокой металлической проводимости максена позволяет при комнатной температуре повысить отклик на 100 ppm ацетона в 11 и 4 раза по сравнению с индивидуальными $Ti_3C_2T_x$ и $SnO-SnO_2$, соответственно. В статье [50] показана перспективность нанокомпозита $Ti_3C_2T_x-SnO_2$ для детектирования при комнатной температуре формальдегида,

а в исследованиях [51] и [52] — для определения аминов — триэтиламина и этаноламина соответственно. Данные о селективном определении более сложного аналита перфторизобутиронитрила как одного из компонентов экологически чистого оборудования с газовой изоляцией сообщается в работе [53].

Таким образом, композиционные материалы, включающие диоксид олова и максен (на примере $Ti_3C_2T_x$), показали свою перспективность в качестве рецепторных материалов для химических газовых сенсоров. Однако среди большого объема публикаций нами найдена всего лишь одна статья о получении нанокомпозита, содержащего SnO_2 и такой титансодержащий максен, как Ti_2CT_x , к тому же его апробировали лишь в качестве возможного материала для анода литий-ионных батарей [54], а хемосенсорные свойства не исследовали.

В связи с этим цель настоящей работы — получение и исследование сенсорных свойств нанокомпозита, содержащего многослойный максен Ti_2CT_x и наночастицы классического сенсорного материала SnO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза МАХ-фазы Ti_2AlC использовали порошки титана ($>99\%$, ООО “СНАБТЕХ-МЕТ”), алюминия ($\geq 98\%$, ООО “РусХим”), графита ($>99.99\%$, ООО “Особо чистые вещества”), KBr (х. ч., ООО “РусХим”), для селективного травления атомов алюминия в составе МАХ-фазы Ti_2AlC — фторид натрия NaF (ос. ч., ООО “РусХим”) и соляную кислоту HCl (х. ч., ООО “РусХим”).

Основной метод синтеза исходной МАХ-фазы Ti_2AlC детально описан в работах [55–59]. Использовали модификацию синтеза в защитном расплаве солей [60–64] при соотношении компонентов $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$. В полученную смесь порошков добавляли предварительно осушенный порошок бромид калия KBr в массовом соотношении $m(Ti+Al+C):m(KBr) = 1:1$, выполняли помол в среде этанола с применением размольного стакана и шаров из ZrO_2 . После консолидации при комнатной температуре цилиндрических образцов осуществляли синтез при температуре $1000^\circ C$, длительность выдержки составляла 5 ч. Для получения многослойного максена Ti_2CT_x использовали 1.2 М раствор фторида натрия в 6 М соляной

кислоте [56, 58, 59, 65]. Деламинацию максена после его выделения и очистки не проводили.

Композиционный порошок состава Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 получали по следующей методике. Порошок Ti_2CT_x массой 10 мг диспергировали в 1 мл этилового спирта путем обработки соответствующей суспензии в ультразвуковой ванне в течение 20 мин. Далее к полученной системе добавляли необходимый объем раствора хлорида олова(II) в разбавленной соляной кислоте, после чего значение pH доводили до 9 путем введения 5%-ного водного раствора $NH_3 \cdot H_2O$. Полученную таким образом реакционную систему помещали в стальной автоклав с тефлоновой вставкой объемом 5 мл и подвергали гидротермальной термообработке при $120^\circ C$ в течение 1 ч (скорость нагрева составляла 2.5 град/мин). После естественного охлаждения автоклава твердую фазу отделяли от маточного раствора с помощью центрифугирования, дважды промывали этиловым спиртом и далее диспергировали в 1 мл 1-бутанола (ч. д. а., ООО ТД “Химмед”) в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Полученную таким образом дисперсную систему применяли в качестве функциональных чернил для микроплоттерной печати композиционного покрытия состава Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 на поверхности специализированных датчиков.

Сушку нанесенных покрытий выполняли при температуре $80^\circ C$ в вакууме, далее образец хранили на воздухе при обычной влажности.

Рентгенограммы порошков и покрытий записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database.

Исследование особенностей микроструктуры образцов композиционного материала $Ti_2CT_x-SnO_2$ осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью двулучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа FIB–SEM TESCAN AMBER (Tescan s.r.o., Чехия), ускоряющее напряжение 2 кВ, а также просвечивающего сканирующего микроскопа JEM-1011 (JEOL, Япония).

Измерения сенсорных свойств полученного нанокompозита проводили на специализированной прецизионной установке [66–68]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью трех контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100, 200 и 1000 мл/мин. Полученный рецепторный слой $Ti_3C_2T_x-SnO_2$ изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: 100 ppm CO, NH_3 , NO_2 , бензол (C_6H_6), ацетон (C_3H_6O), этанол (C_2H_5OH), 1000 ppm H_2 , метан (CH_4) и 10% кислород (O_2) при фиксированной относительной влажности (RH) $23 \pm 1\%$; изучали также чувствительность на изменение влажности в атмосфере. В качестве источников анализируемых газов использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе. Для построения базовой линии применяли синтетический воздух, а при детектировании кислорода – азот (99.9999%). Электрическое сопротивление пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм. Для измерения сигнала при различной относительной влажности использовали специальную установку с барботером (при фиксированной температуре $21 \pm 1^\circ C$), RH газовой смеси контролировали цифровым проточным гигрометром Эксис. Все хемосенсорные измерения проводили при комнатной температуре ($21 \pm 1^\circ C$).

Отклик на все газы рассчитывали по формуле:

$$S_1 = \frac{|R_{BL} - R_g|}{R_{BL}} \times 100\%, \quad (1)$$

где R_{BL} – базовая линия, сопротивление при напуске синтетического воздуха или азота (для определения кислорода в качестве базовой линии использовали азот, для других газов – синтетический воздух), R_g – сопротивление при заданной концентрации газообразного аналита в синтетическом воздухе.

Отклик при изменении влажности рассчитывали по следующей формуле:

$$S_2 = \frac{|R_{BL} - R_{RH}|}{R_{BL}} \times 100\%, \quad (2)$$

где R_{BL} – сопротивление на воздухе при фиксированной влажности, R_{RH} – сопротивление на воздухе при фиксированной влажности (от 24 до 76%, изменение (Δ) влажности составило от 2 до 54% соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование полученного нанокompозита Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2

На рис. 1 представлены рентгенограммы синтезированного многослойного максена Ti_2CT_x и полученного на его основе нанокompозита Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 в сравнении с исходным порошком МАХ-фазы Ti_2AlC . Видно, что в максене Ti_2CT_x присутствуют минимальные примеси кубического карбида титана [69] и исходного Ti_2AlC [70], которые в небольшом количестве наблюдаются и в композиционном материале $Ti_2CT_x-SnO_2$. Установлено, что в результате селективного удаления слоев алюминия из структуры МАХ-фазы происходит увеличение межслоевого расстояния с 6.7 (для Ti_2AlC) до 11.6 Å (для Ti_2CT_x). При этом для порошка Ti_2CT_x в интервале малых углов 2θ имеется дополнительный рефлекс низкой интенсивности с максимумом при 6.6° , который соответствует фракции максенов с межслоевым расстоянием 13.4 Å. Получение композиционного материала $Ti_2CT_x-SnO_2$, включающее гидротермальную обработку, при-

водит к еще большему смещению положения рефлекса (002) до 6.5° , что соответствует межслоевому расстоянию 13.5 Å. На рентгенограмме композита также можно отметить наличие сильно уширенных рефлексов, положение максимумов которых соответствует формированию фазы SnO_2 со структурой касситерита [71, 72].

Просвечивающая электронная микроскопия полученного нанокompозита Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 (рис. 2) свидетельствует о том, что гидротермальная обработка в присутствии диспергированного многослойного максена приводит к образованию глобулярных наночастиц SnO_2 размером 2–4 нм, которые как образуют слабосвязанные собственные агрегаты, так и плотно покрывают поверхность многослойных максенов Ti_2CT_x . При этом наблюдается внедрение наночастиц SnO_2 между слоями аккордеоноподобного максена Ti_2CT_x , что также способствует формированию более развитой поверхности нанокompозита по сравнению с исходным многослойным максеном.

Растровая электронная микроскопия поверхности рецепторного покрытия Ti_2CT_x-10 мол. %

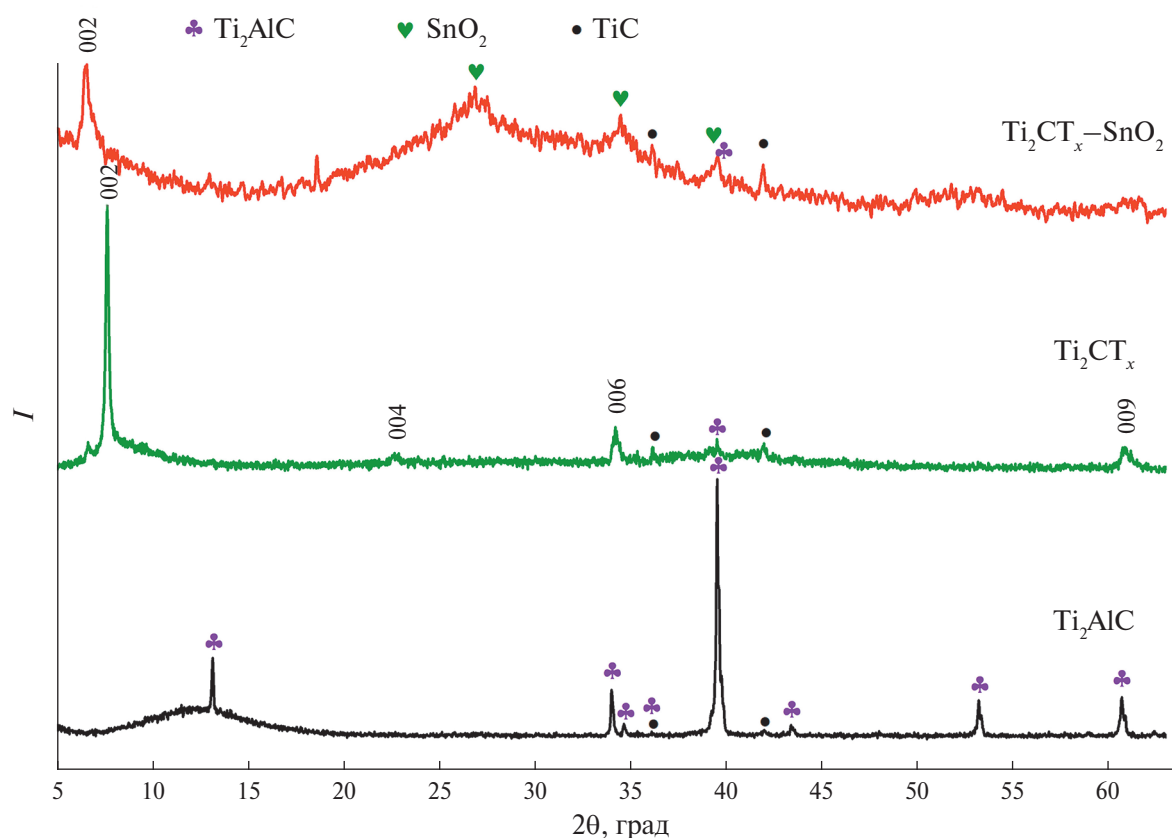


Рис. 1. Рентгенограммы порошков исходной МАХ-фазы Ti_2AlC , синтезированного многослойного максена Ti_2CT_x и рецепторного слоя нанокompозита Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2

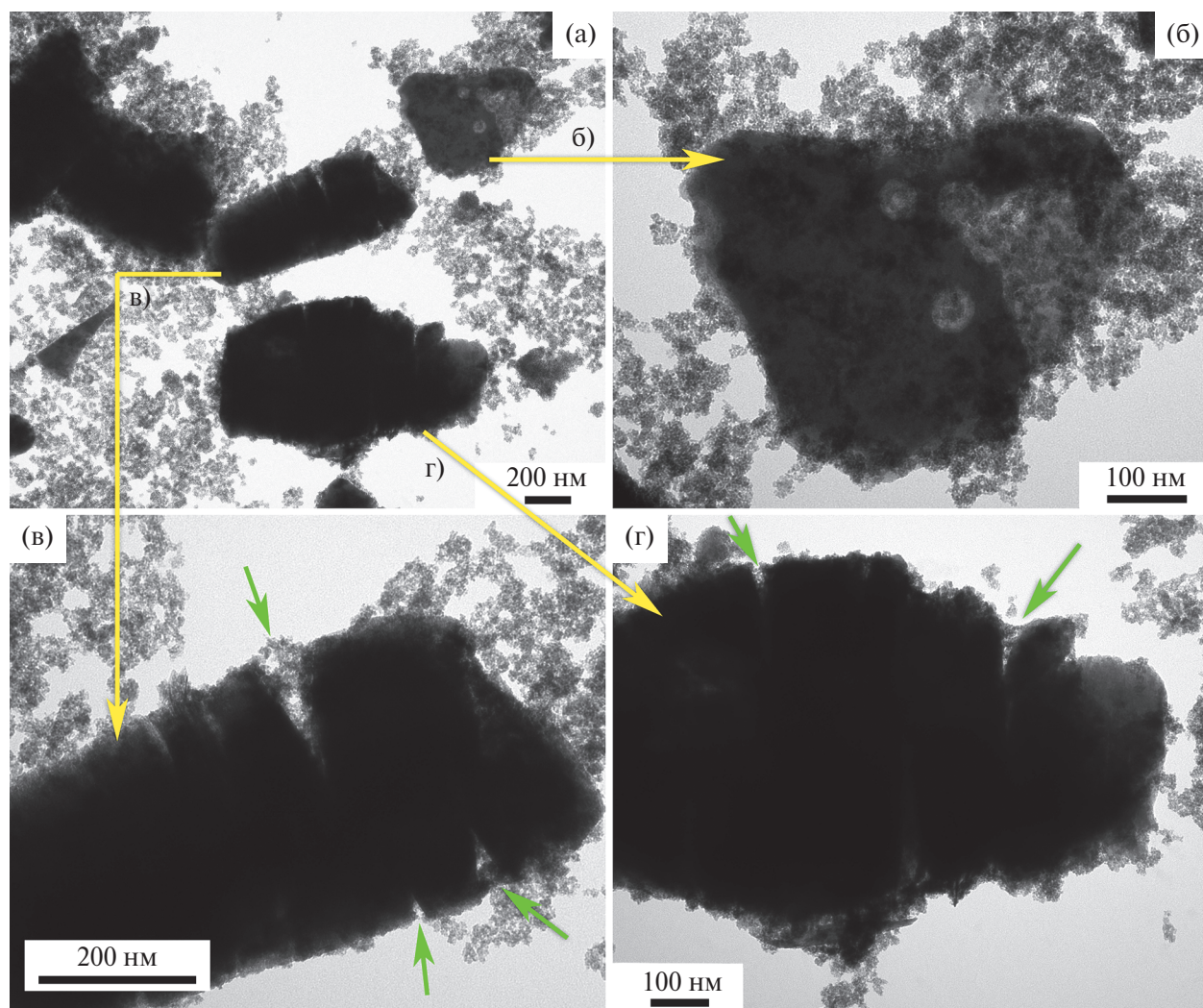


Рис. 2. Микроструктура композиционного порошка $\text{Ti}_2\text{CT}_x-10$ мол. % SnO_2 по данным ПЭМ. Зелеными стрелками обозначено внедрение наночастиц SnO_2 между слоями аккордеоноподобного максена Ti_2CT_x .

SnO_2 , нанесенного методом микроплоттерной печати на поверхность сенсорной подложки, показала (рис. 3), что в результате формируется рыхлый слой на основе агрегатов многослойного максена размерами от 300 нм до 5 мкм, покрытых, вероятно, агрегатами наночастиц SnO_2 размерами 15–40 нм. Контакт между массивными частицами максена обеспечивается прежде всего за счет осажденных частиц индивидуального диоксида олова в результате сушки функциональных чернил $\text{Ti}_2\text{CT}_x-\text{SnO}_2$.

Хеморезистивные свойства рецепторного слоя $\text{Ti}_2\text{CT}_x-10$ мол. % SnO_2

Для полученного покрытия $\text{Ti}_2\text{CT}_x-10$ мол. % SnO_2 в атмосфере сухого воздуха ($\text{RH} = 0\%$) при комнатной температуре наблюдалось сопротивление > 1 ГОм, что не позволило провести изме-

рения. При увеличении влажности наблюдалось значительное снижение сопротивления базовой линии. Так, в атмосфере воздуха при относительной влажности $23 \pm 1\%$ сопротивление составляло ~ 55 МОм, поэтому дальнейшие измерения газочувствительных свойств проводили при $\text{RH} = 23 \pm 1\%$.

На первом этапе хеморезистивных измерений для полученного композиционного покрытия $\text{Ti}_2\text{CT}_x-10$ мол. % SnO_2 комплексно изучена чувствительность к широкой группе газов-аналитов (100 ppm CO , NH_3 , NO_2 , C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1000 ppm H_2 , CH_4 , 10% O_2 и 23% ΔRH). На рис. 4 представлена диаграмма селективности, составленная из откликов на различные газы. При напуске того или иного анализта наблюдалось увеличение (O_2 , C_6H_6 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) или уменьшение (CO , NH_3 , NO_2 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, H_2 , CH_4 , O_2 и ΔRH)

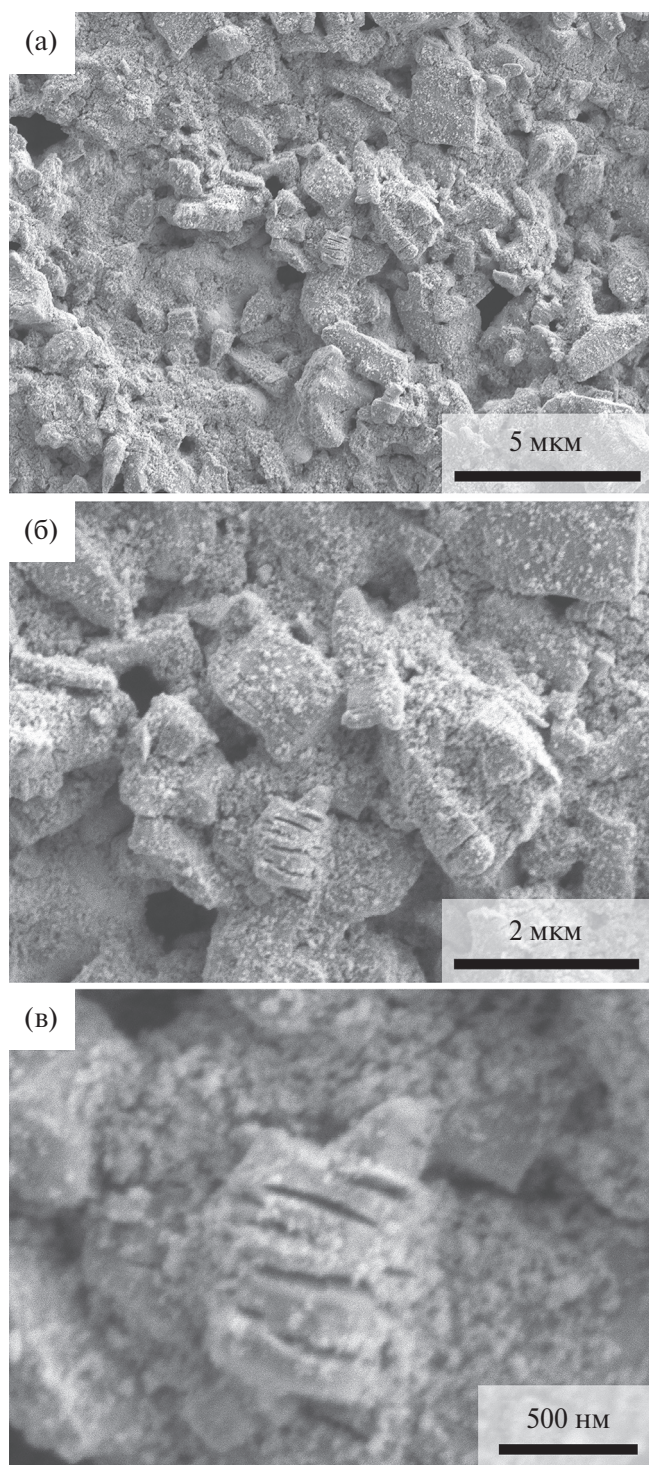


Рис. 3. Микроструктура рецепторного слоя Ti_2CT_x –10 мол. % SnO_2 по данным РЭМ

электрического сопротивления, что обусловлено различными механизмами детектирования. На диаграмме селективности (рис. 4) это изменение отображено с помощью знаков “+” и “–”. Знак “+” соответствует увеличению электрического сопротивления, а знак “–” – уменьшению. Как видно из рисунка, с увеличением сопротивле-

ния достигается отклик на O_2 , C_6H_6 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а с уменьшением – на все остальные газы. Вероятно, снижение сопротивления при напуске газов-восстановителей и увеличение при напуске газов-окислителей связано с преобладанием механизма детектирования на основе полупроводникового по n -типу диоксида олова SnO_2 . Рост сопротивления при детектировании типичных восстановительных газов C_6H_6 и этанола можно объяснить более высокой чувствительностью к ним многослойного максена Ti_2CT_x , что ранее нами не наблюдалось [56, 65] (эксперименты в этих работах были выполнены при более высокой относительной влажности атмосферы $\text{RH} = 50\text{--}55\%$), и влиянием образовавшегося p – n -гетероперехода на границе раздела фаз. Уменьшение же сопротивления при детектировании NO_2 – типичного газа-окислителя – отмечалось нами ранее и для индивидуального Ti_2CT_x , и для композиционного материала Ti_2CT_x – TiO_2 , полученного в результате частичного контролируемого окисления максена [65]. Корректного объяснения механизма детектирования нами в литературе не найдено, вероятно, он является более сложным и требует отдельного изучения.

Резюмируя, можно сделать вывод, что из всех проанализированных газов наибольший отклик (+62, –75, –36 и –88%) для полученного нанокompозита Ti_2CT_x –10 мол. % SnO_2 зафиксирован на 100 ppm этанола, NH_3 , NO_2 и 23% ΔRH

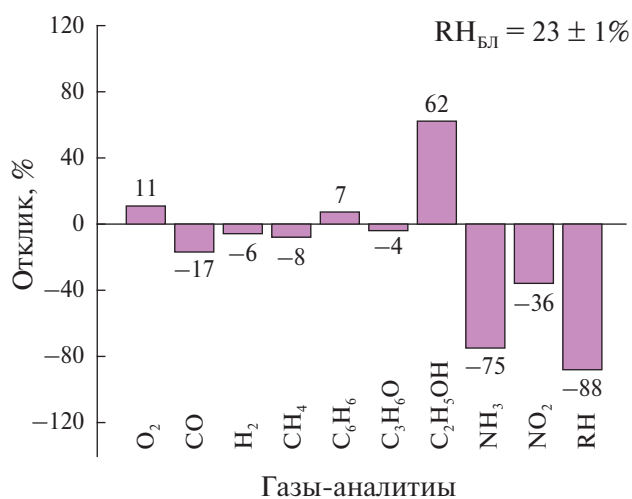


Рис. 4. Диаграмма селективности композиционного покрытия Ti_2CT_x –10 мол. % SnO_2 , составленная из откликов на различные газы (100 ppm CO , NH_3 , NO_2 , C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1000 ppm H_2 , CH_4 , 10% O_2 и 23% ΔRH). Знак “+” соответствует увеличению электрического сопротивления, а знак “–” – уменьшению. Все измерения выполнены при комнатной температуре и относительной влажности $23 \pm 1\%$

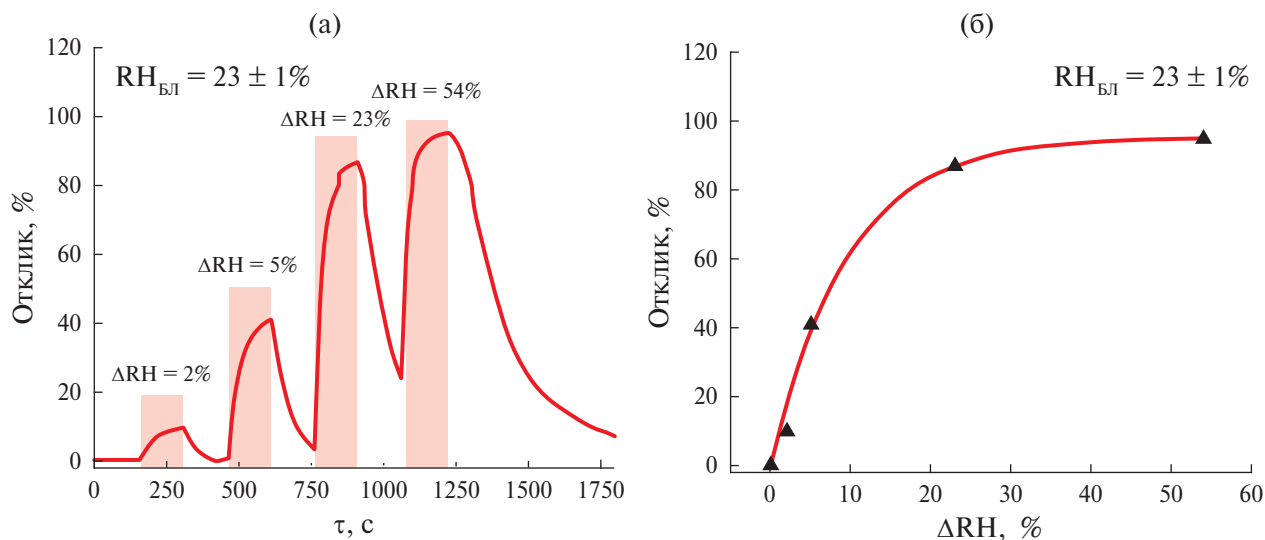


Рис. 5. Отклики композиционного покрытия Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 на $\Delta RH = 2-54\%$ (а); зависимость отклика от ΔRH в газовой атмосфере (б). Все измерения проведены при комнатной температуре и относительной влажности $23 \pm 1\%$

соответственно, что очень часто отмечается для рецепторных материалов на основе максенов [36, 37, 40, 48, 58, 73–75] из-за характерных высоких энергий связывания. При этом высокая чувствительность к диоксиду азота отмечалась именно для наноккомпозитов, в которых максен $Ti_3C_2T_x$ был модифицирован полупроводниковыми оксидами металлов. Наибольшая же чувствительность к влажности (при комнатной температуре и повышенной RH) отмечена в литературе для другого индивидуального $Ti_3C_2T_x$ [76] и его композита с диоксидом олова SnO_2 [77], однако отклики в данном случае были значительно меньше полученных в настоящей работе и измерены при более высокой относительной влажности.

В связи с перспективностью полученного наноккомпозита $Ti_2CT_x-SnO_2$ в качестве рецепторного материала для детектирования влажности далее более подробно была изучена чувствительность к ее изменению (рис. 5). На рис. 6 представлена воспроизводимость отклика на изменение $\Delta RH = 6\%$. Видно, что при увеличении влажности на 6% наблюдается уменьшение сопротивления. При этом через несколько циклов напуска анализа происходит небольшой дрейф значений, что может быть связано и с незначительным изменением температуры окружающей среды. При проведении эксперимента не производилась термостабилизация барботера при создании влажной среды, поэтому даже незначительное изменение окружающей температуры могло привести к изменению положения

базовой линии, что для гиперчувствительного к влажности и рабочей температуре максена является очень заметным. На рис. 5 представлены отклики на $\Delta RH = 2, 5, 23$ и 54% . Показано, что при увеличении влажности происходит и увеличение откликов до 10, 41, 88 и 95% соответственно. Полученные данные свидетельствуют о заметной чувствительности максена к изменению влажности в широком диапазоне значений уже при комнатной температуре, что сильно отличается данный класс материалов от более классических — полупроводниковых оксидов металлов,

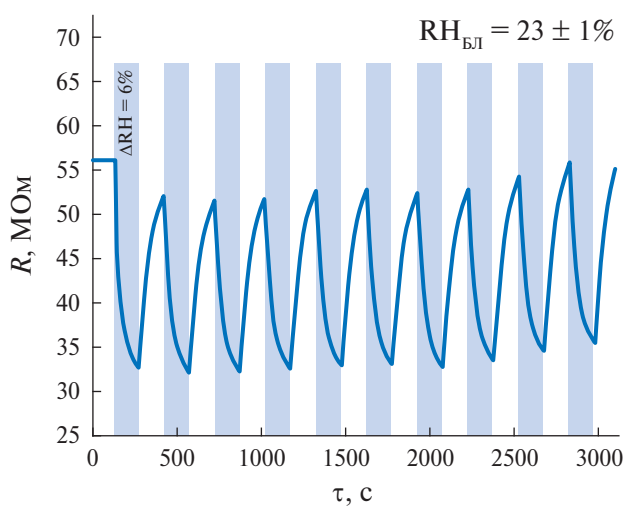


Рис. 6. Воспроизводимость сигнала композиционного покрытия Ti_2CT_x-10 мол. % SnO_2 на изменение относительной влажности $\Delta RH = 6\%$. Все измерения проведены при комнатной температуре и относительной влажности $23 \pm 1\%$

для которых отклики на аналиты появляются при повышенных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследований разработан метод получения композиционного материала, в составе которого многослойный максен Ti_2CT_x декорирован 10 мол. % наночастиц SnO_2 со структурой касситерита размером $\sim 2\text{--}4$ нм. Отмечено дополнительное увеличение межслоевого расстояния максена в результате гидротермальной обработки в ходе синтеза SnO_2 с 11.6 до 13.5 Å. Использование данного нанокompозита в качестве дисперсной фазы функциональных чернил для микроплоттерной печати позволило сформировать на поверхности специализированной подложки рецепторный слой, электропроводность которого (~ 50 МОм) при относительной влажности $23 \pm 1\%$ дает возможность регистрировать хеморезистивный отклик на различные газообразные аналиты.

Установлена повышенная чувствительность полученного нанокompозита $\text{Ti}_2\text{CT}_x\text{--SnO}_2$ на 100 ppm этанола ($\Delta R/R_{\text{BL}}$ составляет +62%), аммиака ($\Delta R/R_{\text{BL}}$ составляет –75%) и диоксида азота ($\Delta R/R_{\text{BL}}$ составляет –36%), на механизм детектирования которых влияют свойства как максена (присутствие полярных функциональных групп, способность к изменению межслоевого расстояния при сорбции и значительные параметры переноса заряда между сорбируемыми молекулами и пластинами Ti_2CT_x), так и наночастиц полупроводникового оксида SnO_2 , введение которого приводит к повышению удельной площади поверхности материала в целом, а также образовавшиеся $p\text{--}n$ -гетеропереходы на границах раздела фаз.

Отдельно необходимо отметить очень высокую чувствительность композиционного материала $\text{Ti}_2\text{CT}_x\text{--}10$ мол. % SnO_2 к изменению влажности атмосферы: отклики на изменение влажности на 2, 5 и 23% составили 10, 41 и 88% соответственно. Установленный факт позволяет сделать вывод о перспективности применения данного композита в составе сенсора на влажность как в индивидуальных датчиках, так и в составе мультисенсорных устройств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10251), <https://rscf.ru/en/project/21-73-10251/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hooshmand S., Kassanos P., Keshavarz M. et al. // *Sensors*. 2023. V. 23. № 20. P. 8648. <https://doi.org/10.3390/s23208648>
2. Berwal P., Sihag S., Rani S. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. № 37. P. 14835. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02288>
3. Khorramifar A., Karami H., Lvova L. et al. // *Sensors*. 2023. V. 23. № 12. P. 5716. <https://doi.org/10.3390/s23125716>
4. Prasad P., Raut P., Goel S. et al. // *Environ. Monit. Assess.* 2022. V. 194. № 12. P. 855. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10479-w>
5. Nazemi H., Joseph A., Park J. et al. // *Sensors*. 2019. V. 19. № 6. P. 1285. <https://doi.org/10.3390/s19061285>
6. Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A. et al. // *Sensors*. 2010. V. 10. № 6. P. 5469. <https://doi.org/10.3390/s100605469>
7. De Vito S., Piga M., Martinotto L. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2009. V. 143. № 1. P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.08.041>
8. Raju P., Li Q. // *J. Electrochem. Soc.* 2022. V. 169. № 5. P. 057518. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac6e0a>
9. Chai H., Zheng Z., Liu K. et al. // *IEEE Sens. J.* 2022. V. 22. № 6. P. 5470. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3148264>
10. Yadav M., Kumar M., Chaudhary S. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. № 29. P. 11259. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00242>
11. Yang B., Myung N.V., Tran T. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 9. P. 2100271. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100271>
12. Castañeda L., Gonzalez-Alatríste M., Avendaño-Alejo M. // *Sens. Lett.* 2016. V. 14. № 4. P. 331. <https://doi.org/10.1166/sl.2016.3631>
13. Dadkhah M., Tulliani J.-M. // *Sensors*. 2022. V. 22. № 13. P. 4669. <https://doi.org/10.3390/s22134669>
14. Marikutsa A., Rumyantseva M., Konstantinova E.A. et al. // *Sensors*. 2021. V. 21. № 7. P. 2554. <https://doi.org/10.3390/s21072554>
15. Yuliarto B., Gumilar G., Septiani N.L.W. // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015. V. 2015. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2015/694823>
16. Pazniak H., Plugin I.A., Sheverdyayeva P.M. et al. // *Sensors*. 2024. V. 24. № 1. P. 38. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/s24010038>

17. Szczurek A., Gońsał D., Maciejewska M. // *Sensors*. 2024. V. 24. № 5. P. 1461.
<https://doi.org/10.3390/s24051461>
18. Simonenko N.P., Glukhova O.E., Plugin I.A. et al. // *Chemosensors*. 2022. V. 11. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010007>
19. Fedorov F.S., Simonenko N.P., Trouillet V. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 50. P. 56135.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c14055>
20. Ivanov S., Todorov T., Nenov T. et al. // *Int. Conf. Autom. Informatics, IEEE*, 2023. P. 290.
<https://doi.org/10.1109/ICA158806.2023.10339030>
21. Qian J., Tian F., Luo Y. et al. // *IEEE Trans. Ind. Electron.* 2022. V. 69. № 5. P. 5314.
<https://doi.org/10.1109/TIE.2021.3080218>
22. Qian J., Luo Y., Tian F. et al. // *IEEE Trans. Ind. Electron.* 2021. V. 68. № 7. P. 6276.
<https://doi.org/10.1109/TIE.2020.3000114>
23. Devabharathi N., M. Umarji A., Dasgupta S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 51. P. 57207.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c14704>
24. Bhati V.S., Kumar M., Banerjee R. // *J. Mater. Chem. C*. 2021. V. 9. № 28. P. 8776.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01857D>
25. Ravi Kumar Y., Deshmukh K., Kovářik T. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 461. P. 214502.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214502>
26. Sett A., Rana T., Rajaji U. et al. // *Sens. Actuators, A: Phys.* 2022. V. 338. P. 113507.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113507>
27. Tan W.C., Ang K. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 7.
<https://doi.org/10.1002/aelm.202001071>
28. Nahiriak S., Saruhan B. // *Sensors*. 2022. V. 22. № 3. P. 972.
<https://doi.org/10.3390/s22030972>
29. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 850. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/nano13050850>
30. Xin M., Li J., Ma Z. et al. // *Front. Chem.* 2020. V. 8.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00297>
31. Kim S.J., Koh H.J., Ren C.E. et al. // *ACS Nano*. 2018. V. 12. № 2. P. 986.
<https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b07460>
32. Wang J., Yang Y., Xia Y. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2022. V. 353. P. 131087.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131087>
33. Majhi S.M., Ali A., Greish Y.E. et al. // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2022. V. 4. № 8. P. 4094.
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00717>
34. Shuvo S.N., Ulloa Gomez A.M., Mishra A. et al. // *ACS Sensors*. 2020. V. 5. № 9. P. 2915.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01287>
35. Lee E., Kim D.-J. // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. № 3. P. 037515.
<https://doi.org/10.1149/2.0152003JES>
36. Wu M., He M., Hu Q. et al. // *ACS Sensors*. 2019. V. 4. № 10. P. 2763.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b01308>
37. Sun Q., Wang J., Wang X. et al. // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 32. P. 16987.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08350B>
38. Zhou L., Hu Y., Li S. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 123. № 16.
<https://doi.org/10.1063/5.0175767>
39. Kang S., Mirzaei A., Shin K.Y. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2023. V. 375. P. 132882.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132882>
40. Liu S., Wang M., Ge C. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2022. V. 365. P. 131919.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131919>
41. Zhang B., Li C., Li M. et al. // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 24. P. 4464.
<https://doi.org/10.3390/nano12244464>
42. Liu X., Zhang H., Shen T. et al. // *Ceram. Int.* 2024. V. 50. № 1. P. 2459.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.032>
43. Yang E., Park K.H., Oh T. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2024. V. 409. P. 135542.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135542>
44. Yu H., Dai L., Liu Y. et al. // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 962. P. 171170.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171170>
45. Zhu X., Li J., Chang X. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2024. V. 660. P. 159976.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159976>
46. Zhang D., Jiang J., Yang Y. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2024. V. 410. P. 135727.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135727>
47. Chu L., Yan H., Xie W. et al. // *Chin. Chem. Lett.* 2023. V. 34. № 8. P. 108512.
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2023.108512>
48. Wang C., Li R., Feng L. et al. // *Chemosensors*. 2022. V. 10. № 3. P. 109.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors10030109>
49. Wang Z., Wang F., Hermawan A. et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. V. 73. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.07.040>
50. Zhang Y., Wang M.-Y., San X.-G. et al. // *Rare Met.* 2024. V. 43. № 1. P. 267.
<https://doi.org/10.1007/s12598-023-02456-0>
51. Liang D., Song P., Liu M. et al. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 7. P. 9059.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.089>
52. Xu X., Jiang H., Liu W. et al. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2024. V. 7. № 4. P. 4324.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.3c05859>
53. Wu P., Li Y., Xiao S. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. № 42. P. 48200.
<https://doi.org/10.1021/acsami.2c11216>
54. Zhu M., Deng X., Feng Z. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 886. P. 161139.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161139>

55. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 705. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
56. *Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al.* // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 13. P. 4506. <https://doi.org/10.3390/ma16134506>
57. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010013>
58. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1850. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601222>
59. *Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al.* // Micromachines. 2023. V. 14. № 4. P. 725. <https://doi.org/10.3390/mi14040725>
60. *Badie S., Dash A., Sohn Y.J. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 4. P. 1669. <https://doi.org/10.1111/jace.17582>
61. *Zhang Z., Zhou Y., Wu S. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 22. P. 36942. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.025>
62. *Liu A., Yang Q., Ren X. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 6934. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.008>
63. *Roy C., Banerjee P., Bhattacharyya S.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 3. P. 923. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.020>
64. *Luo W., Liu Y., Wang C. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 24. P. 7697. <https://doi.org/10.1039/D1TC01338F>
65. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010013>
66. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 868. P. 159090. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159090>
67. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 578. P. 151984. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151984>
68. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2021. V. 271. P. 115233. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115233>
69. *Wyckoff R.W.G.* // Cryst. Struct. 1963. V. 1. P. 85.
70. *Lane N.J., Vogel S.C., Caspi E.N. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 18. P. 183519. <https://doi.org/10.1063/1.4803700>
71. *Baur W.H., Khan A.A.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1971. V. 27. № 11. P. 2133. <https://doi.org/10.1107/S0567740871005466>
72. *Wyckoff R.W.G.* // Cryst. Struct. 1963. P. 239.
73. *Yang Z., Liu A., Wang C. et al.* // ACS Sensors. 2019. V. 4. № 5. P. 1261. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00127>
74. *Koh H.-J., Kim S.J., Maleski K. et al.* // ACS Sensors. 2019. V. 4. № 5. P. 1365. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00310>
75. *Liu S., Wang M., Liu G. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 567. P. 150747. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150747>
76. *Zhang C., Zhang Y., Cao K. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 5. P. 6463. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.229>
77. *Han Y., Cao H., Cao Y. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2024. V. 12. № 13. P. 4809. <https://doi.org/10.1039/D4TC00111G>

PREPARATION AND CHEMOSENSORY PROPERTIES OF Ti_2CT_x –10 mol. % SnO_2 COMPOSITE MATERIAL

E. P. Simonenko^{a,*}, A. S. Mokrushin^a, I. A. Nagornov^a, S. A. Dmitrieva^{a,b}, T. L. Simonenko^a,
N. P. Simonenko^a, N. T. Kuznetsov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia 119991

^bMendeleev Russian University of Chemical Technology, Mendeleev Russian Chemical and Technological University, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

A hybrid method for the preparation of Ti_2CT_x –10 mol. % SnO_2 composite material was developed, combining a deposition method in the presence of dispersed MXene accordion-like aggregates and subsequent hydrothermal treatment. As a result, the MXene multilayer was decorated by ~2–4 nm tin dioxide nanoparticles, and the interlayer spacing of the Ti_2CT_x MXene multilayer increased from 11.6 to 13.5 Å. For the obtained Ti_2CT_x – SnO_2 composite material coated by microplotting, a high sensitivity of the receptor layer to 100 ppm ethanol, ammonia and nitrogen dioxide was observed already at room temperature and under conditions of 23% relative humidity. The determined high response of the nanocomposite to humidity changes allows us to consider it as a promising receptor material for a humidity sensor.

Keywords: MXene, composite, chemoresistive gas sensor, microplotter printing, Ti_2CT_x , SnO_2