

УДК 546.261:28+546.832:27

**ВЛИЯНИЕ НА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТОВ $Ti_3C_2T_x/TiO_x$
СОСТАВА ТРАВЯЩЕЙ СИСТЕМЫ MF–HCl ($M = Li^+, Na^+, NH_4^+$)**

© 2024 г. Е. П. Симоненко^{a, b, *}, А. С. Мокрушин^a, И. А. Нагорнов^a,
В. М. Сапронова^{a, b}, Ю. М. Горбань^{a, b}, Ф. Ю. Горобцов^a, 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 24.11.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 16.12.2023 г.

Изучено влияние природы травящих систем MF–HCl ($M = Li^+, Na^+, NH_4^+$) на протекание процесса синтеза максенов $Ti_3C_2T_x$ на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , микроструктуру, фазовую чистоту, межслоевое состояние, состав функциональных поверхностных групп, термическое поведение и работу выхода получаемых продуктов. Изучены сенсорные свойства при комнатной температуре рецепторных слоев $Ti_3C_2T_x$, нанесенных методом микроплоттерной печати, по отношению к широкому кругу газообразных аналитов (H_2 , CO, NH_3 , NO_2 , O_2 , бензол, ацетон, метан и этанол). Выявлена повышенная чувствительность к аммиаку максенов, полученных в результате воздействия солянокислых растворов фторидов натрия и аммония, и к монооксиду углерода образца, синтезированного с помощью системы LiF–HCl. Отмечены высокие отклики (~20–30% на 100 ppm NO_2) для всех трех рецепторных материалов, однако процессы восстановления датчиков значительно затруднены. Для улучшения сенсорных характеристик чувствительные слои $Ti_3C_2T_x$ подвержены относительно низкотемпературной термической обработке в воздушной атмосфере для формирования наноконкомпозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_x$. Выявлено, что для частично окисленных максенов наблюдается высокий селективный отклик на кислород при очень низких рабочих температурах (125–175°C), что особенно характерно для материала, изготовленного с применением системы HCl–NaF.

Ключевые слова: максен, хеморезистивный газовый сенсор, $Ti_3C_2T_x$, TiO_2

DOI: 10.31857/S0044457X24040164, **EDN:** ZXIYZG

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие промышленности и повсеместное распространение автомобилей с двигателями внутреннего сгорания приводят к значительному загрязнению окружающей среды, в том числе воздуха, что дополнительно обостряет проблему разработки недорогих и портативных химических газовых сенсоров [1–9]. Эволюция идеи мульти-сенсора (так называемого “электронного носа или обоняния”), представляющего собой массив одновременно работающих сенсорных элементов, открывает реальные перспективы их применения для неинвазивной диагностики социально значимых заболеваний [10–12] (например, рака легких, гепатита, цирроза печени, гастрита и др.) и непрерывного контроля состояния здоровья человека. Данная ситуация стимулирует переход к портативным миниатюрным устройствам, которые должны

потреблять минимальное количество энергии, что приводит к вопросу о необходимости существенного снижения температур детектирования по сравнению с традиционными датчиками на основе полупроводниковых оксидов металлов (MOS-сенсор).

Как известно, одним из преимуществ 2D-наноматериалов является возможность их использования в качестве рецепторных материалов хеморезистивных газовых сенсоров при пониженных (вплоть до комнатных) температурах [13, 14]. Максены являются достаточно новым классом соединений двумерных карбидов и нитридов металлов с общей формулой $M_{n+1}X_nT_x$, где M – переходный металл, X – углерод или азот, T – поверхностные функциональные группы, прежде всего –F, –Cl, –OH, n изменяется в интервале от 1 до 3. Благодаря высокой электропроводности, удельной площади поверхности и адсорбционной активности, максены предлагаются

в качестве перспективных рецепторных материалов химических газовых сенсоров [15–25], работоспособных при пониженных температурах, с получением высокого соотношения сигнал/шум.

Экспериментально установлено и подтверждено методом квантово-химического моделирования [26], что свойства максенов очень сильно зависят от микроструктуры и элементного состава, в том числе от состава функциональных поверхностных групп, и, следовательно, от условий их синтеза. Так, в исследовании [27] показано, что при использовании системы NaF–HCl для селективного вытравливания алюминия из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с целью формирования максена $Ti_3C_2T_x$ отмечен больший отклик на аммиак, чем для $Ti_3C_2T_x$, полученного в случае применения более традиционной системы LiF–HCl [28]. В работе [29] выявлено, что специальное внедрение в межслоевое пространство катиона Na^+ в результате пропитки $Ti_3C_2T_x$ раствором гидроксида натрия также приводит к увеличению чувствительности рецепторного материала к аммиаку и влажности. Вероятно, интеркаляция катионов лития в ходе травления Ti_3AlC_2 системой LiF–HCl в значительной степени улучшает деламинацию аккордеоноподобных максенов, на этом эффекте основан метод MILD (Minimally Intensive Layer Delamination) [30–34], позволяющий для расслоения агрегатов, в которых слои связаны водородными и ван-дер-ваальсовыми связями, вместо высокоомощного ультразвукового воздействия использовать встряхивание. По данным [35], в случае двумерного карбида титана Ti_2CT_x более высокий хеморезистивный отклик на аммиак наблюдается для образца, полученного в результате травления МАХ-фазы Ti_2AlC 20%-ной плавиковой кислотой, по сравнению с раствором фторида лития в соляной кислоте. Катион аммония также применяется для увеличения межслоевого расстояния [36, 37], что приводит к повышению количества адсорбционных центров. Установлено [38], что применение различных травящих систем ($MF-HCl$, где $M = Li^+, Na^+, K^+$ или NH_4^+) влияет на адсорбционную емкость получаемых $Ti_3C_2T_x$ и Ti_2CT_x к метану (наилучшие результаты отмечены для фторидов лития и аммония), что должно приводить к изменению газовой чувствительности материалов. Кроме того, природа катиона определяет и степень превращения исходной МАХ-фазы в соответствующий максен, например, при травлении V_2AlC растворами фторидов лития, натрия, калия и аммония в соляной кислоте наиболее чистый продукт образуется при использовании системы

NaF–HCl [39]. Тем не менее корректной информации, позволяющей сделать вывод о влиянии природы травящей системы на хеморезистивные свойства максенов $Ti_3C_2T_x$, явно недостаточно.

Кроме того, при известных положительных аспектах применения максенов в химической газовой сенсорике у этих наноматериалов имеется и ряд очень значительных недостатков, в частности, низкий отклик (особенно по сравнению с датчиками на основе полупроводниковых оксидов металлов), постоянный дрейф базовой линии, плохие кинетические характеристики, большая чувствительность к влаге и общая высокая реакционная способность (окисление непосредственно в водной дисперсии зачастую протекает уже в течение нескольких часов после синтеза).

По данным [24, 40–42], использование в качестве рецепторных материалов не индивидуальных максенов, а их нанокомпозитов с полупроводниковыми оксидами металлов не только позволяет несколько повысить их химическую стабильность, но и существенно увеличить хеморезистивный отклик, а также уменьшить время отклика и восстановления датчика.

Так, частичное окисление максена $Ti_3C_2T_x$ в водной дисперсии с образованием нанокомпозита $Ti_3C_2T_x/TiO_2$ привело к усилению сигнала на 5 ppm NO_2 в 13.7 раза, толуола в 4.7 раза, на остальные газы (аммиак, этанол, пропаналь, ацетон) в 2.8–3.6 раза [43]. В исследовании [44] показано, что частичное окисление в токе воздуха слоя максена $Ti_3C_2T_x$ при температурах от 100 до 350°C (в составе мультieleктродного устройства) позволяет получить высокие отклики (до ~40–180%, наибольшие при температурах термической обработки 200–300°C) с быстрой скоростью отклика и восстановления на ряд летучих органических соединений (метанол, этанол, изопропанол) с содержанием 2 ppm при повышенных температурах детектирования. Нарращивание наночастиц TiO_2 в результате гидротермальной обработки максена $Ti_3C_2T_x$ в 50%-ном растворе этанол–вода привело к повышению чувствительности к гексаналу (10–40 ppm): отклики на него в 5–6 раз превышали сигналы исходного $Ti_3C_2T_x$ при очень низкой чувствительности датчика к CO_2 [45], что очень перспективно для неинвазивной диагностики заболеваний по анализу выдоха человека. В целом показано, что формирование нанокомпозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_2$ с применением различных синтетических методик положительно сказывается на сенсорных свойствах по сравнению с индивидуальными максенами [46–48].

Целью настоящей работы является выявление особенностей газочувствительности многослойных максенов $Ti_3C_2T_x$, полученных с использованием травящих систем на основе HCl и фторидов лития, натрия и аммония, а также наноккомпозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_x$, образующихся в результате относительно низкотемпературного окисления рецепторных слоев максенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы. Для синтеза МАХ-фазы Ti_3AlC_2 использовали порошки титана (чистота >99%, ООО “Снабтехмет”), 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_3AlC_2 применяли NaF (ос. ч., ООО “РусХим”), LiF (ч., ООО “РусХим”), NH_4F (ч., ООО “РусХим”) и соляную кислоту HCl (х. ч., ООО “РусХим”). Для деляминирования максенов использовали водный раствор (25 мас. %) гидроксида тетраметиламмония (Technic, Франция).

Методика получения исходной МАХ-фазы подробно описана в статье [42]. В работе использовали модификацию синтеза в защитном расплаве солей [49–53] при избытке алюминия и недостатке углерода во избежание образования примесей карбида титана, т.е. соотношение компонентов составляло $n(Ti) : n(Al) : n(C) = 3 : 1.2 : 1.8$, к смеси порошков добавляли KBr в массовом соотношении $m(Ti + Al + C) : m(KBr) = 1 : 1$, температура синтеза составляла $1200^\circ C$, длительность выдержки – 5 ч.

Для получения образцов максена применяли 1.2 М раствор фторида лития/натрия/аммония в 6 М HCl, в 20 мл которого вводили МАХ-фазу в количестве 1 г. Температура синтеза составляла $45 \pm 2^\circ C$, длительность – 48 ч. Полученные порошки многослойных максенов отделяли центрифугированием, образцы промывали соляной кислотой и дистиллированной водой до pH 6–7, а далее подвергали умеренному расслоению в 12.5%-ном водном растворе гидроксида тетраметиламмония с ультразвуковой обработкой (30 мин). После промывки максенов и удаления недотравленной МАХ-фазы и примесного карбида титана с использованием центрифугирования образцы выделяли и сушили в вакууме при температуре $\sim 100^\circ C$.

Порошки максенов диспергировали в 1-бутаноле в ультразвуковой бане для получения функциональных чернил, которые применяли для нанесения методом микроплоттерной печати [42, 54] рецепторных

слоев на специализированных датчиках. Сушку выполняли при температуре $100^\circ C$ в вакууме, далее образцы хранили на воздухе при обычной влажности.

После измерения сенсорных свойств максенов при комнатной температуре датчики подвергали термической обработке при температурах 150 и $200^\circ C$ на воздухе в течение 5 ч. Для полученных в результате низкотемпературного частичного окисления наноккомпозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_x$ хеморезистивные свойства измеряли при рабочих температурах 125– $175^\circ C$.

Рентгенограммы поверхности образцов записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_α , разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) 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.

Раман-спектры регистрировали на рамановском спектрометре SOL Instruments Confotec NR500 (объектив $100\times/0.95$, лазер 633 нм). Во избежание окислительных процессов, характерных для максенов при локальном повышении температуры под действием лазера, мощность на образцах не превышала 3.2–4.8 мВт. Решетка – 600, время накопления сигнала – 60 с.

Исследование особенностей микроструктуры образцов $Ti_3C_2T_x$, синтезированных с помощью различных травящих систем, а также полученных наноккомпозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_x$ осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss) и с помощью двулучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа FIB-SEM Tescan Amber (Tescan s.r.o., Чехия) с использованием детекторов SE2, EsB и In-Lens (ускоряющее напряжение 1–10 кВ), а также просвечивающего сканирующего микроскопа JEM-1011 (JEOL, Япония).

Работу выхода электронов с поверхности материалов определяли с помощью Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ), которую выполняли на атомно-силовом микроскопе NT-MDT Solver Pro-M (NT-MDT, Россия). Измерения проводили на воздухе. Применяли зонд серии Etalon HA-HR с проводящим покрытием на основе W_2C .

Термическое поведение синтезированных порошков максена $Ti_3C_2T_x$ изучено на синхронном ДСК–ДТА–ТГА-анализаторе SDT-Q600 (TA Instruments) в алюминиевых тиглях в токе

воздуха со скоростью потока 250 мл/мин, со скоростью нагрева 10 град/мин в диапазоне температур 25–600°C.

Измерения газочувствительных свойств проводили на специализированной прецизионной установке [55–57]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью трех контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 50, 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента регулировали с помощью встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с применением тепловизора Testo 868. Полученные пленки максена изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: H_2 , CO, NH_3 , NO_2 , бензолу (C_6H_6), ацетону (C_3H_6O), метану (CH_4), этанолу (C_2H_5OH) и кислороду (O_2). В качестве источника анализируемых газов использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе. Для построения базовой линии газов применяли синтетический воздух, а при детектировании кислорода – азот (высокой чистоты, марка 6.0, содержание 99.9999%). Электрическое сопротивление пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 Гом. Некоторая часть измерений была проведена при комнатной температуре ($23 \pm 1^\circ C$).

При комнатной температуре отклик на все газы рассчитывали по формуле:

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

где R_{BL} – сопротивление базовой линии (для определения кислорода в качестве базовой линии использовали азот, для других газов – синтетический воздух), R_g – сопротивление при заданной концентрации газа-аналита.

При повышенной температуре (125–175°C) отклик на все газы рассчитывали по формуле:

$$S_2 = \frac{R_g}{R_{BL}}. \quad (2)$$

Отклик на кислород рассчитывали по обратному соотношению формулы (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов максена $Ti_3C_2T_x$, полученных с применением различных травящих систем $MF-HCl$ ($M = Na^+, Li^+, NH_4^+$)

На рентгенограммах образцов максена $Ti_3C_2T_x$ (рис. 1) видно, что применение всех травящих систем приводит к образованию максена, о чем

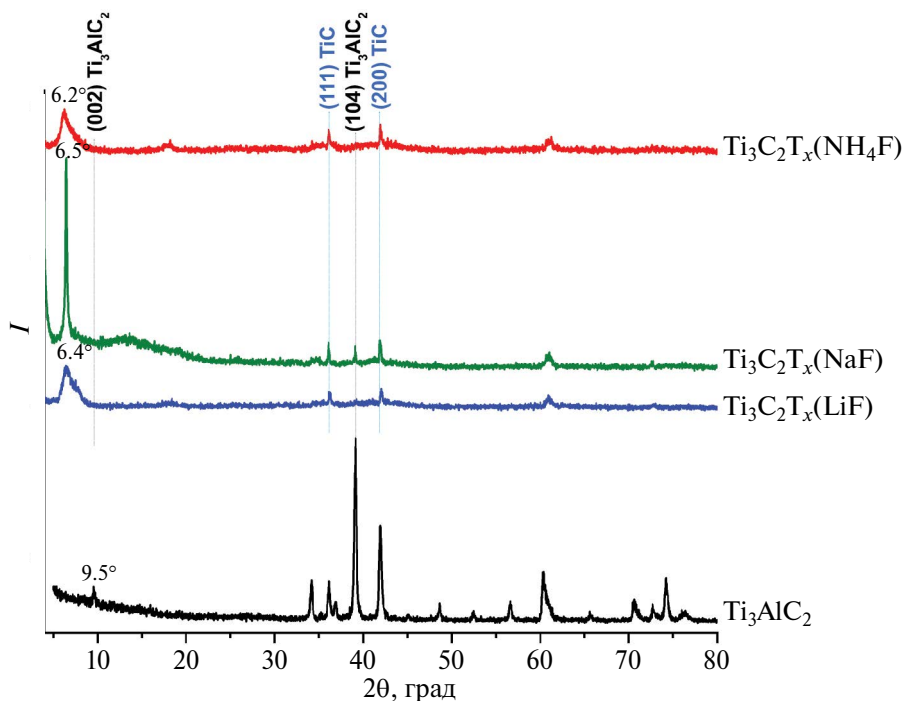


Рис. 1. Рентгенограммы исходной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 (черная) и образцов максена $Ti_3C_2T_x$, полученных с применением LiF (синяя), NaF (зеленая) и NH_4F (красная).

Таблица 1. Положение рефлекса (002) для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, а также отношение интенсивностей рефлексов (104) фазы Ti_3AlC_2 и (200) фазы TiC к интенсивности рефлекса (002) максена $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

Травящая система	Положение рефлекса (002) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, град	$I(104, \text{Ti}_3\text{AlC}_2)/I(002, \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x)$	$I(200, \text{TiC})/I(002, \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x)$
LiF–HCl	6.4	0.17	0.47
NaF–HCl	6.5	0.10	0.17
NH_4F –HCl	6.2	0.20	0.66

свидетельствует отсутствие или резкое снижение интенсивности рефлекса (104) МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и смещение положения рефлекса (002) от 9.5° до 6.4° , 6.5° и 6.2° в случае экспериментов с LiF, NaF и NH_4F соответственно. Последнее связано с увеличением межплоскостного расстояния от 9.3 (Ti_3AlC_2) до 13.8 (LiF), 13.6 (NaF) и 14.2 Å (NH_4F). Однако во всех образцах присутствуют кристаллические примеси исходной МАХ-фазы [58] и кубического карбида титана TiC [59]. Для оценки степени чистоты образца $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ рассчитывали соотношения интенсивностей рефлексов фазы Ti_3AlC_2 (104) и (002) максенов, а также наиболее интенсивного рефлекса фазы кубического карбида титана (200) [60] (табл. 1). С точки зрения фазовой чистоты можно выделить образец $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученный с использованием травящей системы NaF–HCl, в котором содержится минимальное количество кристаллических примесей.

Раман-спектры исходных порошков максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ представлены на рис. 2. Максены, как и многие кубические карбиды металлов и карбидные МАХ-фазы, не проявляют интенсивных полос, что в ряде случаев может затруднять идентификацию их спектров, а получаемые спектры могут изменяться вследствие окисления пучком лазера при проведении съемки. Из-за высокого риска окисления максенов пучком лазера при съемке рамановских спектров использовали низкую мощность лазера, при которой были исключены внешние процессы окисления. Как видно из рис. 2, для всех образцов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ наблюдаются уширенные собственные моды максена: ω_1 – ω_4 при ~ 210 , 383, 613 и 680 см^{-1} , что хорошо согласуется с литературными данными для объемного карбида титана (TiC) [61] и максена $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [62]. Следует отметить, что максимумы полос максена в ряде случаев смещены из-за различной функционализации поверхности и искажения кристаллической решетки из-за дефектов в слоях. Дополнительно к собственным полосам максена в спектрах присутствуют

интенсивные полосы $\omega_{\text{Ti-Cl}}$, ω_D и ω_G при ~ 333 , 1316 и 1584 см^{-1} соответственно. Линии ω_D и ω_G относятся к D- и G-полосам углерода, что является характерным для максенов [40, 63]. Стоит отметить, что наиболее интенсивные D- и G-полосы проявляются для образца $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (NaF). Узкая полоса $\omega_{\text{Ti-Cl}}$ по своему виду сильно отличается от остальных уширенных полос; наиболее подходящей структурой линии $\omega_{\text{Ti-Cl}}$ является хлорид титана, для которого характерно наличие наиболее интенсивной моды в указанном диапазоне [64]. В данном случае мода $\omega_{\text{Ti-Cl}}$ может относиться к связи Ti–Cl на поверхности максена, которая образовалась в результате функционализации поверхности после травления соляной кислотой. Наименьшую интенсивность моды $\omega_{\text{Ti-Cl}}$ наблюдали для образца $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученного с применением NaF.

Анализ микроструктуры полученных порошков максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ с помощью РЭМ и ПЭМ показал (рис. 3–5), что в целом они близки: типичная аккордеоноподобная структура агрегатов благодаря деламинированию разделилась на менее многослойные образования. Тем не менее для каждого образца можно выделить свои особенности. Так, для образца, полученного с использованием системы LiF–HCl (рис. 3а–3г), необходимо отметить рыхлость многослойных агрегатов из-за волнистости составляющих их листов максена. Данные же ПЭМ (рис. 3д–3з) показали, что наряду с достаточно крупными листами $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ размером до 1–2 мкм в образце присутствуют и более мелкие пластины максена неправильной формы размером 150–300 нм.

Для образца $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированного в солянокислом растворе NaF, отдельные листы максена в агрегате довольно тесно прижаты друг к другу (рис. 4а–4г). При этом на микрофотографиях ПЭМ (рис. 4д–4з) видно, что преимущественно образуются крупные многослойные частицы размером до 2–3 мкм, имеющие круглые отверстия.

Для образца $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученного с помощью NH_4F , также наблюдается образование агрегатов,

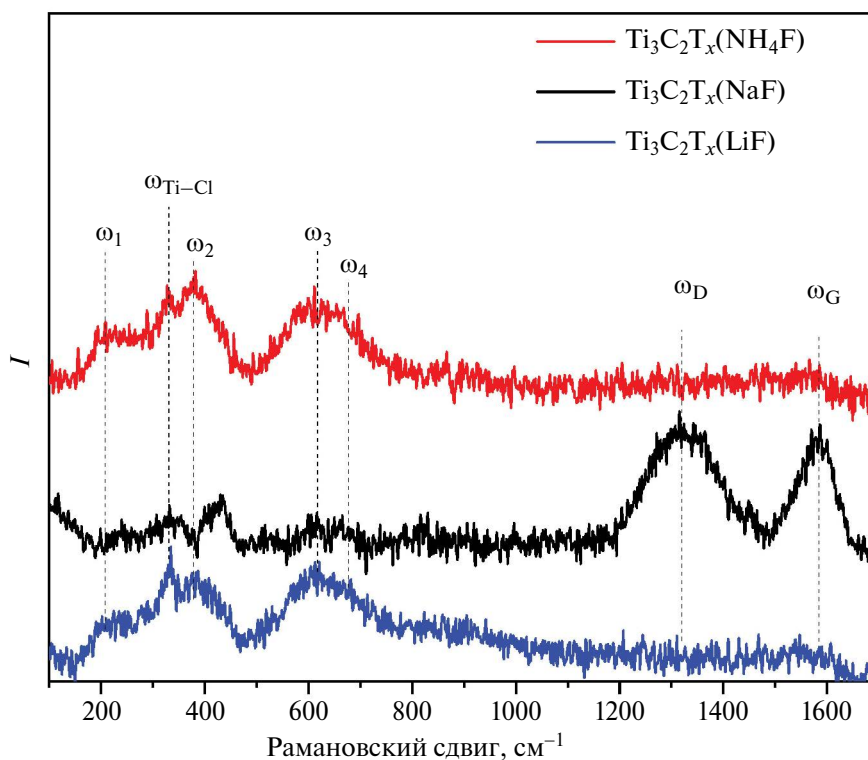


Рис. 2. Раман-спектры исходных порошков максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с помощью травящих систем $\text{MF}-\text{HCl}$, где $\text{M} = \text{Li}^+$ (синий), Na^+ (черный) и NH_4^+ (красный).

расстояния между плоскими слоями максена в которых являются промежуточными для образцов, полученных в системах $\text{LiF}-\text{HCl}$ и $\text{NaF}-\text{HCl}$ (рис. 5а–5г). ПЭМ показала, что в данном случае образуются как крупные многослойные частицы с рваными краями (рис. 5д, 5ж), так и более мелкие и малослойные частицы (рис. 5е, 5з).

По данным элементного EDX-анализа, примесь алюминия в составе покрытий максенов невысока и находится в интервале 0.2–0.3 ат. % (табл. 2). Соотношения $n(\text{F}) : n(\text{Cl})$ для образцов также различаются незначительно: наибольшее процентное содержание F-групп (94%) отмечено для покрытия $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученного под воздействием системы $\text{NaF}-\text{HCl}$, а наименьшее (89%) – под воздействием системы $\text{LiF}-\text{HCl}$. Это коррелирует с данными рамановской спектроскопии (рис. 2), которые констатировали минимальную интенсивность полосы, соответствующей связи $\text{Ti}-\text{Cl}$. Соотношение же $n(\text{F} + \text{Cl}) : n(\text{Ti})$ значительно выше для образца, синтезированного с применением фторида натрия, и составляет 1.03 по сравнению с остальными двумя образцами, для которых эта величина варьируется в интервале 0.50–0.54. Вероятно, это может свидетельствовать о достаточно высоком содержании

функциональных групп $-\text{OH}$ в слоях на основе $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированного в результате травления MAX-фазы Ti_3AlC_2 солянокислыми растворами LiF и NH_4F .

Поведение образцов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ при нагреве в токе воздуха (рис. 6) также аналогично: до температуры $\sim 100^\circ\text{C}$ происходит потеря массы, вызванная преимущественно удалением сорбированных молекул, прежде всего воды (в том числе из межслоевого пространства многослойных агрегатов), а при более высоких температурах на протекающий эндотермический процесс отщепления поверхностных групп $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{F}$ начинает накладываться экзотермический процесс окисления максенов, который сопровождается приростом массы. Это хорошо просматривается на врезках к рис. 6, на которых можно наблюдать постепенное расхождение кривых ТГА, полученных для атмосфер воздуха и аргона. Как известно [65], при нагревании в вакууме или инертной среде происходит ступенчатое отщепление сорбированной воды, а далее функциональных групп (фторидные группы отщепляются при наибольших температурах $>400-600^\circ\text{C}$). В зависимости от соотношения $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{OH}) : n(\text{F}) : n(\text{Cl})$ и микроструктуры образцов максенов, что существенно влияет

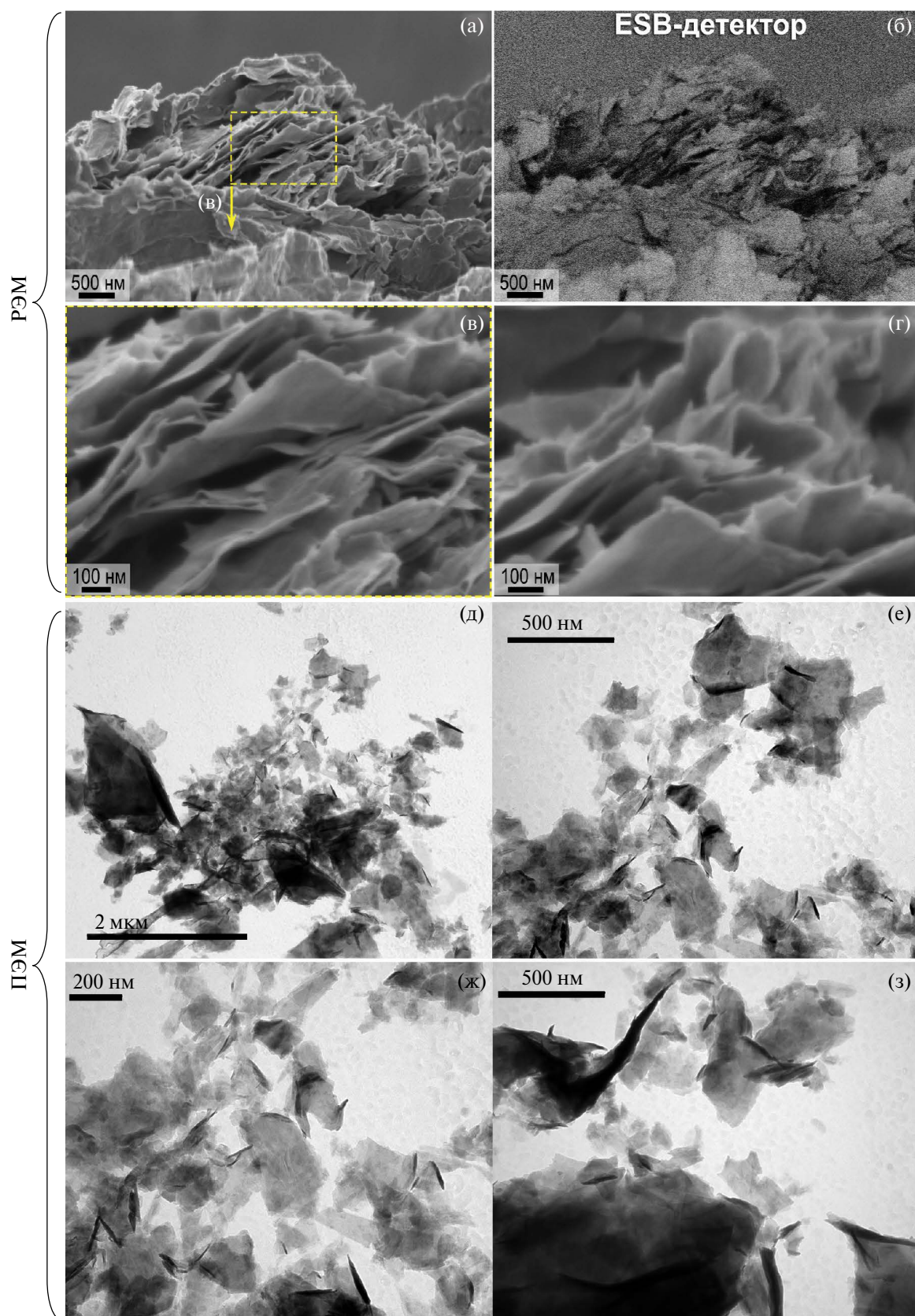


Рис. 3. Микроструктура порошка $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученного с применением системы LiF-HCl по данным РЭМ (а–г) и ПЭМ (д–з).

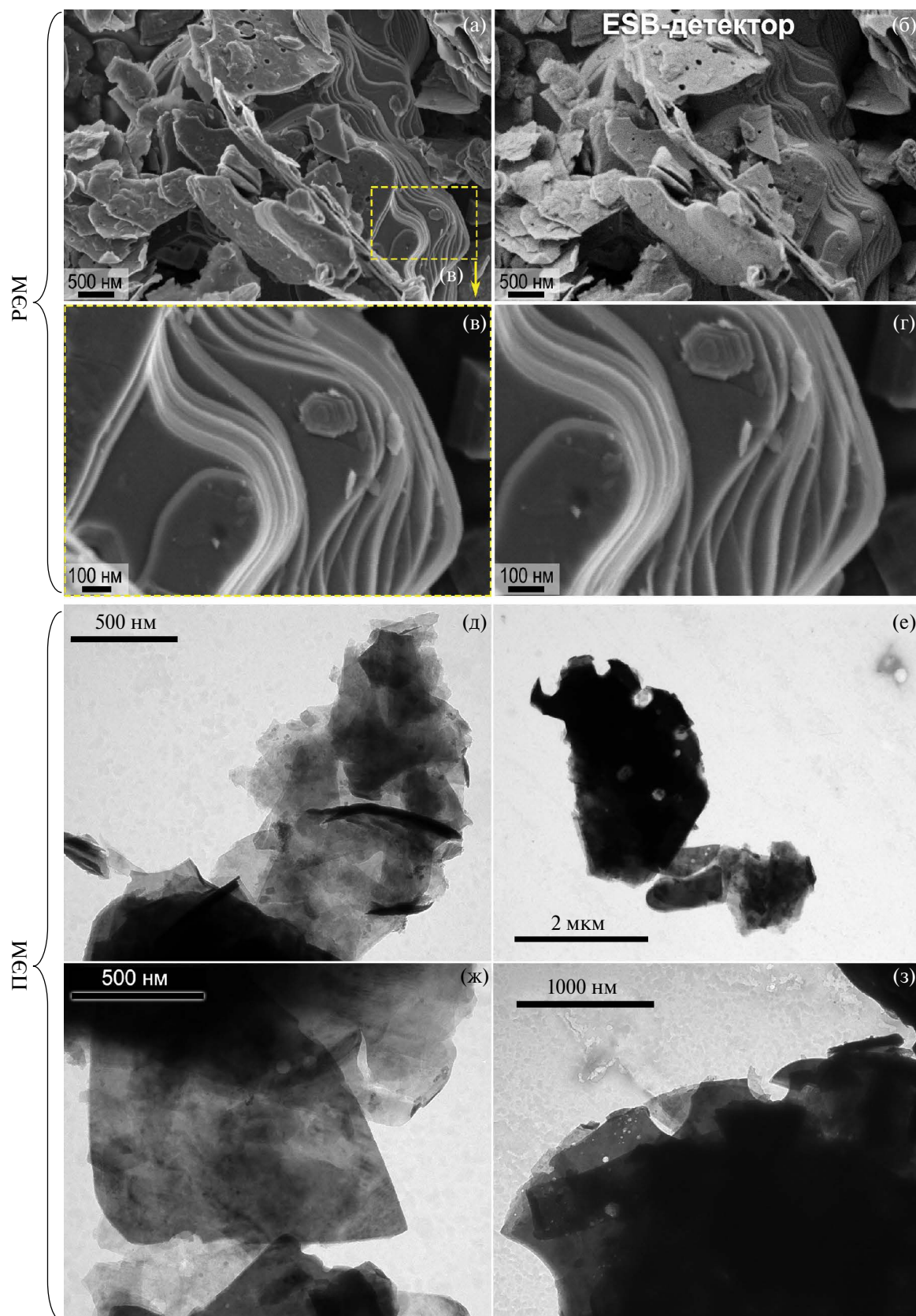


Рис. 4. Микроструктура порошка $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученного с применением системы NaF-HCl по данным РЭМ (а–г) и ПЭМ (д–з).

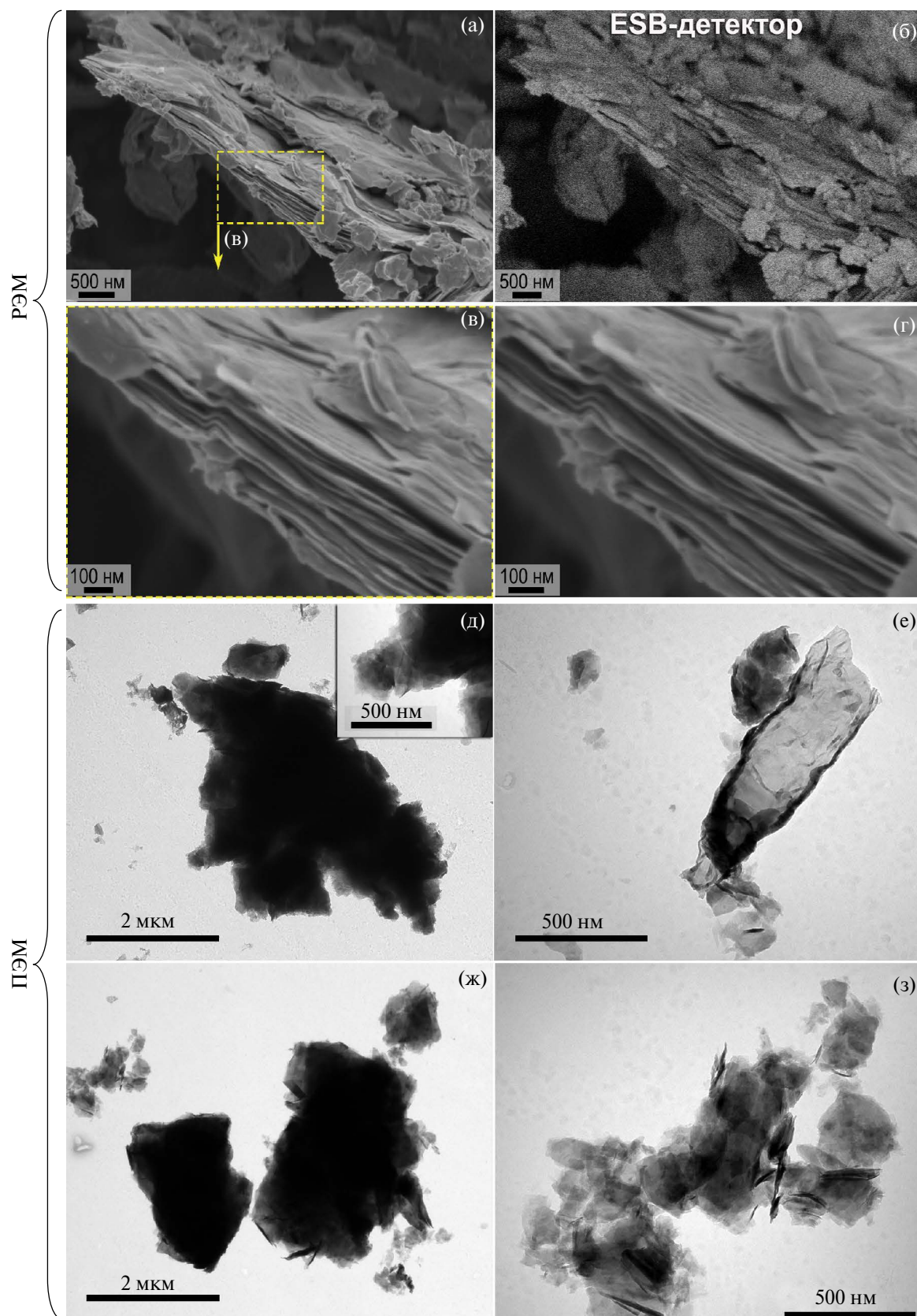


Рис. 5. Микроструктура порошка $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученного с применением системы $\text{NH}_4\text{F}-\text{HCl}$ по данным РЭМ (а–г) и ПЭМ (д–з).

Таблица 2. Содержание алюминия, а также соотношения $n(\text{F}) : n(\text{Cl})$ и $n(\text{F} + \text{Cl}) : n(\text{Ti})$ в составе покрытий $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ по данным EDX-анализа

Травящая система	Al, ат. %	$n(\text{F}) : n(\text{Cl})$	$n(\text{F} + \text{Cl}) : n(\text{Ti})$
LiF–HCl	0.28	89 : 11	0.54
NaF–HCl	0.32	94 : 6	1.03
NH_4F –HCl	0.23	90 : 10	0.50

на реакционную способность образцов в реакциях окисления, изменяются скорости протекающих параллельно процессов, это приводит к сложному характеру кривых ДСК и ТГА. Анализируя рис. 6, можно выделить образец, полученный с применением NaF, для которого можно констатировать меньшее количество сорбированной воды и содержание гидроксильных поверхностных групп, возможно, благодаря формированию более плотных агрегатов, что выражается в минимальной потере массы при температурах $< 200^\circ\text{C}$, которая сменяется ростом массы за счет окисления уже при $\sim 130\text{--}150^\circ\text{C}$. Для двух образцов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с помощью LiF и NH_4F , необходимо отметить дополнительный узкий и интенсивный экзоэффект с максимумом при 556 и 544°C соответственно, который сопровождается достаточно резкой потерей массы, возможно, связанной с выбросом материала из тигля. РФА порошков, полученных после нагрева максенов в токе воздуха до температуры 600°C , свидетельствует об образовании смеси фаз TiO_2 (с преобладанием анатаза) с примесью $5\text{--}11\%$ монокарбида титана TiC , который может как образовываться в результате термической деструкции максена, так и оставаться в образце как примесь в исходных порошках максена (рис. 1).

Для исходных порошков $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с применением различных травящих систем, методом КЗСМ определены значения работы выхода электрона с поверхности материалов. Так, для образцов, полученных с помощью LiF, NH_4F и NaF, работа выхода составила 4.44 ± 0.02 , 4.46 ± 0.12 и 4.45 ± 0.03 эВ соответственно. Как видно из этих значений, с учетом доверительного интервала все три образца обладают одинаковой работой выхода электрона, хотя можно было ожидать, что значение для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученного с помощью NaF, должно сильно отличаться от других из-за иного соотношения функциональных групп на поверхности материала. При этом данные значения ниже встречающихся в литературе, определенных методами КЗСМ или просто зонда Кельвина ($4.7\text{--}5.0$ эВ) [66, 67].

Скорее всего, это связано с тем, что в настоящей работе измерения проводили на воздухе, и работа выхода занижена по сравнению со значением, полученным при измерениях в вакууме, из-за поверхностного слоя воды.

Газочувствительные свойства исходных пленок максена $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

На первом этапе хеморезистивных измерений для полученных многослойных максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ комплексно изучена чувствительность к широкой группе газов-аналитов (100 ppm $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO , NH_3 , C_6H_6 , NO_2 , 1000 ppm H_2 , CH_4 и 10% O_2) при комнатной температуре. На рис. 7 представлена диаграмма селективности, составленная из откликов (в %, рассчитанных по формуле (1)) на различные газы, при комнатной температуре детектирования. Как видно из рис. 7, образцы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученные с помощью фторидов натрия и аммония, демонстрируют наибольший отклик (2 и 3% соответственно) на 100 ppm NH_3 , а максен $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированный с применением LiF, — на CO ($S_1 = 2.5\%$). Отклики на все другие газы значительно меньше и не превышают $1\text{--}2\%$. Для пленок максена также изучали отклики на 100 ppm NO_2 , которые составили порядка $20\text{--}30\%$, что значительно выше, чем на все другие газы. Однако для данного анализата наблюдается известный эффект, когда после его напуска и десорбции сопротивление не возвращается к значению базовой линии, что может свидетельствовать о необратимых процессах изменения поверхности максенов после воздействия газа или слишком прочном связывании. Стоит отметить, что отклики на все газы имеют так называемый p -тип, т.е. сопровождаются увеличением электрического сопротивления при напуске газов. Данная особенность является типичной для индивидуальных максенов и связана с характерными для них механизмами детектирования, основанными на переносе заряда между максеном и сорбирующейся молекулой газа, а также с увеличением межслоевого расстояния при адсорбции газов, приводящим к затруднению перехода носителей заряда между отдельными чешуйками.

Свойства покрытий наноккомпозитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$, полученных в результате частичного окисления максена $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ при температурах 150 и 200°C

После термообработки покрытий $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ на воздухе при температуре 150°C весь набор полос, характерный для исходных порошков, сохраняется, но некоторые моды изменяют свою

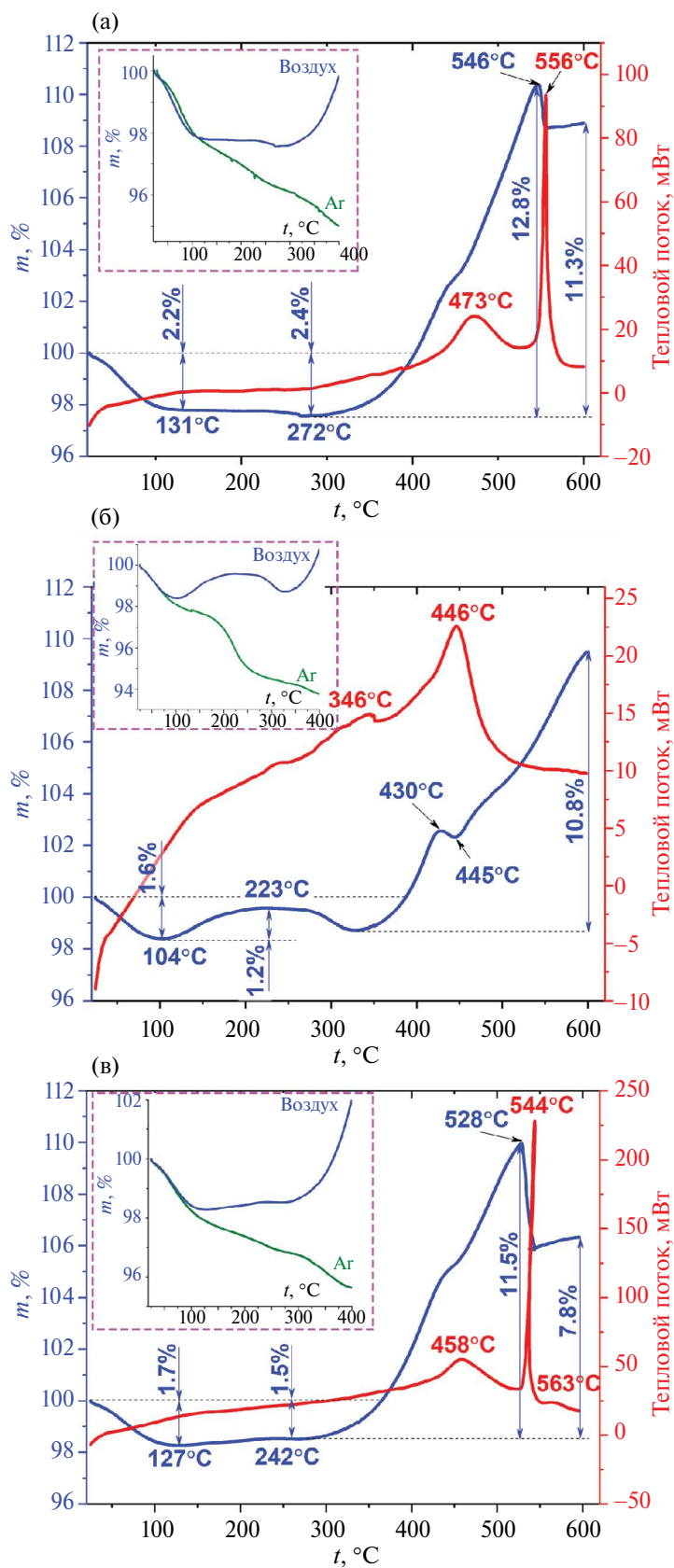


Рис. 6. Кривые ДСК (красные) и ТГА (синие) в токе воздуха образцов максена $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с помощью систем LiF-HCl (а), NaF-HCl (б) и $\text{NH}_4\text{F-HCl}$ (в); на врезках приведено наложение кривых ТГА на воздухе и в аргоне.

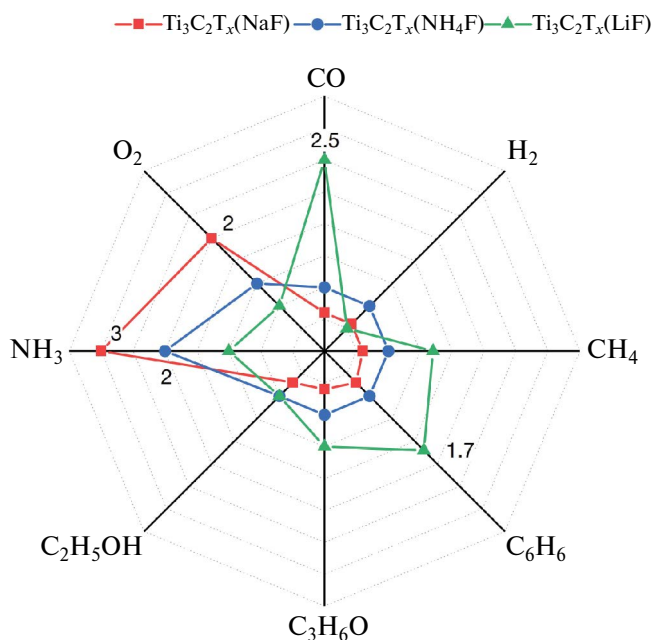


Рис. 7. Диаграмма селективности слоев индивидуальных максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с применением LiF (зеленый), NaF (красный) и NH_4F (синий), составленная из откликов (S_i , %) на различные газы (100 ppm CO, бензола, ацетона, этанола, NH_3 , а также 1000 ppm CH_4 , H_2 и 10% O_2), детектирование выполнено при комнатной температуре.

интенсивность (рис. 8а). Дополнительно у наблюдающихся для индивидуальных максенов полос начинают проявляться две новые моды (ω_{R1} и ω_{R2}) при 466 и 836 см^{-1} , которые лучше всего

видны на спектре образца $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированного на основе системы LiF–HCl. Природа полос ω_{R1} и ω_{R2} не до конца понятна, вероятнее всего, они относятся к связям Ti–O зародышей рутильной фазы TiO_2 [68, 69]. Данная особенность уже наблюдалась нами ранее при окислении максена Ti_2CT_x в результате его ступенчатого нагрева в токе воздуха [40]. Возможно, появление этих полос является следствием частичного окисления максена с образованием связи Ti–O, близкой по своим кристаллографическим свойствам к связи TiO_2 фазы рутила. Следует отметить, что моды ω_{R1} и ω_{R2} не являются самыми интенсивными для рутила, а рутильная фаза TiO_2 , как правило, не является низкотемпературной, она образуется при значительно более высоких температурах. Можно предположить, что образование не самых характерных полос ω_{R1} и ω_{R2} рутильной фазы является отличительной особенностью термообработки максенов.

На рис. 8б представлены КР-спектры покрытий максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ после их термообработки на воздухе при температуре 200°C. При использовании такого же режима съемки при записи спектров (~4.8 мВт) происходит окисление пленок под действием лазерного пучка либо стимуляция кристаллизации аморфизированного TiO_x . Поэтому пришлось дополнительно уменьшить мощность до ~3.2 мВт, что заметно отразилось на интенсивности получаемых полос. На полученных спектрах видны малоинтенсивные полосы ω_1 – ω_4 , ω_{D} – ω_{G} ,

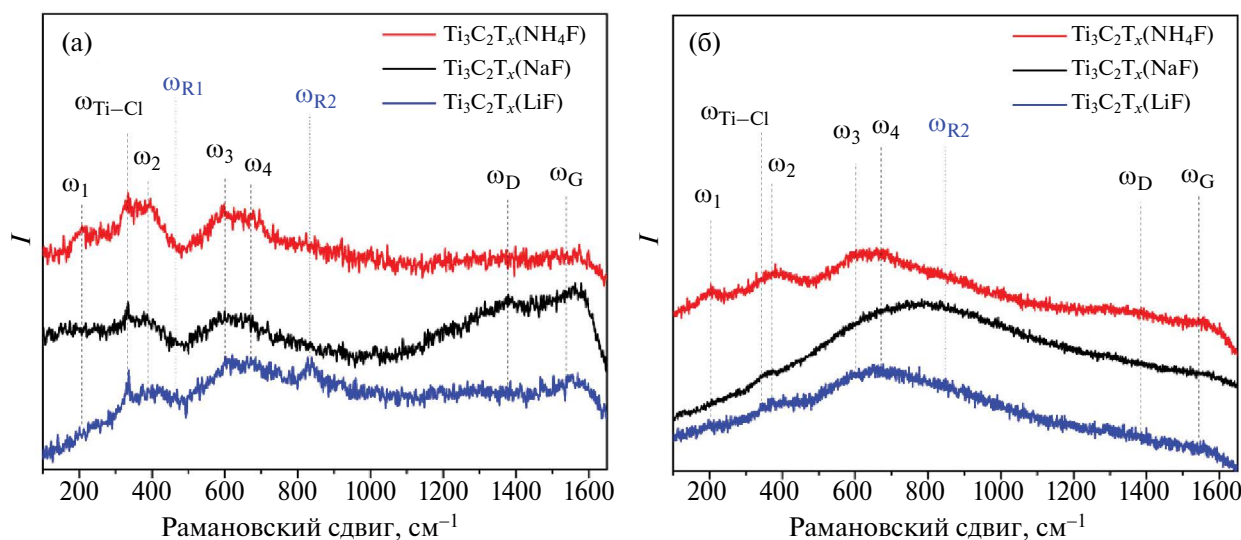


Рис. 8. Раман-спектры слоев максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с применением LiF (синий), NaF (черный) и NH_4F (красный), после их частичного окисления в результате термической обработки на воздухе при температурах 150 (а) и 200°C (б).

$\omega_{\text{Ti-Cl}}$ и ω_{R2} . Из полученных данных можно сделать вывод, что и после нагрева образцов максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ при температуре 200°C не образуется отдельной оксидной фазы TiO_x , возможно, из-за малых размеров образующихся кластеров.

Изучение газочувствительных свойств нанокompозитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$, полученных в результате термической обработки покрытий индивидуальных максенов при температуре 150°C , показало, что они изменились самым существенным образом. При комнатной температуре газочувствительность нанокompозитов исследовать не удалось из-за высокого сопротивления в атмосфере воздуха. Дополнительная термообработка позволила изучить хемосенсорные свойства полученных материалов при повышенных температурах ($125\text{--}175^\circ\text{C}$).

При нагреве до 125°C в бескислородной атмосфере азота сопротивление базовой линии составило ~ 100 МОм и меньше, что позволило изучить чувствительность к кислороду. На рис. 9а представлены отклики (отн. ед., рассчитанные по формуле (2)) на 10% O_2 : для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$ на основе максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с применением LiF, NaF и NH_4F , отклики составили 3.8, 1.1 и 1.1 соответственно. При напуске кислорода наблюдалось увеличение электрического сопротивления (отклик p -типа), что характерно для более классических кислородных MOS-сенсоров, например TiO_2 [70, 71]. Появившаяся высокая

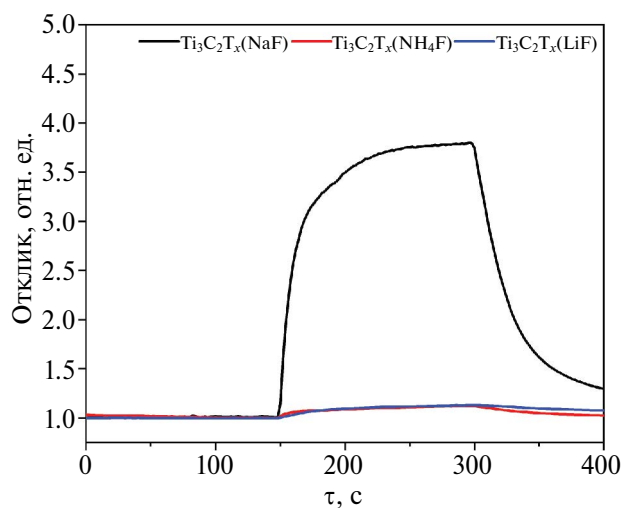


Рис. 9. Отклики (S_2) на 10% O_2 при рабочей температуре 125°C для нанокompозитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$ на основе максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированных в системах LiF–HCl (синяя), NaF–HCl (черная) и NH_4F –HCl (красная), после их частичного окисления при температуре 150°C .

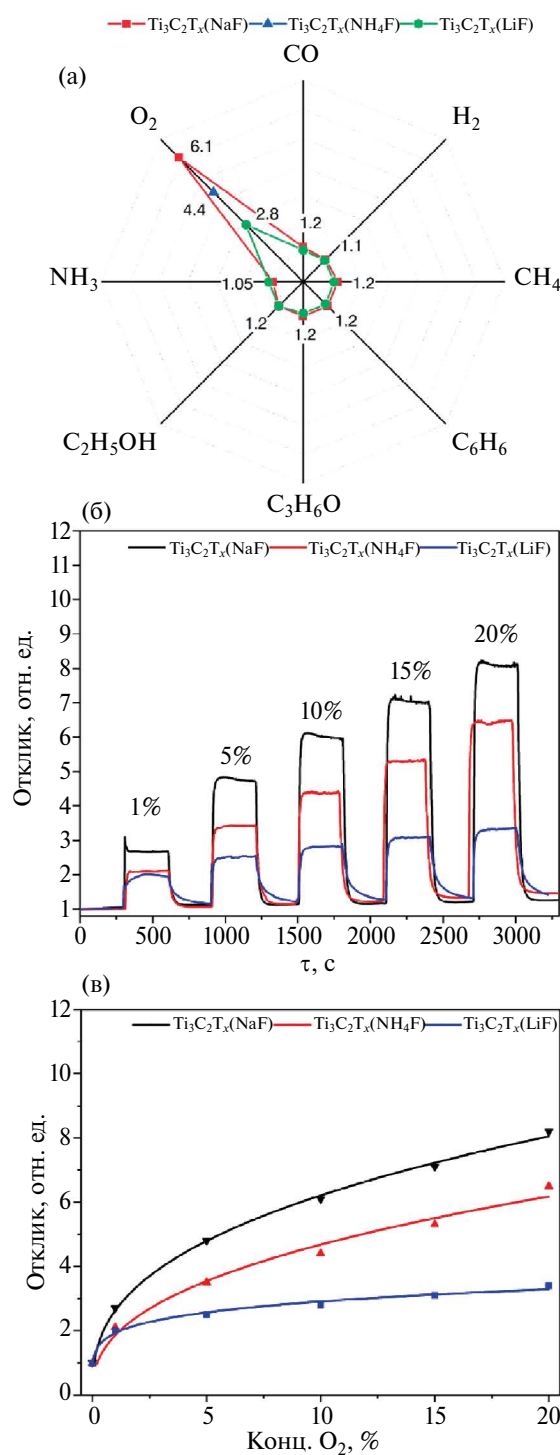


Рис. 10. Диаграмма селективности $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$ на основе максенов, полученных с использованием LiF, NaF и NH_4F , составленная из откликов (S_2) на различные газы (100 ppm CO , бензола, ацетона, этанола, NH_3 ; 1000 ppm CH_4 , H_2 ; 10% O_2) (а); отклики на 1–20% O_2 (б) и их зависимость от концентрации кислорода (в). Температура окисления слоев максенов — 200°C , температуры детектирования для образцов, полученных с применением LiF и NaF, — 150°C , а для образца, полученного с помощью NH_4F , — 175°C .

чувствительность к кислороду может быть связана с частичным окислением максена с образованием композитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$, что подтверждается данными рамановской спектроскопии, а также увеличением сопротивления покрытий. Стоит отметить, что высокий отклик на кислород получен при очень низкой температуре для данного типа кислородных сенсоров.

После дополнительной термической обработки на воздухе при температуре 200°C для всех образцов наблюдается повышенный отклик p -типа на кислород при рабочих температурах $150\text{--}175^\circ\text{C}$ (рис. 10). Так, на рис. 10а представлена диаграмма селективности на различные газы, составленная из откликов (в отн. ед., рассчитанных по формуле (2), температура детектирования 150°C) нанокompозитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$, полученных на основе максенов, синтезированных с применением фторидов натрия и лития. Для образца $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x(\text{NH}_4\text{F})$ помимо кислорода отклики на другие газы получить не удалось, так как сопротивление базовой линии было на уровне ~ 1 ГОм. Как видно, отклики на исследованные газы существенно превышают таковые, полученные для индивидуальных максенов, однако присутствует явная селективность по отношению к кислороду.

Показано (рис. 10б), что при увеличении концентрации кислорода от 1 до 20% отклик увеличивается от 2.7 до 8.2, от 2.1 до 6.5 и от 2 до 3.4 для нанокompозитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$ на основе максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированных в системах $\text{NaF}\text{--}\text{HCl}$, $\text{NH}_4\text{F}\text{--}\text{HCl}$ и $\text{LiF}\text{--}\text{HCl}$ соответственно). Зависимость отклика от концентрации кислорода хорошо описывается степенной функцией (рис. 10в), что является типичным для кислородных MOS-сенсоров [72].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследований изучено влияние природы травящих систем $\text{MF}\text{--}\text{HCl}$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$) на протекание процесса получения максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Установлено, что для всех случаев реакция протекает, однако, по данным РФА, несколько различаются фазовая чистота (наиболее чистый образец получен с применением NaF) и межслоевое расстояние: минимальное значение ($13.6 \text{ \AA}$) отмечено для образца на основе NaF , а максимальное ($14.2 \text{ \AA}$) — для образца на основе NH_4F . Несмотря на одинаковое содержание ионов F^- и Cl^- во всех травящих системах, соотношение $n(\text{F}) : n(\text{Cl})$ в максенах незначительно различается.

Минимальное содержание Cl-заместителей ($\sim 6\%$) отмечено для образца $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x(\text{NaF})$, а для образцов, синтезированных с помощью фторидов лития и аммония, установлено близкое содержание Cl-групп ($10\text{--}11\%$). Микроструктура агрегатов максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ также несколько различается, в частности, для образца, полученного с применением системы $\text{HCl}\text{--}\text{NaF}$, отмечено не только расслоение между чешуйками максена, но и заметная перфорированность самих плоскостей $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Работа выхода для всех трех образцов максенов находится в интервале $4.44\text{--}4.46 \text{ эВ}$.

Комплексное изучение хеморезистивных свойств покрытий $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, нанесенных методом микроплоттерной печати, показало, что при комнатной температуре удается зафиксировать отклик на достаточно большое количество газообразных аналитов. Отмечена повышенная чувствительность к аммиаку образцов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированных под воздействием систем $\text{NaF}\text{--}\text{HCl}$ и $\text{NH}_4\text{F}\text{--}\text{HCl}$ (отклики 100 ppm NH_3 составили 2 и 3% соответственно, что характерно для титансодержащих максенов [15, 17, 27–29, 35]), а максен $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированный с применением LiF , наиболее чувствителен при детектировании CO ($S_1 = 2.5\%$). Отклики на все другие аналиты значительно меньше ($< 1\text{--}2\%$). Для всех трех рецепторных материалов наблюдались высокие отклики ($\sim 20\text{--}30\%$) на 100 ppm NO_2 , однако они являются необратимыми.

Для улучшения сенсорных характеристик, прежде всего величины отклика, селективности и времени отклика и восстановления, рецепторные материалы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ подвергали относительно низкотемпературной термической обработке в воздушной атмосфере для формирования нанокompозитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$. Установлено, что частичное окисление максенов при умеренных температурах (150 и 200°C , выбранных с опорой на данные термического анализа) позволяет получить высокий селективный отклик на кислород при очень низких для данного типа сенсоров рабочих температурах ($125\text{--}175^\circ\text{C}$), что особенно характерно для материала, изготовленного с применением системы $\text{HCl}\text{--}\text{NaF}$. Механизм детектирования, вероятно, связан с большой дефектностью получаемых наноструктур $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$. Так, механизм детектирования кислородных MOS-сенсоров связан с поверхностными реакциями между кислородом и кислородными вакансиями (V_O). Можно предположить, что для полученных в данной работе частично окисленных максенов

применим аналогичный механизм за счет образовавшихся полупроводниковых зародышей фазы TiO_x , который более подробно описан в предыдущей работе [42], а пониженная температура детектирования может быть обусловлена сохранением более электропроводного ядра максонов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН). Микроструктура и фазовый состав образцов изучены с применением оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Qin Z., Zeng D. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 9. P. 6313. <https://doi.org/10.1039/C6CP07799D>
2. Wang H., Ma J., Zhang J. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2021. V. 33. № 30. P. 303001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abf477>
3. Peterson P., Aujla A., Grant K. et al. // *Sensors.* 2017. V. 17. № 7. P. 1653. <https://doi.org/10.3390/s17071653>
4. De Vito S., Massera E., Piga M. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2008. V. 129. № 2. P. 750. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.060>
5. Mahajan S., Jagtap S. // *J. Electron. Mater.* 2021. V. 50. № 5. P. 2531. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08761-7>
6. Mishra A., Basu S., Shetti N.P. et al. // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 2019. V. 30. № 9. P. 8160. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01232-0>
7. Reddy B.K.S., Borse P.H. // *J. Electrochem. Soc.* 2021. V. 168. № 5. P. 057521. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf4ea>
8. 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>
9. Nadargi D.Y., Umar A., Nadargi J.D. et al. // *J. Mater. Sci.* 2023. V. 58. № 2. P. 559. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-08072-0>
10. Wilson A. // *Metabolites.* 2015. V. 5. № 1. P. 140. <https://doi.org/10.3390/metabo5010140>
11. van der Sar I.G., Wijbenga N., Nakshbandi G. et al. // *Respir. Res.* 2021. V. 22. № 1. P. 246. <https://doi.org/10.1186/s12931-021-01835-4>
12. Licht J.-C., Grasmann H. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 24. P. 9416. <https://doi.org/10.3390/ijms21249416>
13. Liu C., Wang Q., Wang C. et al. // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2023. V. 40. P. E00215. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00215>
14. Deshmukh K., Kovářik T., Khadheer Pasha S.K. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 424. P. 213514. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213514>
15. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // *Nanomaterials.* 2023. V. 13. № 5. P. 850. <https://doi.org/10.3390/nano13050850>
16. Devaraj M., Rajendran S., Hoang T.K.A. et al. // *Chemosphere.* 2022. V. 302. P. 134933. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134933>
17. 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>
18. Choi S.-J., Kim I.-D. // *Electron. Mater. Lett.* 2018. V. 14. № 3. P. 221. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0044-z>
19. Li Q., Li Y., Zeng W. // *Chemosensors.* 2021. V. 9. № 8. P. 225. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080225>
20. Riazhi H., Taghizadeh G., Soroush M. // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 17. P. 11103. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05828>
21. Ho D.H., Choi Y.Y., Jo S.B. et al. // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. № 47. P. 2005846. <https://doi.org/10.1002/adma.202005846>
22. Sivasankarapillai V.S., Sharma T.S.K., Hwa K.-Y. et al. // *ES Energy Environ.* 2022. <https://doi.org/10.30919/eesec8c618>
23. Alwarappan S., Nesakumar N., Sun D. et al. // *Biosens. Bioelectron.* 2022. V. 205. P. 113943. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113943>
24. Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al. // *Micromachines.* 2023. V. 14. № 4. P. 725. <https://doi.org/10.3390/mi14040725>
25. Simonenko N.P., Glukhova O.E., Plugin I.A. et al. // *Chemosensors.* 2022. V. 11. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010007>
26. Khakbaz P., Moshayedi M., Hajian S. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 49. P. 29794. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09823>
27. Wu M., He M., Hu Q. et al. // *ACS Sensors.* 2019. V. 4. № 10. P. 2763. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b01308>
28. Lee E., VahidMohammadi A., Prorok B.C. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 42. P. 37184. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11055>

29. Yang Z., Liu A., Wang C. et al. // ACS Sensors 2019. V. 4. № 5. P. 1261.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00127>
30. Alhabeb M., Maleski K., Anasori B. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 18. P. 7633.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02847>
31. Lipatov A., Alhabeb M., Lukatskaya M.R. et al. // Adv. Electron. Mater. 2016. V. 2. № 12.
<https://doi.org/10.1002/aelm.201600255>
32. Shayesteh Zeraati A., Mirkhani S.A., Sun P. et al. // Nanoscale. 2021. V. 13. № 6. P. 3572.
<https://doi.org/10.1039/D0NR06671K>
33. Yang M., Huang M., Li Y. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2022. V. 364. P. 131867.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131867>
34. Sinha A., Ma K., Zhao H. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 590. P. 365.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.063>
35. Sun Q., Wang J., Wang X. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 32. P. 16987.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08350B>
36. Kvashina T.S., Uvarov N.F., Korchagin M.A. et al. // Mater. Today Proc. 2020. V. 31. P. 592.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.107>
37. Wang L., Zhang H., Wang B. et al. // Electron. Mater. Lett. 2016. V. 12. № 5. P. 702.
<https://doi.org/10.1007/s13391-016-6088-z>
38. Liu F., Zhou A., Chen J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 416. P. 781.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.239>
39. Wang L., Liu D., Lian W. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 1. P. 984.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.038>
40. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorobtsov P.Y. et al. // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 13.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010013>
41. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // Chemosensors. 2023. V. 11. № 2. P. 142.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020142>
42. 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>
43. Choi J., Kim Y., Cho S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 40. P. 2003998.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202003998>
44. Pazniak H., Plugin I.A., Loes M.J. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 4. P. 3195.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02223>
45. Kuang D., Wang L., Guo X. et al. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 416. P. 126171.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126171>
46. 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>
47. Zhang D., Yu S., Wang X. et al. // J. Hazard. Mater. 2022. V. 423. P. 127160.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127160>
48. Zhou Y., Wang Y., Wang Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 47. P. 56485.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c17429>
49. 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>
50. 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>
51. Luo W., Liu Y., Wang C. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 24. P. 7697.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01338F>
52. 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>
53. 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>
54. Simonenko N.P., Fisenko N.A., Fedorov F.S. et al. // Sensors (Switzerland). 2022. V. 22. № 3247. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/s22093473>
55. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Averin A.A. et al. // Biosensors. 2023. V. 13. № 4. P. 445.
<https://doi.org/10.3390/bios13040445>
56. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2099.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601520>
57. Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 539.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040143>
58. Lane N.J., Vogel S.C., Caspi E.N. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 18.
<https://doi.org/10.1063/1.4803700>
59. Aigner K., Lengauer W., Rafaja D. et al. // J. Alloys Compd. 1994. V. 215. № 1–2. P. 121.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90828-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90828-1)
60. Liu F., Zhou J., Wang S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 4. P. A709.
<https://doi.org/10.1149/2.0641704jes>
61. Qi Q., Zhang W.Z., Shi L.Q. et al. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 23. P. 6882. h
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.040>
62. Lioi D.B., Neher G., Heckler J.E. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. № 10. P. 6087.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01194>
63. Peng M., Wu Z., Wei W. et al. // Adv. Mater. Interfaces. 2022. V. 9. № 18. P. 2102418.
<https://doi.org/10.1002/admi.202102418>
64. Hildenbrand V.D., Fuess H., Pfaff G. et al. // Z. Phys. Chem. 1996. V. 194. № 2. P. 139.
https://doi.org/10.1524/zpch.1996.194.Part_2.139

65. Hart J.L., Hantanasirisakul K., Lang A.C. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. № 1. P. 522.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-08169-8>
66. Jing H., Lyu B., Tang Y. et al. // Small Sci. 2022. V. 2. № 11.
<https://doi.org/10.1002/smsc.202200057>
67. Hou C., Yu H., Huang C. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 37. P. 11549.
<https://doi.org/10.1039/C9TC03415C>
68. Ma R., Fukuda K., Sasaki T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 13. P. 6210.
<https://doi.org/10.1021/jp044282r>
69. Ma H.L., Yang J.Y., Dai Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. № 18. P. 7497.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.047>
70. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 463. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208>
71. Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al. // Thin Solid Films. 2019. V. 670. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>
72. 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>

EFFECT OF THE COMPOSITION OF THE ETCHING SYSTEM MF-HCl (M = Li⁺, Na⁺, NH₄⁺) ON THE GAS-SENSITIVE PROPERTIES OF Ti₃C₂T_x/TiO_x NANOCOMPOSITES

**E. P. Simonenko^{a, b, *}, A. S. Mokrushin^a, I. A. Nagornov^a,
V. M. Sapronova^{a, b}, Yu. M. Gorban^{a, b}, Ph. Y. Gorobtsov^a,
T. L. Simonenko^a, N. P. Simonenko^a, N. T. Kuznetsov^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

^b*D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,
Moscow, 125047 Russia*

^{*}*e-mail: ep_simonenko@mail.ru*

The influence of the nature of MF-HCl etching systems (M = Li⁺, Na⁺, NH₄⁺) on the process of synthesis of Ti₃C₂T_x MXenes on the basis of Ti₃AlC₂ MAX-phase, microstructure, phase purity, interlayer distance, composition of functional surface groups, thermal behavior and yield of the obtained products has been studied. The room temperature sensing properties of Ti₃C₂T_x receptor layers deposited by microplotter printing were studied with respect to a wide range of gas analytes (H₂, CO, NH₃, NO₂, NO₂, O₂, benzene, acetone, methane and ethanol). Increased sensitivity to ammonia was revealed for the MXenes obtained by exposure to hydrochloric acid solutions of sodium and ammonium fluorides and to carbon monoxide for the sample synthesized using the LiF-HCl system. High responses (~20–30% to 100 ppm NO₂) were observed for all three receptor materials, but sensor recovery processes were significantly hampered. To improve the sensing characteristics, Ti₃C₂T_x sensing layers were subjected to relatively low-temperature heat treatment in an air atmosphere to form Ti₃C₂T_x/TiO_x nanocomposites. It was found that a high and selective oxygen response at very low operating temperatures (125–175°C) was observed for the MXenes partially oxidized, which is particularly characteristic of the material produced using the HCl-NaF system.

Keywords: MXene, chemoresistive gas sensor, Ti₃C₂T_x, TiO₂