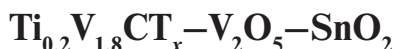


ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА



© 2024 г. Е. П. Симоненко^{а,*}, А. С. Мокрушин^а, И. А. Нагорнов^а, Ю. М. Горбань^{а,б},
Т. Л. Симоненко^а, Н. П. Симоненко^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

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

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 09.04.2024 г.

Принята к публикации 26.04.2024 г.

Разработана методика модифицирования аккордеоноподобного максена сложного состава $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ оксидами олова(IV) и ванадия путем гидротермального синтеза SnO_2 в водно-спиртовой среде в присутствии диспергированных частиц двумерного карбида ванадия-титана, нанесения методом микроплоттерной печати на специализированную подложку покрытия состава $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x-10$ мол. % SnO_2 с последующей термической обработкой на воздухе при температуре 300°C в течение 1 ч. Для сформированного нанокompозитного слоя $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SnO}_2$ комплексно изучены хемосенсорные свойства по отношению к ряду газов-аналитов: 100 ppm CO, NH_3 , NO_2 , бензола, ацетона, этанола, 1000 ppm H_2 , метана и 10% кислорода. Показана его высокая чувствительность и селективность к диоксиду азота при рабочих температурах 150 и 200°C : отклики на 100 ppm NO_2 составили 281 и 873% соответственно.

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

DOI: 10.31857/S0044457X24090013, **EDN:** JTDDAI

ВВЕДЕНИЕ

Максены как относительно новый класс неорганических функциональных материалов вызывают большой интерес благодаря сочетанию таких характеристик, как высокая электропроводность, большая удельная площадь поверхности, высокая вариативность составов самих слоев M_{n+1}C_n и их поверхностных групп Т, которые определяют широкие возможности изменения свойств [1–8]. Такой комплекс свойств предполагает их применение в составе рецепторных материалов хеморезистивных газовых сенсоров [9–17].

В настоящее время в качестве газочувствительных материалов предлагается применять двумерные карбиды титана [18–21], в первую очередь $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированный в [22]. Другие максены, например Mo_2CT_x и Nb_2CT_x , в качестве газочувствительных веществ исследованы в меньшей степени [23–30]. В этом же ряду находятся и ванадийсодержащие двумерные кар-

биды: для них в открытых литературных источниках найдено менее двух десятков публикаций по апробации для детектирования газообразных токсичных и взрывоопасных аналитов или газов-маркеров социально значимых заболеваний [31–34]. В работе [31] продемонстрировано влияние метода синтеза и состава поверхностных функциональных групп на газочувствительные характеристики максена V_2CT_x . Так, образец, полученный с помощью плавиковой кислоты, способен детектировать метан, а образец, полученный с помощью системы $\text{NaF} + \text{HCl}$, чувствителен лишь к формальдегиду. В работе [34] для V_2CT_x установлена возможность сверхбыстрого обнаружения SO_2 . Статья [32] освещает возможность детектирования не только полярных, но и неполярных газов, включая водород и метан, с низким пределом обнаружения (до 2 и 25 ppm соответственно) при комнатной температуре с помощью рецепторного слоя V_2CT_x , нанесенного на гибкую полиимидную подложку. В работе [35] изучены особенности

детектирования влажности и летучих органических соединений материала на основе сложного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ в составе мультисенсорного датчика с обработкой сигналов с применением современных математических методов.

Однако тенденция к агрегации листов максенов в ходе формирования покрытий значительно ухудшает их сенсорные свойства (сильно снижая удельную площадь поверхности и, соответственно, число адсорбционных центров), что частично решается путем их модифицирования вторым компонентом [36]: проводящими полимерами [37–39], графеном [40–42], щелочными реагентами [43], халькогенидами металлов [44–46], наночастицами благородных металлов [47, 48], а также полупроводниковыми оксидами металлов [49–55], которые являются традиционными рецепторными материалами для хеморезистивных газовых сенсоров. Так, в работе [50] формирование нанокompозита $V_2CT_x-V_2O_5$ повысило отклик на 15 ppm ацетона почти в три раза по сравнению с индивидуальным максеном. Ранее нами было показано, что в случае V_2CT_x введение в состав рецепторного материала оксида ванадия V_3O_7 в результате частичного окисления максена при минимальной температуре 250°C приводит к значительному изменению чувствительности [49] – увеличению величины отклика на ряд аналитов в несколько раз. Контролируемое окисление максена более сложного состава $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ [56] с образованием дополнительной фазы V_2O_5 позволило получить высокие отклики на NO_2 и кислород при температурах детектирования 125–200°C, при комнатной температуре отмечена хорошая чувствительность по отношению к ацетону, этанолу и аммиаку.

В некоторых исследованиях отмечалась перспективность подхода к улучшению сенсорных свойств материалов на основе максенов путем допирования сразу несколькими полупроводниковыми оксидами металлов, благодаря чему формируются различные гетеропереходы на границах раздела фаз [57–59].

В связи с этим целью настоящей работы является исследование сенсорных свойств композиционного материала на основе ванадийсодержащего двумерного карбида сложного состава $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$, допированного оксидами ванадия и титана, а также наночастицами полупроводникового оксида SnO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза МАХ-фазы $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$ использовали порошки титана (>99%, ООО “СНАБ-ТЕХМЕТ”), ванадия, (99.9%, 0.5–100 мкм, ООО “РусХим”), алюминия (≥98%, ООО “РусХим”), графита (>99.99%, ООО “Особо чистые вещества”), KBr (х. ч., ООО “РусХим”), для получения максена $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ – плавиковую (50%, ч., Micropur ULSI) и соляную (х. ч., ООО “РусХим”) кислоты.

Синтез исходной МАХ-фазы $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$ проводили по известной методике, описанной в работах [33, 56, 60]. Мольное соотношение $n(V) : n(Ti) : n(Al) : n(C)$ составляло 1.8 : 0.2 : 1.2 : 1.8, отношение $m(V+Ti+Al+C) : m(KBr) = 1 : 1$, температура термической обработки в среде аргона – 1100°C, длительность – 5 ч. Получение индивидуального многослойного (аккордеон-подобного) максена $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ осуществляли с использованием смеси концентрированных плавиковой и соляной кислот в объемном соотношении 3 : 2 при температуре $90 \pm 2^\circ C$ в течение 5 сут [35, 49, 56]. После выделения и промывки с помощью центрифугирования порошок максена сушили в вакууме при $\sim 80^\circ C$.

Введение 10 мол. % диоксида олова(IV) в состав максена $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ выполняли путем контролируемого осаждения и последующей гидротермальной обработки. Для этого навеску порошка $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ массой 10 мг подвергали диспергированию в 1 мл этилового спирта в ультразвуковой ванне в течение 20 мин, затем в реакционную систему вводили расчетный объем раствора хлорида олова(II) в разбавленной соляной кислоте. Далее значение pH доводили до 9 добавлением 5%-ного водного раствора $NH_3 \cdot H_2O$. Полученную реакционную систему помещали в стальной автоклав с тефлоновой вставкой объемом 5 мл и подвергали гидротермальной термообработке при 120°C в течение 1 ч (скорость нагрева составляла 2.5 град/мин). Твердую фазу продукта реакции отделяли центрифугированием, дважды промывали этанолом и диспергировали в 1 мл 1-бутанола (ч. д. а., ООО “ТД “Химмед”) в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Полученную дисперсию применяли в качестве функциональных чернил для микроплоттерной печати композиционного покрытия состава $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ –10 мол. % SnO_2 на поверхности специализированных датчиков. Нанесенные покрытия сушили при 80°C в вакууме, далее

образец хранили на воздухе при обычной влажности.

С целью дополнительного модифицирования материала полупроводниковым оксидом ванадия проводили термическую обработку датчика на воздухе в течение 1 ч при 300°C, что несколько превышает минимальную для формирования отдельной фазы оксида ванадия температуру термической обработки 250°C, представленную в работах [49, 56].

Рентгенограммы образцов регистрировали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение $\text{CuK}\alpha$, 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.

Исследование особенностей микроструктуры образцов исходного максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ и композиционных материалов на его основе проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью двулучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа Fib-Sem Tescan Amber (Tescan s.r.o., Чехия) при ускоряющем напряжении 2 кВ, а также просвечивающего сканирующего микроскопа JEM-1011 (JEOL, Япония).

Сенсорные свойства полученного композиционного материала $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--V}_2\text{O}_5\text{--SnO}_2$ измеряли на специализированной установке [61–63]. 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 $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--V}_2\text{O}_5\text{--SnO}_2$ изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: 100 ppm CO, NH_3 , NO_2 , бензола (C_6H_6), ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 1000 ppm H_2 , метана (CH_4) и 10% кислорода (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 (99.9999%). Температуру сенсорного элемента регулировали с помощью встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с применением тепловизора

Testo 868. Электрическое сопротивление пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 Гом.

Отклик на все газы рассчитывали по формуле:

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

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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение и исследование композиционного материала $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--V}_2\text{O}_5\text{--SnO}_2$

На рис. 1 представлена микроструктура полученного многослойного максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ по данным ПЭМ. Как видно из рис. 1, размер агрегатов варьирует по диаметру от 0.3 до 1.5 мкм, а по толщине от 0.35 до 2.5 мкм. При этом иногда встречаются относительно малослойные агрегаты толщиной ~30–150 нм, вероятно, отслоившиеся от крупных частиц. Расстояние между явно выделенными стопками максенов в составе аккордеоноподобного агрегата изменяется в интервале от 10 до 80–90 нм. Большое увеличение микроструктуры показывает, что на краю максеновых частиц могут встречаться мелкие глобулярные образования диаметром <5–15 нм, которые можно отнести к продуктам деградации максена, образовавшимся в ходе его промывки и сушки.

РФА (рис. 2) свидетельствует о том, что после вытравливания слоев алюминия из состава $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$ образуется достаточно чистый продукт, содержащий лишь небольшую примесь исходной МАХ-фазы. Рефлексы кубического VC, присутствовавшие в $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$, в синтезированном максене $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ не найдены. Следует отметить, что смещение положения рефлекса (002) от 13.5° до 8.7° иллюстрирует увеличение межслоевого расстояния от 6.6 (для МАХ-фазы) до 10.2 Å (для $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$).

Проведение гидротермального синтеза SnO_2 в присутствии максена приводит к существенной аморфизации продукта (рис. 2, рентгено-

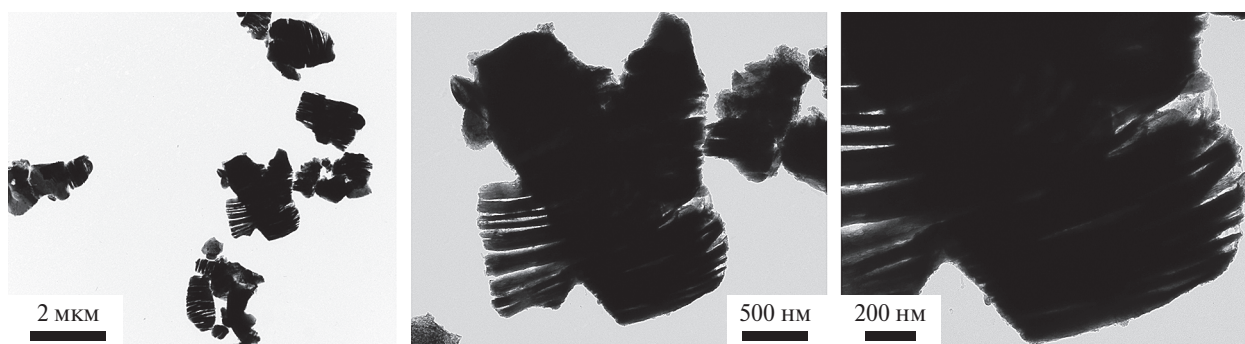


Рис. 1. Микроструктура полученного многослойного максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ по данным ПЭМ

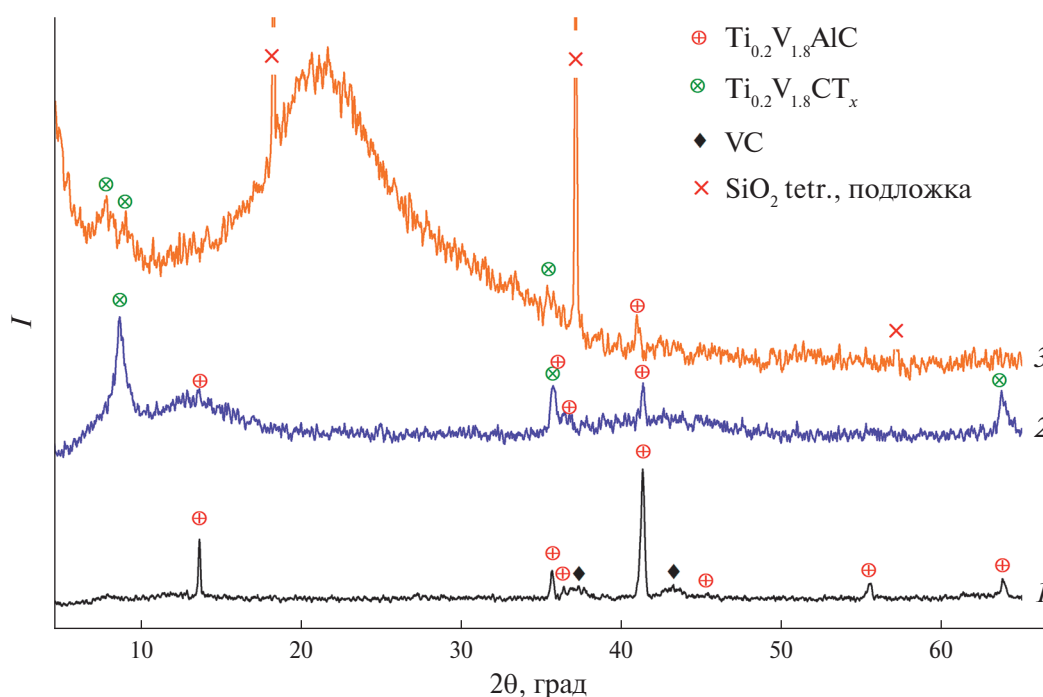


Рис. 2. Рентгенограммы исходной МАХ-фазы $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$ (1), синтезированного многослойного максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ (2) и композиционного материала $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--SnO}_2$, полученного в результате гидротермального синтеза (3)

грамма 3): интенсивность рефлексов, связанных с максеном $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$, кардинально уменьшилась. Кроме того, происходит раздвоение наиболее показательного рефлекса (002), что говорит о формировании нескольких фракций многослойного максена с межслоевыми расстояниями ~ 11.3 ($2\theta = 7.8^\circ$) и ~ 9.9 Å ($2\theta = 8.9^\circ$).

Как показывает ПЭМ (рис. 3), гидротермальный синтез диоксида олова при умеренной температуре приводит к тому, что отдельные наночастицы SnO_2 диаметром 2–5 нм, помимо образования собственных рыхлых и мало связанных агрегатов, внедряются в межслоевое пространство многослойных максенов (рис. 3, показаны желтыми стрелками) и покрывают их аккордеоноподобные агрегаты (показаны

зелеными стрелками). Тем не менее каркасные агрегаты модифицированного максена являются основной фазой в нанокompозите $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--SnO}_2$.

После окисления нанесенного на специализированную сенсорную подложку композита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--SnO}_2$ при температуре 300°C на рентгенограмме не наблюдается рефлекс (002) для оставшегося максена, о существовании которого говорит сохранившийся темно-серый цвет покрытия. Кроме того, на фоне чрезвычайно интенсивных рефлексов подложки (Al_2O_3 [64] и Pt [65]) с некоторым приближением можно выделить малоинтенсивные и чрезвычайно уширенные рефлексы фаз SnO_2 [66] и текстурированного V_2O_5 [67] с некоторым дефицитом по кислороду.

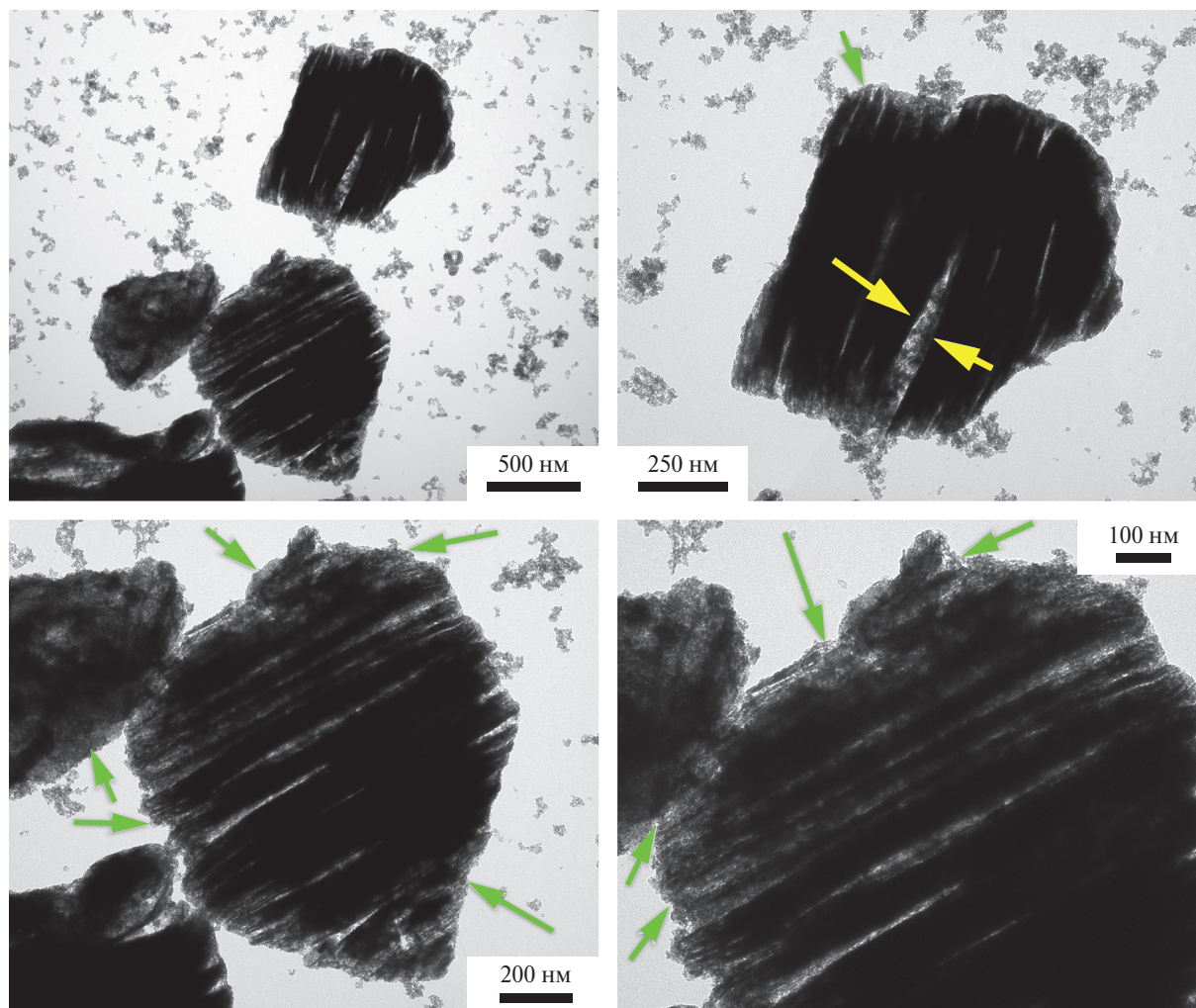
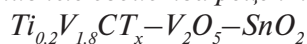


Рис. 3. Микроструктура композиционного наноматериала $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x-SnO_2$ по данным ПЭМ; желтыми стрелками обозначено внедрение наночастиц SnO_2 между слоями максена, зелеными — их расположение на поверхности аккордеоноподобных агрегатов

РЭМ покрытия $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x-V_2O_5-SnO_2$ (рис. 4) позволяет сделать вывод о существенной деградации многослойного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$, однако в объеме присутствуют и остаточные аккордеоноподобные агрегаты. Наблюдаемые трещины могут быть результатом разницы в термических коэффициентах расширения нанесенного изначально композиционного состава $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x-10$ мол. % SnO_2 и образовавшегося при окислении максена состава $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x-V_2O_5-SnO_2$. Высокая пористость данного рецепторного слоя создает предпосылки для его более высокой газовой чувствительности.

Хеморезистивные свойства рецепторного слоя



На первом этапе хеморезистивных изменений для полученного композитного слоя

$Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x-V_2O_5-SnO_2$ комплексно изучена чувствительность к широкой группе газов-аналитов (100 ppm CO , NH_3 , NO_2 , C_6H_6 , C_3H_6O , C_2H_5OH , 1000 ppm H_2 , CH_4 , 10% O_2) при рабочих температурах 200 и 150°C. На рис. 5 представлена диаграмма селективности, составленная из откликов на эти газы. Из всех анализируемых газов наибольший отклик наблюдается для NO_2 ($S = 873$ и 281% при рабочих температурах 200 и 150°C соответственно), он значительно превышает отклики на все другие газы. На врезке (рис. 5) представлены отклики на остальные газы. Стоит отметить заметные отклики при температуре детектирования 200°C на O_2 , CO , этанол, ацетон и аммиак: $S = 18, 18, 20, 32$ и 16% соответственно. При уменьшении рабочей температуры до 150°C отклики заметно снижаются.

Более подробно изучена чувствительность полученного композиционного материала

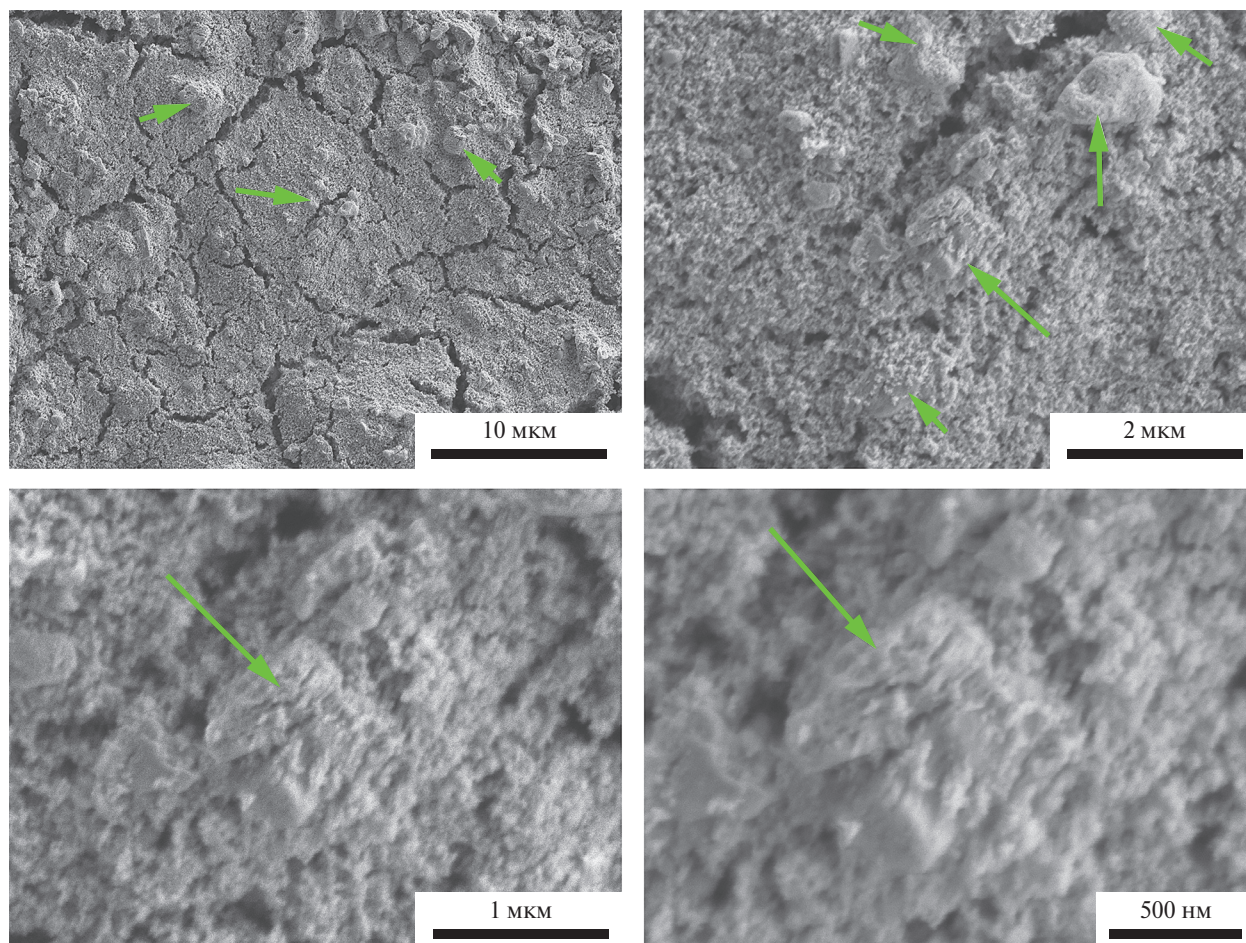


Рис. 4. Микроструктура покрытия $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-SnO}_2$ после его окисления при температуре 300°C и образования состава $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ по данным РЭМ. Стрелками обозначены агрегаты многослойного максена в составе материалов

$\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ по отношению к различным концентрациям NO_2 (4–100 ppm) при рабочей температуре 200°C (рис. 6). Показано, что при таком увеличении концентрации диоксида азота происходит повышение откликов от 74 до 873% соответственно. Такие величины откликов существенно выше, чем было установлено нами ранее для композиционного материала $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5$, для которого отклик на 100 ppm NO_2 при рабочей температуре 200°C составил $\sim 200\%$ [56]. Вероятно, это стало возможным благодаря более высокой удельной площади поверхности нанокompозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, в котором частицы диоксида олова приводят к увеличению расстояния между стопками пластин максена в агрегатах и препятствуют их повторному слипанию в ходе формирования покрытия и его сушки. Кроме того, для полученного в настоящей работе состава $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ отмечается слишком высокое сопротивление при комнатной темпе-

ратуре, которое не позволяет изучить его хемосенсорные свойства. Данный факт может быть связан с формированием барьеров Шоттки на более многочисленных границах раздела фаз.

На рис. 7 представлена воспроизводимость сигнала при детектировании 10 ppm NO_2 . Из рисунка видно, что после нескольких циклов напуска газа в течение короткого времени (150 с на напуск газа) происходит дрейф как значений отклика, так и базовой линии, что может быть связано с необратимой сорбцией NO_2 или высоким временем десорбции. С повышением времени восстановления до 500–1000 с сопротивление базовой линии возвращается до начальных значений, что свидетельствует об обратимости поверхностных процессов. Таким образом, данные явления могут свидетельствовать о различной скорости процессов адсорбции и десорбции NO_2 , что проявляется на экспериментальных графиках в виде дрейфующих значений.

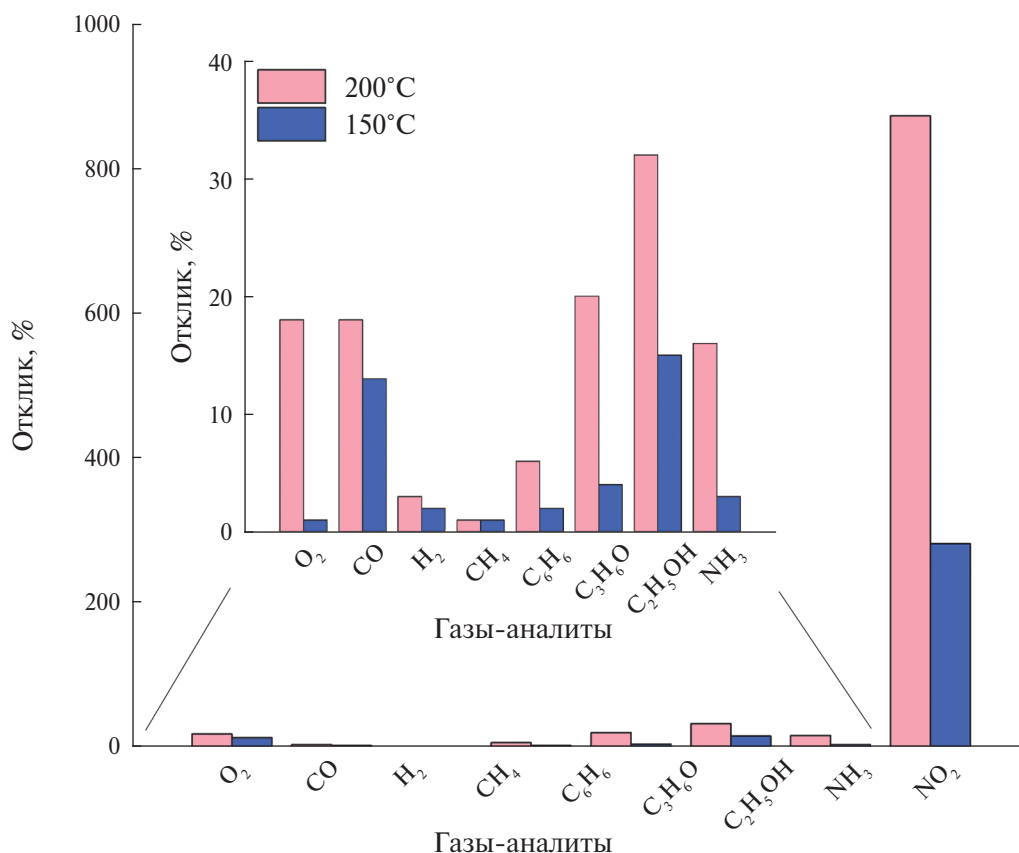


Рис. 5. Диаграмма селективности композиционного покрытия $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, составленная из откликов на различные газы (100 ppm CO, NH₃, NO₂, C₆H₆, C₃H₆O, C₂H₅OH, 1000 ppm H₂, CH₄, 10% O₂) при температурах детектирования 150 и 200°C

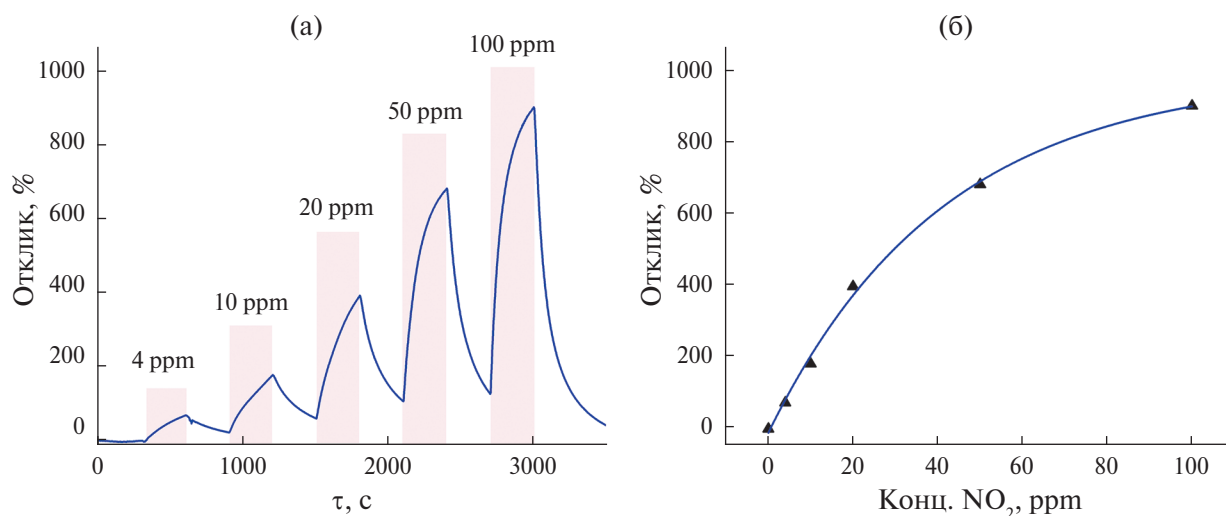


Рис. 6. Отклики композиционного покрытия $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ на 4–100 ppm NO₂ (а); зависимость отклика от концентрации NO₂ в газовой атмосфере (б); измерения проведены при рабочей температуре 200°C

При напуске аналита наблюдается увеличение (для O₂ и NO₂) или уменьшение (для всех других восстановительных газов) электрического сопротивления. Эта особенность явля-

ется типичной для детектирования указанных газов по механизму, описанному для полупроводниковых оксидов металлов *n*-типа, например оксидов олова(IV) и ванадия, входящих

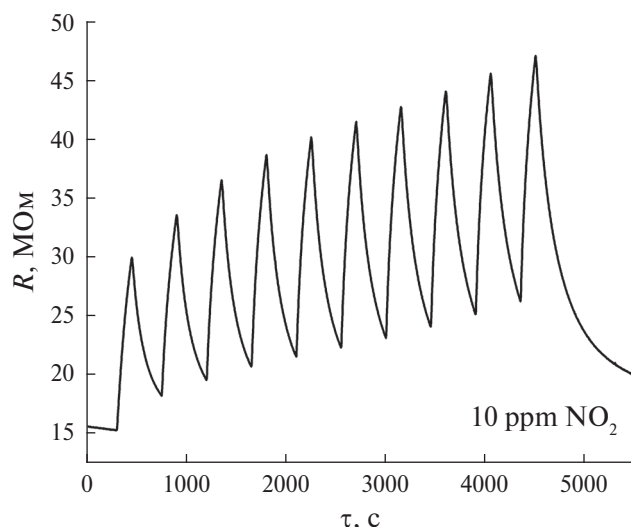


Рис. 7. Воспроизводимость сигнала композиционного покрытия $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ при детектировании 10 ppm NO_2 при рабочей температуре 200°C

в состав нанокompозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$. Как известно, этот механизм связан с наличием ионсорбированного кислорода на поверхности рецепторного материала, который принимает участие в окислительно-восстановительных реакциях с газами-аналитами, в результате которых происходит выделение или поглощение электронов и, соответственно, изменение электрического сопротивления рецепторного слоя. Отклик на кислород может быть обусловлен наличием кислородных вакансий или других дефектов, характерных для нестехиометрических оксидов металлов, в данном случае оксидов титана и ванадия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения композиционного материала на основе многослойного максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$, модифицированного наночастицами оксидов ванадия и олова, которая заключается в последовательных стадиях гидротермального синтеза SnO_2 в присутствии диспергированного аккордеоноподобного максена, микроплоттерной печати рецепторного слоя $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-SnO}_2$ и его дальнейшего частичного окисления на воздухе при температуре 300°C. Изучены особенности изменения фазового состава и микроструктуры продуктов.

Комплексно исследованы хемосенсорные свойства образовавшегося нанокompозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ по отношению к ряду газообразных аналитов. Выявлена его высокая

чувствительность и селективность при рабочих температурах 150 и 200°C по отношению к диоксиду азота: отклики на 100 ppm NO_2 составили 281 и 873% соответственно. Отмечена обратимость процессов адсорбции и десорбции (что не свойственно для индивидуальных максенов), а также высокие времена процесса десорбции, которые при ограничении по времени цикла десорбции могут привести к дрейфу базовой линии и, соответственно, величин отклика.

Повышенная чувствительность полученного материала $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ по сравнению с изученным ранее $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{-SnO}_2$ может быть связана с увеличением числа доступных адсорбционных центров и созданием гетеропереходов на границах раздела фаз.

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 об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pang J., Mendes R.G., Bachmatiuk A. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 1. P. 72. <https://doi.org/10.1039/C8CS00324F>
2. Tang Q., Zhou Z. // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58. № 8. P. 1244. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.04.003>
3. Iqbal A., Sambyal P., Koo C.M. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 47. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000883>
4. Vahid Mohammadi A., Rosen J., Gogotsi Y. // Science. 2021. V. 372. № 6547. <https://doi.org/10.1126/science.abf1581>
5. Lei J.-C., Zhang X., Zhou Z. // Front. Phys. 2015. V. 10. № 3. P. 276. <https://doi.org/10.1007/s11467-015-0493-x>
6. Hong Ng V.M., Huang H., Zhou K. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 7. P. 3039. <https://doi.org/10.1039/C6TA06772G>
7. Zhan X., Si C., Zhou J. et al. // Nanoscale Horizons. 2020. V. 5. № 2. P. 235. <https://doi.org/10.1039/C9NH00571D>
8. Zhang X., Zhang Z., Zhou Z. // J. Energy Chem. 2018. V. 27. № 1. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.ijechem.2017.08.004>

9. *Mashangva T.T., Goel A., Bagri U. et al.* // Appl. Mater. Today. 2024. V. 38. P. 102163.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102163>
10. *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>
11. *Venkateshalu S., Grace A.N.* // Appl. Mater. Today. 2020. V. 18. P. 100509.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100509>
12. *Alwarappan S., Nesakumar N., Sun D. et al.* // Biosens. Bioelectron. 2022. V. 205. P. 113943.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113943>
13. *Mehdi Aghaei S., Aasi A., Panchapakesan B.* // ACS Omega. 2021. V. 6. № 4. P. 2450.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05766>
14. *Bhardwaj R., Hazra A.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 44. P. 15735.
<https://doi.org/10.1039/D1TC04085E>
15. *Nahiriak S., Saruhan B.* // Sensors. 2022. V. 22. № 3. P. 972.
<https://doi.org/10.3390/s22030972>
16. *Tran V.A., Tran N.T., Doan V.D. et al.* // Micromachines. 2023. V. 14. № 2. P. 247.
<https://doi.org/10.3390/mi14020247>
17. *Qin R., Shan G., Hu M. et al.* // Mater. Today Phys. 2021. V. 21. P. 100527.
<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100527>
18. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 5. P. 850.
<https://doi.org/10.3390/nano13050850>
19. *Chourasia N.K., Rawat A., Chourasia R.K. et al.* // Mater. Adv. 2023. V. 4. № 23. P. 5948.
<https://doi.org/10.1039/D3MA00631J>
20. *Ta Q., Thakur D., Noh J.-S.* // Chemosensors. 2023. V. 11. № 9. P. 477.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11090477>
21. *Peng B., Huang X.* // Front. Chem. 2022. V. 10.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1037732>
22. *Naguib M., Kurtoglu M., Presser V. et al.* // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 37. P. 4248.
<https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
23. *Wang S., Jiang Y., Liu B. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2021. V. 343. P. 130069.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130069>
24. *Pazniak H., Varezchnikov A.S., Kolosov D.A. et al.* // Adv. Mater. 2021. V. 33. № 52. P. 2104878.
<https://doi.org/10.1002/adma.202104878>
25. *Kumar A.N., Pal K.* // Mater. Adv. 2022. V. 3. № 12. P. 5151.
<https://doi.org/10.1039/d2ma00301e>
26. *Rathi K., Arkoti N.K., Pal K.* // Adv. Mater. Interfaces. 2022. V. 9. № 22.
<https://doi.org/10.1002/admi.202200415>
27. *Thomas T., Ramos Ramón J.A., Agarwal V. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 336. P. 111872.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111872>
28. *Okawa A., Yang M., Hasegawa T. et al.* // Discov. Mater. 2023. V. 3. № 1. P. 12.
<https://doi.org/10.1007/s43939-023-00048-4>
29. *Wang P., Guo S., Zhao Y. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2024. V. 398. P. 134710.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134710>
30. *Wang W., Yao Y., Xin J. et al.* // Nanotechnology. 2024. V. 35. № 21. P. 215502.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad2b4a>
31. *Wu M., An Y., Yang R. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. № 6. P. 6257.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01059>
32. *Lee E., VahidMohammadi A., Yoon Y.S. et al.* // ACS Sensors. 2019. V. 4. № 6. P. 1603.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00303>
33. *Simonenko N.P., Glukhova O.E., Plugin I.A. et al.* // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010007>
34. *Guo L., Han H., Li Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 123. № 1.
<https://doi.org/10.1063/5.0156402>
35. *Simonenko N.P., Glukhova O.E., Plugin I.A. et al.* // Chemosensors. 2023. V. 11. № 7. P. 1.
36. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 850. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/nano13050850>
37. *Wang X., Zhang D., Zhang H. et al.* // Nano Energy. 2021. V. 88. P. 106242.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106242>
38. *Cai Y., Wang Y., Wen X. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2022. V. 1225. P. 340256.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340256>
39. *Qiu J., Xia X., Hu Z. et al.* // Nanotechnology. 2022. V. 33. № 6. P. 065501.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac33d3>
40. *Ma J., Zhai H., Zhang Z. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2023. V. 6. № 21. P. 19797.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.3c03615>
41. *Lee S.H., Eom W., Shin H. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 9. P. 10434.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b21765>
42. *Tran N.M., Ta Q.T.H., Noh J.-S.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 273. P. 125087.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125087>
43. *Zhang Y., Jiang Y., Duan Z. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2021. V. 344. № 2. P. 130150.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130150>
44. *Zhang Y., Li Y., Jiang Y. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2024. V. 411. P. 135788.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135788>

45. Tian X., Yao L., Cui X. et al. // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. № 10. P. 5505.
<https://doi.org/10.1039/D1TA10773A>
46. Le V.T., Vasseghian Y., Doan V.D. et al. // Chemosphere. 2022. V. 291. P. 133025.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133025>
47. Phuong Doan T.H., Hong W.G., Noh J.-S. // RSC Adv. 2021. V. 11. № 13. P. 7492.
<https://doi.org/10.1039/D0RA10879K>
48. Chen W.Y., Sullivan C.D., Lai S.-N. et al. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 33. P. 29195.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03272>
49. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // Chemosensors. 2023. V. 11. № 2. P. 142.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020142>
50. Majhi S.M., Ali A., Greish Y.E. et al. // Sci. Rep. 2023. V. 13. № 1. P. 3114.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-30002-6>
51. 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>
52. Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al. // Micromachines. 2023. V. 14. № 4. P. 725.
<https://doi.org/10.3390/mi14040725>
53. Wang C., Li R., Feng L. et al. // Chemosensors. 2022. V. 10. № 3. P. 109.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors10030109>
54. Wang J., Yang Y., Xia Y. // Sens. Actuators, B: Chem. 2022. V. 353. P. 131087.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131087>
55. Gasso S., Mahajan A. // ACS Sensors. 2022. V. 7. № 8. P. 2454.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.2c01213>
56. Симоненко Е.П., Мокрушин А.С., Нагорнов И.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2024. V. 69. № 4. В печати.
57. 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>
58. Yao Y., Han Y., Zhou M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. № 15. P. 8283.
<https://doi.org/10.1039/D1TA11018G>
59. Wu X., Gong Y., Yang B. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 581. P. 152364.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152364>
60. 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>
61. Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al. // Thin Solid Films. 2019. V. 670.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>
62. 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>
63. 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>
64. Schreyer M., Guo L., Thirunahari S. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2014. V. 47. № 2. P. 659.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714003379>
65. Davey W.P. // Phys. Rev. 1925. V. 25. № 6. P. 753.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.25.753>
66. Seki H., Ishizawa N., Mizutani N. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1984. V. 92. № 1064. P. 219.
https://doi.org/10.2109/jcersj1950.92.1064_219
67. The crystal structures of three new vanadium oxide minerals. 1957.
<https://doi.org/10.3133/tei684>

CHEMOSENSOR PROPERTIES of $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--V}_2\text{O}_5\text{--SnO}_2$ NANOCOMPOSITE

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

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

^bD.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, D.I. Mendeleev Russian Chemical and Technological University, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

The method of modification of accordion-like complex composition $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ MXene with tin(IV) and vanadium oxides by hydrothermal synthesis of SnO_2 in water-alcoholic medium in the presence of dispersed particles of two-dimensional vanadium-titanium carbide was developed. The $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--}10\text{mol.}\%\text{SnO}_2$ composition coating was carried out by microplotter printing on a specialized substrate followed by heat treatment in air at 300°C for 1h. For the formed layer $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x\text{--V}_2\text{O}_5\text{--SnO}_2$ nanocomposite chemosensor properties were comprehensively studied for a number of analyte gases: 100 ppm CO, NH_3 , NO_2 , benzene, acetone, ethanol, 1000 ppm H_2 , methane and 10% oxygen. Its high sensitivity and selectivity at operating temperatures of 150 and 200°C to nitrogen dioxide were shown: the responses to 100 ppm NO_2 were 281 and 873%, respectively.

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