

ПОЛУЧЕНИЕ И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ Ti_2ST_x ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫМ $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

© 2024 г. Е. П. Симоненко^{а,*}, А. С. Мокрушин^а, И. А. Нагорнов^а, С. А. Дмитриева^{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 06.03.2024 г.

После доработки 19.04.2024 г.

Принята к публикации 06.05.2024 г.

Изучен процесс модифицирования многослойного максена Ti_2ST_x путем гидротермального синтеза объемных иерархически организованных образований $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$. Показано, что в выбранных условиях происходит частичное окисление максена с образованием на поверхности его агрегатов наночастиц диоксида титана диаметром $\sim 3\text{--}10$ нм. Исследованы сенсорные свойства полученного композиционного материала при комнатной температуре и относительной влажности $65 \pm 3\%$ по отношению к широкому ряду газообразных аналитов (50 ppm CO, бензола, ацетона, этанола, 2500 ppm H_2 , CH_4 , 5% O_2 и 40 ppm NH_3 , NO_2). Установлена повышенная чувствительность при детектировании 40 ppm NH_3 и NO_2 : отклики составили 91 и 63% соответственно. Рассмотрены некоторые аспекты механизма детектирования. Полученные результаты показывают перспективность модифицирования многослойных максенов полупроводниковыми оксидами металлов и объемными иерархически сформированными образованиями с целью улучшения их хеморезистивных характеристик.

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

DOI: 10.31857/S0044457X24090146, EDN: JSGKKA

ВВЕДЕНИЕ

В связи с необходимостью непрерывного и корректного контроля экологической ситуации, вызванной развитием промышленности и ростом эксплуатации различных технических устройств, сопровождаемых увеличением газовых выбросов, интенсивно расширяется разработка новых эффективных хемосенсорных материалов [1–10]. Большой прикладной интерес в настоящее время вызывает и создание мобильных приборов, позволяющих выполнять мониторинг состояния здоровья человека, ориентируясь на молекулы-маркеры заболеваний [11–16]. Решение этих проблем может быть связано с переходом к портативным мультисенсорным устройствам [17–21], способным анализировать сложные газовые смеси, результат использования которых определяется набором задействованных газочувствительных нанома-

териалов. Поскольку для таких приборов желательно применение рецепторных материалов с максимально различающейся селективностью, рациональными являются разработка методов получения новых наноматериалов и всестороннее изучение их газовой чувствительности.

Классическими хеморезистивными сенсорными материалами являются полупроводниковые оксиды металлов [11, 22–27], однако, обладая несомненными преимуществами, они имеют и ряд недостатков, например относительно высокую температуру детектирования. Снижение данного параметра многие исследователи связывают с применением 2D-наноматериалов, для которых отмечается работоспособность при низких температурах (до комнатной) [28–31]. К таким перспективным газочувствительным материалам относят и максены [32–34]. Поскольку величины отклика и кинетические характери-

стики максенов значительно уступают таковым для материалов на основе полупроводниковых оксидов металлов, в последние годы интенсифицируются исследования по изучению хемосенсорных свойств гибридных наноматериалов, содержащих помимо максенов модификаторы различной химической природы, чаще всего наночастицы полупроводниковых оксидов металлов [35–37]. Обычно в качестве второй фазы используют полупроводники *n*-типа (SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 и др.) [38–46], а эффективность композиционных материалов максенов с полупроводниковыми оксидами металлов *p*-типа (NiO , Co_3O_4 , CuO , MnO_2 и др.) исследована в меньшей степени [47–55]. Так, в работе [52] обсуждается перспектива относительно низкотемпературного (140°C) детектирования этанола с помощью нанокompозита, содержащего Co_3O_4 и подщелоченный максен $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, для которого характерны отклик до 3500% и низкий предел обнаружения (~ 1 ppm). Перспективными рецепторными материалами для детектирования этанола показали себя и нанокompозиты состава $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ с мезопористой структурой, полученные в результате деструкции металлоорганического каркаса [54]. В статье [55] показана возможность определения формальдегида при комнатной температуре газочувствительным составом $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{Co}_3\text{O}_4$, управляемым пьезоэлектрическим наногенератором на основе массива нанопроволок $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, выращенных гидротермальным методом на титановой фольге. Композиционные материалы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x@\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, полученные методом самосборки, продемонстрировали высокую чувствительность при комнатной температуре по отношению к толуолу (отклик на 100 ppm толуола составил 514%) [53]. При этом можно отметить перспективность объемных, иерархически организованных гидроксидов *d*-элементов, например, кобальта в качестве компонента, повышающего общую пористость рецепторного материала на основе максена, облегчающих доступ сорбирующихся газов к адсорбционным центрам 2D-материала.

Данные о свойствах нанокompозитов на основе двумерного карбида титана Ti_2CT_x встречаются в литературе гораздо реже, чем для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, а для модифицированного неорганическими соединениями кобальта в открытой печати нами не найдены.

Целью настоящей работы является получение и исследование сенсорных свойств нано-

композита, полученного при гидротермальной модификации многослойного максена Ti_2CT_x иерархически организованными частицами $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы. Для синтеза МАХ-фазы Ti_2AlC использовали порошки титана ($>99\%$, ООО “СНАБТЕХМЕТ”), алюминия ($\geq 98\%$, ООО “РусХим”), графита ($>99.99\%$, ООО “Особо чистые вещества”), KBr (х. ч., ООО “РусХим”), а для получения из МАХ-фазы Ti_2AlC многослойного (аккордеоноподобного) максена состава Ti_2CT_x – фторид натрия NaF (ос. ч., ООО “РусХим”) и соляную кислоту HCl (х. ч., ООО “РусХим”).

Основной алгоритм получения МАХ-фазы Ti_2AlC подробно описан в предыдущих исследованиях [41, 43, 56, 57], а именно: применяли методику синтеза тугоплавких соединений в защитном расплаве солей [58–65], в качестве солевого компонента использовали бромид калия, соотношение компонентов составляло $n(\text{Ti}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$, $m(\text{Ti} + \text{Al} + \text{C}) : m(\text{KBr}) = 1 : 1$, температура синтеза – $1100 \pm 20^\circ\text{C}$, длительность – 5 ч, охлаждение с печью. Для получения многослойных агрегатов максена Ti_2CT_x использовали раствор 1.2 М фторида натрия в 6 М соляной кислоте [41, 43, 57, 66]. Деламинацию продукта после его выделения и очистки не проводили.

Для модификации Ti_2CT_x иерархически организованными образованиями состава $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ (10 мол. %) выполняли гидротермальную обработку дисперсии максена (10 мг Ti_2CT_x в 1 мл бутанола), к которой добавляли необходимый объем раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., $c = 0.05$ моль/л, ООО “ТД “Химмед”) и мочевины (х. ч., $c = 0.25$ моль/л, ООО “ТД “Химмед”) в этиловом спирте. Реакционную систему помещали в стальной автоклав с тефлоновой вставкой объемом 5 мл и подвергали гидротермальной термообработке при температуре 160°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 диспергировали в 1 мл 1-бутанола в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Полученную таким образом дисперсную систему применяли

в качестве функциональных чернил для микроплоттерной печати композиционного покрытия Ti_2CT_x-10 мол. % $Co(CO_3)_{0.5}(OH) \cdot 0.11H_2O$ на поверхности специализированных датчиков [43, 57, 67]. Сушку нанесенных покрытий осуществляли при температуре $80^\circ C$ в вакууме, далее образец хранили на воздухе при обычной влажности.

Термическое поведение функциональных чернил Ti_2CT_x-10 мол. % $Co(CO_3)_{0.5}(OH) \cdot 0.11H_2O$ в 1-бутаноле в токе воздуха (скорость потока 250 мл/мин) изучали с применением синхронного ДСК–ДТА–ТГА-анализатора SDT-Q600 (TA Instruments) в корундовых тиглях со скоростью нагрева 10 град/мин в диапазоне температур 25–1000°C.

Рентгенограммы исходных веществ и продуктов 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 (РФА) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Германия), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database (COD).

Раман-спектры регистрировали на спектрометре комбинационного рассеяния SOL Instruments Confotec NR500 (объектив 20, лазер 532 нм). Во избежание окислительных процессов, характерных для максенов при локальном повышении температуры под действием лазера, мощность на образцах не превышала 2 мВт. Решетка 600, время накопления сигнала 25 с.

Изучение микроструктуры образцов исходного максена Ti_2CT_x и полученного наноконкомпозита $Ti_2CT_x-Co(CO_3)_{0.5}(OH) \cdot 0.11H_2O$ проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением 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).

Измерения газочувствительных свойств наноконкомпозита проводили на специализированной прецизионной установке [68–71]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью трех контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100, 200 и 1000 мл/мин. Полученное покрытие

композиционного состава Ti_2CT_x-10 мол. % $Co(CO_3)_{0.5}(OH) \cdot 0.11H_2O$ изучали при фиксированной относительной влажности (RH) $65 \pm 3\%$ на чувствительность к следующим газам-аналитам: 50 ppm CO, бензола (C_6H_6), ацетона (C_3H_6O), этанола (C_2H_5OH), 2500 ppm H_2 , CH_4 , 5% O_2 и 40 ppm NH_3 , NO_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%). Электрическое сопротивление пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм. Для создания влажной атмосферы использовали специальную установку с барботером (при фиксированной температуре $24 \pm 1^\circ C$), RH газовой смеси контролировали цифровым проточным гигрометром Эксис. Все хемосенсорные измерения проводили при комнатной температуре ($24 \pm 1^\circ C$).

Отклик на все газы рассчитывали по формуле:

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

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение и исследование наноконкомпозита Ti_2CT_x-10 мол. % $Co(CO_3)_{0.5}(OH) \cdot 0.11H_2O$

Как видно из рис. 1, агрегаты аккордеоноподобного максена Ti_2CT_x имеют достаточно широкий интервал размеров: диаметр стопок слоев варьирует от 120 нм до ~1.2 мкм, толщина – от 300 нм до ~2 мкм. При этом на основании анализа микроструктуры встречающихся малослойных частиц можно сделать вывод, что отдельные слои максенов имеют дефекты в виде круглых отверстий, вероятно, унаследованных от структуры исходной МАХ-фазы.

Данные просвечивающей электронной микроскопии для модифицированной в результате гидротермальной обработки максеносодержащей дисперсии (рис. 2) свидетельствуют о том, что поверхность максеновых агрегатов покрывают

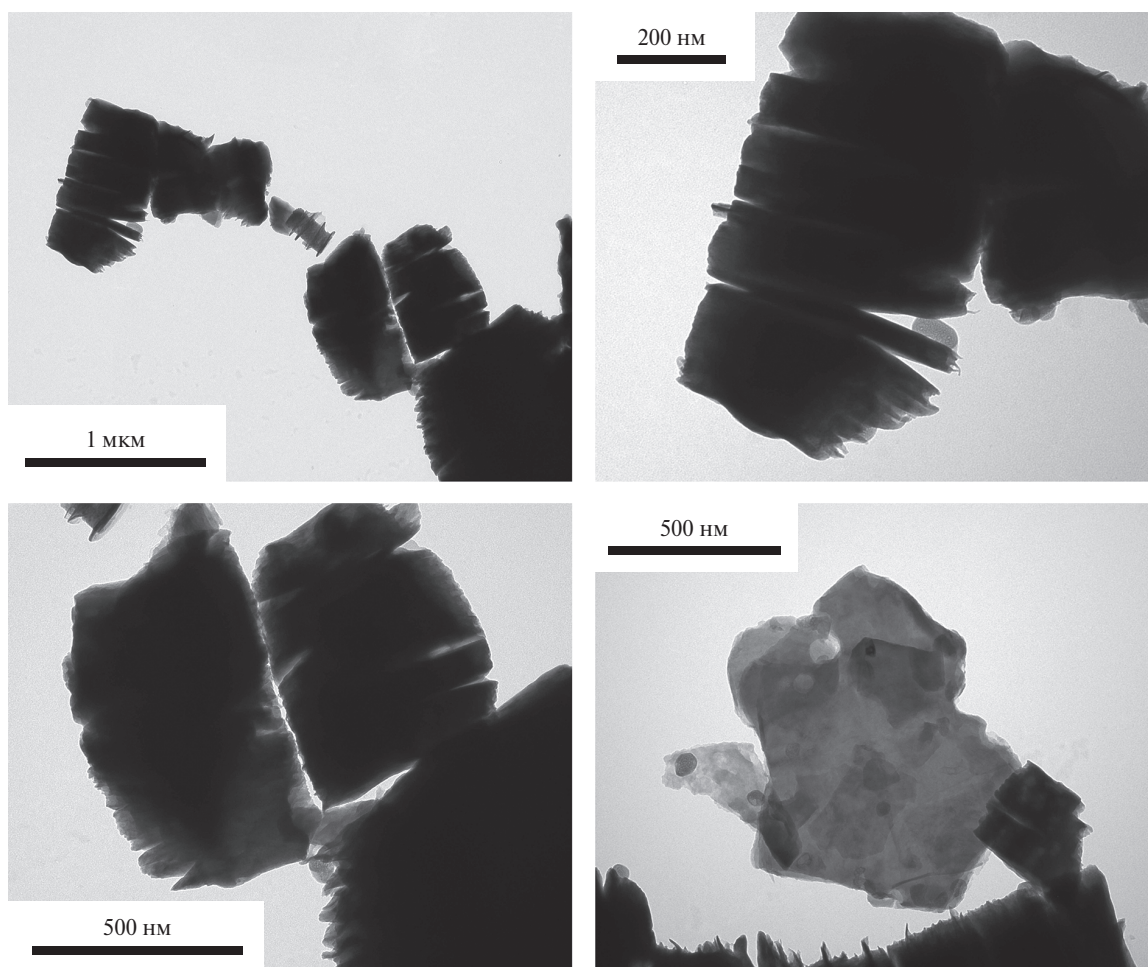


Рис. 1. Микроструктура синтезированных агрегатов аккордеоноподобного максена Ti_2CT_x по данным ПЭМ

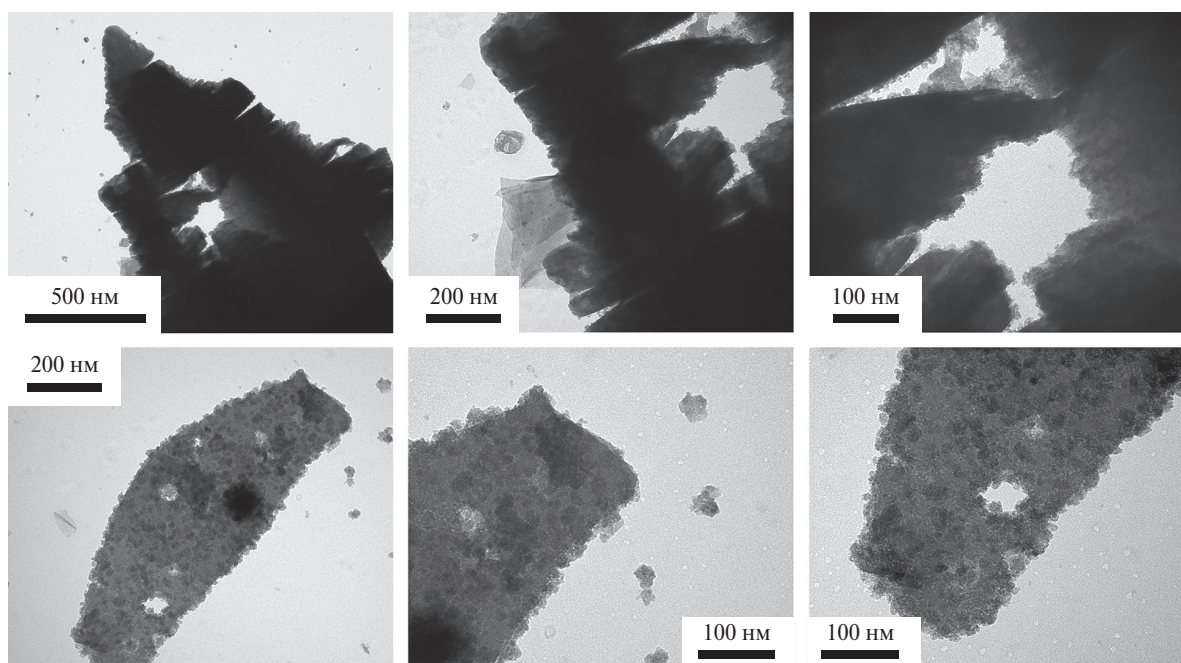


Рис. 2. Микроструктура частиц многослойного Ti_2CT_x после гидротермального синтеза $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ по данным ПЭМ

наночастицы диаметром порядка 3–10 нм. Поскольку для данных условий гидротермальной обработки смеси нитрата кобальта(II) с мочевиной свойственно формирование иерархически организованных структур диаметром >3–4 мкм [72, 73], образовавшиеся наночастицы можно отнести к диоксиду титана, который зачастую является продуктом гидротермальной обработки титансодержащих максенов при температурах 160–200°C [40, 74–76]. На отслоившихся малослойных максенах частицами TiO_2 плотно покрыты обе поверхности, что должно сказываться на электрохимических свойствах материала в целом.

Полученную дисперсию в 1-бутаноле композиционного материала, содержащего декорированные наночастицами TiO_2 аккордеоноподобные максеновые агрегаты и иерархически организованные образования $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$, изучали с помощью совмещенного ДСК/ТГА (рис. 3). Установлено, что нагрев до температуры $\sim 100^\circ\text{C}$ в токе воз-

духа приводит к практически полному удалению растворителя и сопровождается эндоэффектом с максимумом при 98°C ; при этом завершается основная потеря массы (~ 93 – 94%). Дальнейшее снижение массы в интервале температур 100– 550°C может быть связано с одновременно протекающими процессами деструкции фазы $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ (в интервале температур 225– 370°C [72, 77]), отщепления поверхностных функциональных групп и окисления максенов; к последнему можно отнести максимум экзотермического теплового эффекта при 394°C [43]. После температуры 550°C начинает превалировать процесс окисления, так как наблюдается прирост массы образца. Высокотемпературный тепловой эффект при 900– 1000°C , сопровождаемый потерей массы, можно отнести к восстановлению карбидной фазы оксидов кобальта(III) с образованием соединений кобальта в меньших степенях окисления.

Полученные функциональные чернила, содержащие наноккомпозит $\text{Ti}_2\text{CT}_x\text{--Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot$

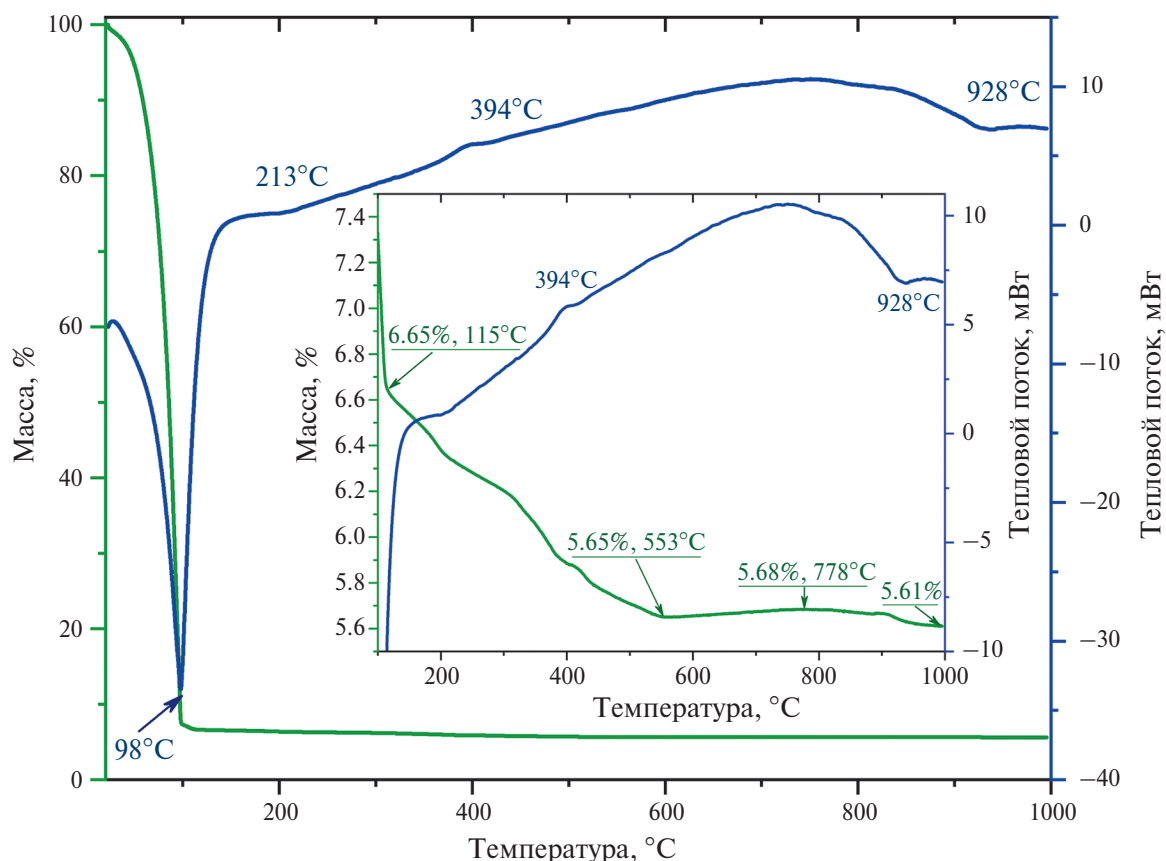


Рис. 3. Кривые ДСК (синяя) и ТГА (зеленая) использованных функциональных чернил (дисперсии наноккомпозита $\text{Ti}_2\text{CT}_x\text{--Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$) в токе воздуха

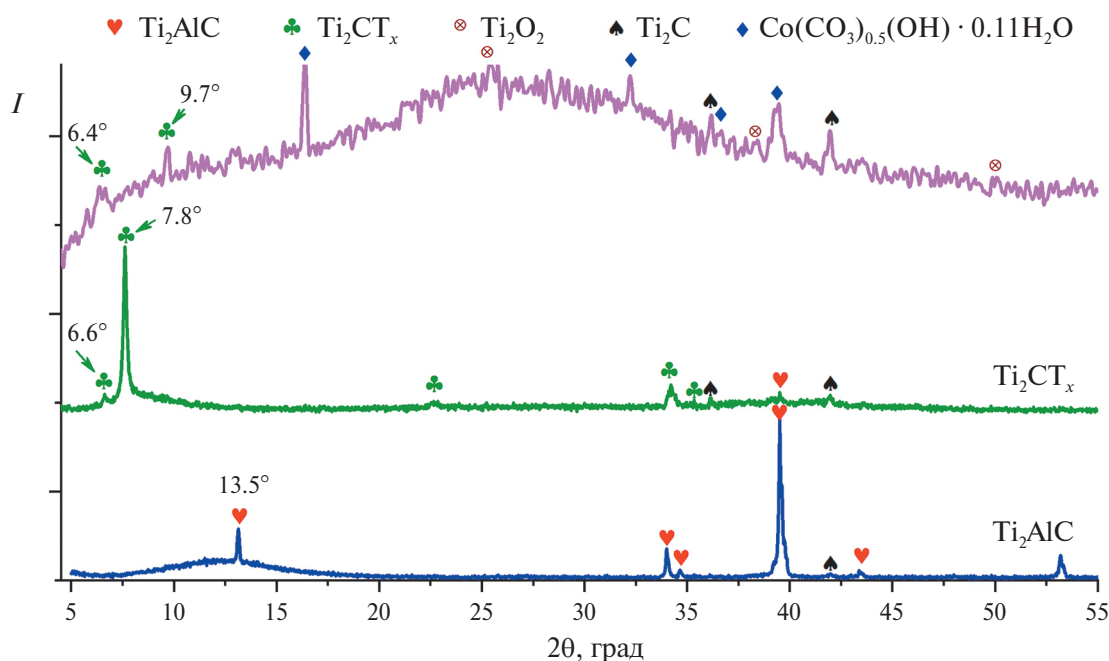


Рис. 4. Рентгенограммы исходного порошка МАХ-фазы Ti_2AlC , многослойного максена Ti_2CT_x и полученного в результате гидротермального синтеза нанокompозита (покрытие на стеклянной подложке)

$0.11\text{H}_2\text{O}$, использовали для формирования рецепторного слоя соответствующего состава, изученного с применением РФА (рис. 4), Раман-спектроскопии (рис. 5) и РЭМ (рис. 6). Установлено, что гидротермальная обработка дисперсии максена Ti_2CT_x приводит к его частичному окислению с образованием сильно аморфизованной фазы анатаза [78] (вероятно, из-за высокой дис-

персности). При этом наблюдается аморфизация и изменение межслоевых расстояний обеих фракций максена. Так, рефлекс (002) исходного порошка Ti_2CT_x максимальной интенсивности смещается в сторону больших углов (что можно связать с уменьшением межслоевого расстояния от 11.6 до 9.1 Å) с кардинальным уменьшением своей интенсивности, а малоинтенсивный рефлекс при $2\theta = 6.6^\circ$ — в сторону меньших углов до $\sim 6.4^\circ$, т.е. можно констатировать, что для максимально расслоенной фракции аккордеоноподобных максенов происходит дальнейшее незначительное увеличение межслоевого расстояния от 13.4 до 13.8 Å. Кроме того, в качестве примеси обнаружено некоторое количество кубического TiC. О формировании в выбранных условиях гидротермального синтеза модифицирующей фазы гидрата гидрокарбоната кобальта(II) $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ свидетельствуют относительно интенсивные рефлексы, отвечающие соединениям никеля и кобальта состава $\text{M}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) [79, 80].

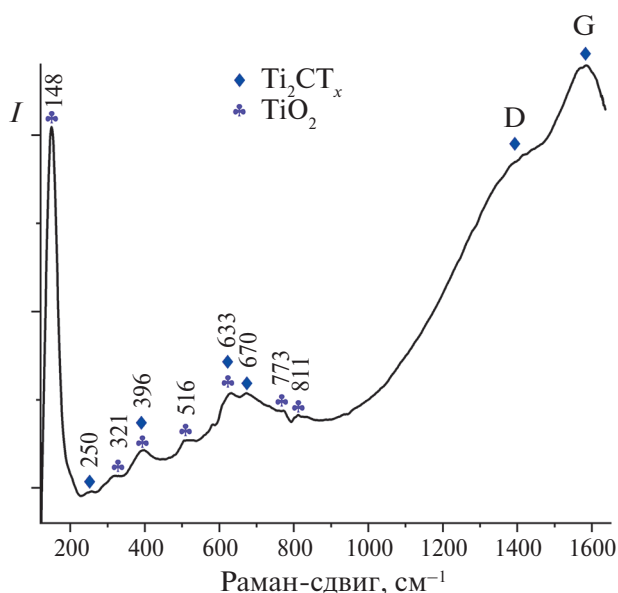


Рис. 5. Раман-спектр полученного композиционного покрытия $\text{Ti}_2\text{CT}_x\text{--Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

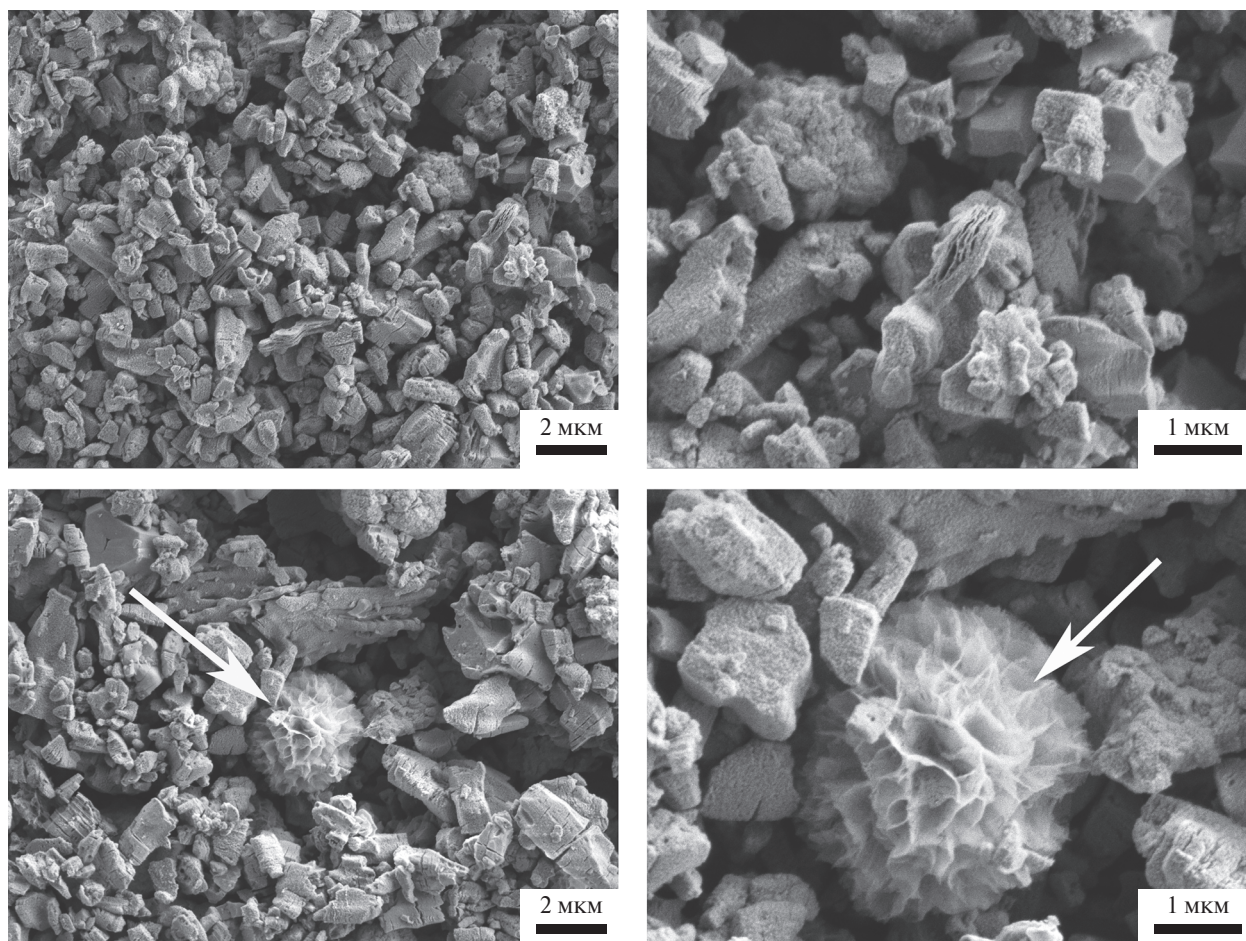


Рис. 6. Микроструктура композиционного покрытия $\text{Ti}_2\text{CT}_x-\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$, нанесенного методом микроплоттерной печати, по данным РЭМ; стрелками указаны включения $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

396, 633 и 670 см^{-1} . Кроме того, в области $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ присутствуют два уширенных интенсивных пика ω_D и ω_G , относящихся к D- и G-полосам углерода в составе максенов [81]. Интенсивная мода при 148 см^{-1} может быть отнесена к связи Ti–O в структуре анатаза, к данной фазе можно отнести и моды при 321 и 516 см^{-1} , а также перекрывающиеся с полосами максена пики при 396 и 633 см^{-1} . Малоинтенсивные моды при $773\text{--}811\text{ см}^{-1}$, согласно литературным данным, характерны для структуры рутила.

РЭМ рецепторного слоя показала (рис. 6), что он преимущественно состоит из аккордеоноподобных частиц максена с рельефной поверхностью, вероятно, за счет декорирования наночастицами TiO_2 , образовавшимися при гидротермальной обработке системы при температуре 160°C . При этом в структуру покрытия встроены иерархически организованные агрегаты в виде ажурных цветов диаметром $3\text{--}5\text{ мкм}$, микроструктура которых соответствует изучен-

ной ранее для фазы $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ [72, 73]. Формирование таких объемных образований может значительно увеличить пористость композиционного материала в целом и повысить доступность центров адсорбции, что принципиально важно для хемосенсорных материалов.

Хеморезистивные свойства рецепторного слоя $\text{Ti}_2\text{CT}_x\text{--}10\text{ мол. \% Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

Для полученного покрытия $\text{Ti}_2\text{CT}_x-\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$, допированного наночастицами TiO_2 , в сухой атмосфере (при $\text{RH} = 0\%$) при комнатной температуре наблюдалось высокое сопротивление ($>1\text{ ГОм}$), связанное с формированием гетеропереходов на границах раздела фаз, что не позволило провести измерения на имеющемся оборудовании. Известно, что максены гиперчувствительны к влажности, а увеличение относительной влажности сопровождается снижением электрического сопротивления. С этой целью была после-

довательно увеличена относительная влажность воздушного потока, выполняющего роль газа сравнения. При относительной влажности воздуха $65 \pm 3\%$ зафиксировано сопротивление базовой линии порядка 700–800 МОм, что позволило выполнить измерения газочувствительных свойств полученного композиционного покрытия.

Для него изучена чувствительность к широкой группе газов-аналитов: 50 ppm CO, C₆H₆, C₃H₆O, C₂H₅OH, 2500 ppm H₂, CH₄, 5% O₂ и 40 ppm NH₃, NO₂; на рис. 7 представлена диаграмма селективности. При напуске того или иного аналита наблюдалось увеличение (O₂ и C₆H₆) или уменьшение (CO, NH₃, NO₂, C₃H₆O, H₂, CH₄, O₂ и C₂H₅OH) электрического сопротивления, что обусловлено различными механизмами детектирования. На диаграмме селективности это изменение отображено с помощью знаков “+” и “–”. Знак “+” соответствует увеличению электрического сопротивления, знак “–” — уменьшению. Как видно из рис. 7, с увеличением сопротивления достигается отклик на O₂ и C₆H₆, а с уменьшением — на все остальные газы.

Увеличение сопротивления при напуске типичного восстановительного аналита бензола можно объяснить влиянием механизма детектирования, свойственного максенам и вызванного так называемым “набуханием” при сорбции газообразных веществ. Повышение же, хоть и незначительное, сопротивления материала при напуске кислорода может быть связано исключительно с влиянием наночастиц TiO₂, образовавшихся при гидротермальном синтезе Co(CO₃)_{0.5}(OH) · 0.11H₂O.

Снижение сопротивления нанокомпозитного слоя Ti₂CT_x–Co(CO₃)_{0.5}(OH) · 0.11H₂O, содержащего наночастицы TiO₂, при напуске типичных восстановительных газов-аналитов также можно связать с механизмом детектирования на основе полупроводниковых оксидов металлов *n*-типа, к которым относится диоксид титана. Снижение же сопротивления рецепторного слоя в ответ на введение в газоздушную смесь диоксида азота не может быть объяснено сочетанием откликов индивидуальных максенов и полупроводниковых оксидов металлов *n*-типа. Вероятно, в данном случае причины, вызывающие изменение электропроводности, являются более сложными и требующими дальнейшего изучения.

Резюмируя, можно сказать, что из всех анализируемых газов наибольший отклик (91 и 63%) рецепторного слоя Ti₂CT_x–Co(CO₃)_{0.5}(OH) · 0.11H₂O, допированного наночастицами TiO₂, зафиксирован на 40 ppm NH₃ и NO₂ соответственно, что характерно для хемосенсорных материалов на основе максенов и их композитов с полупроводниковыми оксидами металлов. На рис. 8 представлены данные по изменению сигнала при напуске 40 ppm NH₃: наблюдается уменьшение электрического сопротивления (рис. 8а), что соответствует высокому отклику в размере 91% (рис. 8б). Расчетное значение времени отклика (τ_{90}) составило порядка 126 с. Стоит отметить, что полученное значение величины отклика на аммиак в комнатных условиях при повышенной влажности является достаточно высоким для всех классов хеморезистивных материалов. В предыдущих исследованиях, связанных с частичным окислением многослойного Ti₂CT_x путем термической обработки на воздухе [43, 66], нами был показан близкий эффект: при относительной влажности 50–55% и комнатной температуре наблюдались отклики на большие концентрации (100 ppm) этих газов величиной 60–61 и 41–54% соответственно. Вероятно, это связано как с более высокой удельной площадью поверхности, так и с эволюцией формирования наночастиц TiO₂ на поверхности максена.

Экспериментально показано, что полученные пленки обладают также повышенной чувстви-

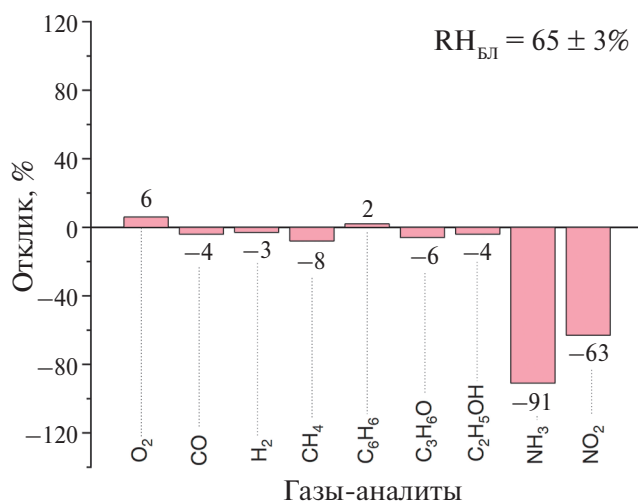


Рис. 7. Диаграмма селективности, составленная из откликов на различные газы: 50 ppm CO, C₆H₆, C₃H₆O, C₂H₅OH, 2500 ppm H₂, CH₄, 5% O₂ и 40 ppm NH₃, NO₂. Знак “+” соответствует увеличению электрического сопротивления, знак “–” — уменьшению; измерения проведены при комнатной температуре и RH = 65 ± 3%

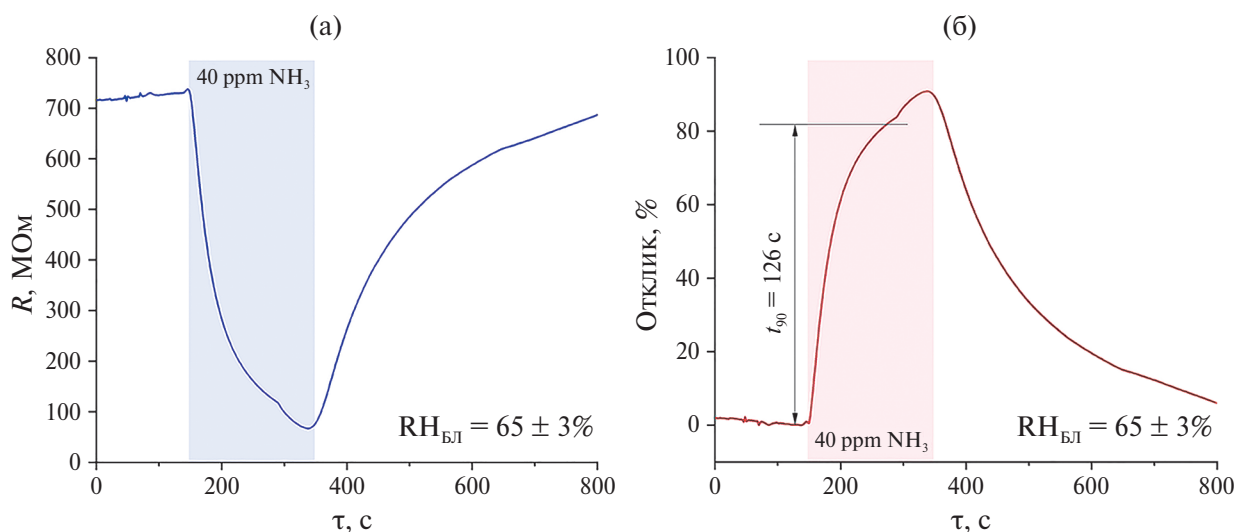


Рис. 8. Изменение сигналов при детектировании 40 ppm NH_3 : электрического сопротивления (а) и отклика (б); измерения проведены при комнатной температуре и $\text{RH} = 65 \pm 3\%$

тельностью к влажности, однако для получения более полной информации об этом эффекте необходимо использовать оборудование с возможностью измерять электрическое сопротивление, значительно превышающее 1 ГОм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод получения композиционного материала на основе многослойного максена Ti_2CT_x , декорированного наночастицами полупроводникового оксида металла n -типа TiO_2 и содержащего 10 мол. % иерархически организованных объемных образований состава $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$. Данный подход включает гидротермальный синтез $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ в присутствии в реакционной смеси диспергированного максена, который при выбранных условиях обработки подвергается частичному окислению с образованием на поверхности наночастиц TiO_2 диаметром $\sim 3\text{--}10$ нм. Изучены особенности микроструктуры и фазового состава материала, установлено присутствие в его составе иерархически организованного $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$, слабо-кристаллизованных наночастиц TiO_2 и примеси TiC .

Установлена газочувствительность материала при комнатной температуре и относительной влажности $65 \pm 3\%$ по отношению к целому ряду аналитов, выявлена повышенная чувствительность по отношению к 40 ppm NH_3 и NO_2 (отклики составили 91 и 63% соответственно). Показано, что объяснение механизма детекти-

рования изученных газов не всегда может быть основано лишь на комбинации подходов, определенных для максенов и полупроводниковых оксидов металлов n -типа (TiO_2), что особенно актуально при детектировании NO_2 .

Отмечено значительное повышение величин отклика при комнатной температуре по сравнению с индивидуальным аккордеоноподобным максеном Ti_2CT_x , для которого отклики на аммиак и этанол при $\text{RH} = 55\%$ не превышали 7 и 11% соответственно, а также по сравнению с частично окисленным путем термической обработки на воздухе максеном Ti_2CT_x . Такое изменение сенсорных свойств может быть связано как с увеличением удельной площади поверхности и, соответственно, числа активных центров для сорбции газов-аналитов, так и с формированием гетеропереходов на границах раздела фаз.

Полученные результаты показывают перспективность модифицирования многослойных максенов полупроводниковыми оксидами металлов и объемными иерархически сформированными образованиями, например $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$, с целью улучшения их хеморезистивных характеристик, а также необходимость осуществления систематических исследований в данной области.

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. Zhang D., Pan W., Tang M. et al. // Nano Res. 2023. V. 16. № 10. P. 11959.
<https://doi.org/10.1007/s12274-022-5233-2>
2. Laor Y., Parker D., Pagé T. // Rev. Chem. Eng. 2014. V. 30. № 2.
<https://doi.org/10.1515/revce-2013-0026>
3. Han Z., Qi Y., Yang Z. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 38. P. 13169.
<https://doi.org/10.1039/D0TC03750H>
4. Saxena P., Shukla P. // Environ. Prog. Sustain. Energy. 2023. V. 42. № 5.
<https://doi.org/10.1002/ep.14126>
5. Tyagi S., Chaudhary M., Ambedkar A.K. et al. // Sens. Diagnostics. 2022. V. 1. № 1. P. 106.
<https://doi.org/10.1039/D1SD00034A>
6. Kaur L. // J. Indian Chem. Soc. 2023. V. 100. № 6. P. 101019.
<https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.101019>
7. Yuan Y., Jia H., Xu D. et al. // Sci. Total Environ. 2023. V. 857. P. 159563.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159563>
8. Joshi N., Hayasaka T., Liu Y. et al. // Microchim. Acta. 2018. V. 185. № 4. P. 213.
<https://doi.org/10.1007/s00604-018-2750-5>
9. Lay-Ekuakille A., Ikezawa S., Mugnaini M. et al. // Measurement. 2017. V. 98. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.10.055>
10. Dahmann D., Mosimann T., Matter U. // J. Aerosol Sci. 2000. V. 31. P. 21.
[https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(00\)90027-2](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(00)90027-2)
11. Das S., Mojumder S., Saha D. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2022. V. 352. P. 131066.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131066>
12. Righettoni M., Amann A., Pratsinis S.E. // Mater. Today. 2015. V. 18. № 3. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.08.017>
13. Wang Z., Wang C. // J. Breath Res. 2013. V. 7. № 3. P. 037109.
<https://doi.org/10.1088/1752-7155/7/3/037109>
14. Zhou X., Xue Z., Chen X. et al. // J. Mater. Chem. B. 2020. V. 8. № 16. P. 3231.
<https://doi.org/10.1039/C9TB02518A>
15. Amann A., Corradi M., Mazzone P. et al. // Expert Rev. Mol. Diagn. 2011. V. 11. № 2. P. 207.
<https://doi.org/10.1586/erm.10.112>
16. Tai H., Wang S., Duan Z. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2020. V. 318. P. 128104.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128104>
17. Zhai S., Li Z., Zhang H. et al. // Eng. Appl. Artif. Intell. 2024. V. 133. P. 108038.
<https://doi.org/10.1016/j.engappai.2024.108038>
18. Deshmukh S., Bandyopadhyay R., Bhattacharyya N. et al. // Talanta. 2015. V. 144. P. 329.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.050>
19. Montuschi P., Mores N., Trovè A. et al. // Respiration. 2013. V. 85. № 1. P. 72.
<https://doi.org/10.1159/000340044>
20. Behera B., Joshi R., Anil Vishnu G.K. et al. // J. Breath Res. 2019. V. 13. № 2. P. 024001.
<https://doi.org/10.1088/1752-7163/aafc77>
21. Yaqoob U., Younis M.I. // Sensors. 2021. V. 21. № 8. P. 2877.
<https://doi.org/10.3390/s21082877>
22. Fazio E., Spadaro S., Corsaro C. et al. // Sensors. 2021. V. 21. № 7. P. 2494.
<https://doi.org/10.3390/s21072494>
23. Zhu L.-Y., Ou L.-X., Mao L.-W. et al. // Nano-Micro Lett. 2023. V. 15. № 1. P. 89.
<https://doi.org/10.1007/s40820-023-01047-z>
24. Drmosh Q.A., Olanrewaju Alade I., Qamar M. et al. // Chem. – An Asian J. 2021. V. 16. № 12. P. 1519.
<https://doi.org/10.1002/asia.202100303>
25. Yu H., Guo C., Zhang X. et al. // Adv. Sustain. Syst. 2022. V. 6. № 4.
<https://doi.org/10.1002/adsu.202100370>
26. Ahmadipour M., Pang A.L., Ardani M.R. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2022. V. 149. P. 106897.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106897>
27. Yang D., Gopal R.A., Lkhagvaa T. et al. // Meas. Sci. Technol. 2021. V. 32. № 10. P. 102004.
<https://doi.org/10.1088/1361-6501/ac03e3>
28. Tyagi D., Wang H., Huang W. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 6. P. 3535.
<https://doi.org/10.1039/C9NR10178K>
29. Noreen S., Tahir M.B., Hussain A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 2. P. 1371.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.044>
30. 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>
31. Hassan M., Liu S., Liang Z. et al. // J. Adv. Ceram. 2023. V. 12. № 12. P. 2149.
<https://doi.org/10.26599/JAC.2023.9220810>
32. Mirzaei A., Lee M.H., Safaeian H. et al. // Sensors. 2023. V. 23. № 21. P. 8829.
<https://doi.org/10.3390/s23218829>
33. Wang F., Yeap S.P., Cheok C.Y. et al. // ChemBioEng. Rev. 2023. V. 10. № 6. P. 907.
<https://doi.org/10.1002/cben.202300010>

34. *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>
35. *Bhati V.S., Kumar M., Banerjee R.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 28. P. 8776.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01857D>
36. *Sai Bhargava Reddy M., Aich S.* // Coord. Chem. Rev. 2024. V. 500. P. 215542.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215542>
37. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 850. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/nano13050850>
38. *Sun Q., Wang J., Wang X. et al.* // Nanoscale. 2020. V. 12. № 32. P. 16987.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08350B>
39. *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>
40. *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>
41. *Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al.* // Micromachines. 2023. V. 14. № 4. P. 725.
<https://doi.org/10.3390/mi14040725>
42. *Fan C., Shi J., Zhang Y. et al.* // Nanoscale. 2022. V. 14. № 9. P. 3441.
<https://doi.org/10.1039/D1NR06838E>
43. *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>
44. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al.* // Chemosensors. 2023. V. 11. № 2. P. 142.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020142>
45. *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>
46. *Gasso S., Mahajan A.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2022. V. 152. P. 107048.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107048>
47. *Shao Z., Zhao Z., Chen P. et al.* // Inorg. Nano-Metal Chem. 2022. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/24701556.2022.2078363>
48. *Han Y., Zhang W., Ding Y. et al.* // Analyst. 2024. V. 149. № 7. P. 2016.
<https://doi.org/10.1039/D3AN02191B>
49. *Hermawan A., Zhang B., Taufik A. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 5. P. 4755.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00749>
50. *Wang L., Yao X., Yuan S. et al.* // RSC Adv. 2023. V. 13. № 9. P. 6264.
<https://doi.org/10.1039/D2RA06903B>
51. *Yao Y., Li Z., Han Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2023. V. 451. P. 139029.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139029>
52. *Liu Z., Mo X., Tian S. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2024. V. 400. P. 134853.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134853>
53. *Song Y., Liu X., Deng C. et al.* // Ceram. Int. 2024. V. 50. № 7. P. 10715.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.387>
54. *Bu X., Ma F., Wu Q. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2022. V. 369. P. 132232.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132232>
55. *Zhang D., Mi Q., Wang D. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2021. V. 339. P. 129923.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129923>
56. *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>
57. *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>
58. *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>
59. *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>
60. *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>
61. *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>
62. *Luo W., Liu Y., Wang C. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 24. P. 7697.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01338F>
63. *Galvin T., Hyatt N.C., Rainforth W.M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 14. P. 4585.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.034>
64. *Roy C., Banerjee P., Mondal S. et al.* // Mater. Today Chem. 2022. V. 26. P. 101160.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101160>
65. *Nadimi H., Soltanieh M., Sarpoolaky H.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 7. P. 9024.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.084>
66. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 13.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010013>
67. *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>

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. Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. *et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 6. P. 7756. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>
70. 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>
71. 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>
72. Simonenko T. L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. *et al.* // Appl. Sci. 2023. V. 13. № 10. P. 5844. <https://doi.org/10.3390/app13105844>
73. Simonenko T. L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. *et al.* // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 12. P. 4202. <https://doi.org/10.3390/ma16124202>
74. 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>
75. 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>
76. 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>
77. Porta P., Dragone R., Fierro G. *et al.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V. 88. № 3. P. 311. <https://doi.org/10.1039/FT9928800311>
78. Weirich T., Winterer M., Seifried S. *et al.* // Ultramicroscopy. 2000. V. 81. № 3–4. P. 263. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(99\)00189-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(99)00189-8)
79. Zhou T., Gao W., Wang Q. *et al.* // Materials (Basel). 2018. V. 11. № 2. P. 207. <https://doi.org/10.3390/ma11020207>
80. Wu J., Mi R., Li S. *et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 32. P. 25304. <https://doi.org/10.1039/C4RA16937A>
81. Melchior S.A., Raju K., Ike I.S. *et al.* // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. № 3. P. A501. <https://doi.org/10.1149/2.0401803jes>

PREPARATION AND CHEMOSENSOR PROPERTIES OF NANO–COMPOSITE OBTAINED BY HYDROTHERMAL MODIFICATION OF Ti_2CT_x BY HIERARCHICALLY ORGANISED $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

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, 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 process of modification of Ti_2CT_x MXene multilayer by hydrothermal synthesis of bulk hierarchically organized formations of $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})\cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ has been studied. It is shown that under the chosen conditions MXene is partially oxidized with the formation of aggregates of titanium dioxide nanoparticles with a diameter of ~3–10 nm on its surface. The sensing properties of the obtained composite material at room temperature and relative humidity 65±3% to a wide range of gaseous analytes (50 ppm CO, benzene, acetone, ethanol, 2500 ppm H_2 , CH_4 , 5% O_2 and 40 ppm NH_3 , NO_2) were investigated. Increased sensitivity was found for the detection of 40 ppm NH_3 and NO_2 ; the responses were -91 and -63%, respectively. Some aspects of the detection mechanism are discussed. The results obtained show promising modification of multilayer MXene with semiconducting metal oxides and hierarchically formed bulk formations in order to improve its chemoresistive properties.

Keywords: MXene, composite, chemoresistive gas sensor, microplotter printing, Ti_2CT_x , Co_3O_4