

УДК 546.261:28+546.832:27

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$

© 2024 г. Е. П. Симоненко^{a, *}, 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 15.12.2023 г.

После доработки 11.01.2024 г.

Принята к публикации 12.01.2024 г.

Разработан метод получения нанокompозита, содержащего максеновое ядро $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ и поверхностные слои оксида ванадия, допированного титаном, путем относительно низкотемпературного частичного окисления многослойного максена – двумерного карбида ванадия-титана. Показано, что в ходе окисления в воздушной атмосфере исходного $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ при температуре 250°C сохраняется микроструктура аккордеоноподобных агрегатов с некоторым повышением пористости составляющих их слоев и увеличением их толщины за счет образования V_2O_5 . При этом отмечено сохранение структуры максена с уменьшением межплоскостного расстояния от 10.3 (исходный порошок $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$) до 7.3 Å. Рамановская спектроскопия подтвердила образование оксида ванадия. Методом Кельвин-зондовой силовой микроскопии установлено, что при образовании нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ происходит уменьшение работы выхода электрона с 4.88 ($Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$) до 4.68 эВ. Для слоев $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$, нанесенных с применением метода микроплоттерной печати, комплексно изучены хемосенсорные свойства по отношению к ряду газообразных аналитов (H_2 , CO, NH_3 , NO_2 , C_6H_6 , C_3H_6O , CH_4 , C_2H_5OH и O_2). При повышенных температурах детектирования (125–200°C) зафиксирована высокая чувствительность на кислород (10% O_2) и NO_2 (100 ppm); во всем интервале температур (25–200°C) имеются заметные отклики на влажность (50% RH). При комнатной температуре детектирования отмечена хорошая чувствительность по отношению к ацетону, этанолу и аммиаку.

Ключевые слова: максен, хеморезистивный газовый сенсор, микроплоттерная печать, V_2ST_x , Ti_2ST_x , V_2O_5 , VO_2 , TiO_2

DOI: 10.31857/S0044457X24040185, EDN: ZWWMGX

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие газовой сенсорики из-за вновь возникающих задач или усугубления существующих проблем требует перехода к мультисенсорным системам для анализа сложных газовых сред, в том числе при повышенной влажности [1–9], что является критически важным при неинвазивной диагностики по экспресс-анализу выдоха [10–14]. Это обусловлено недостаточной селективностью наиболее распространенных рецепторных материалов. В связи с этим стоит острая задача создания максимально широкой библиотеки газочувствительных материалов со значительно различающейся селективностью по отношению к широкому кругу веществ [15]. Поэтому синтез и изучение новых

рецепторных материалов являются чрезвычайно актуальной задачей.

Еще одной целью в области химической газовой сенсорики является миниатюризация сенсорных элементов для их интеграции в устройства портативной электроники [16, 17]. Это ставит несколько задач, а именно: адресное и высокоточное нанесение рецепторного материала с минимальным размером “пикселя” и снижение температуры детектирования с целью экономии энергопотребления.

Первая проблема может быть эффективно решена с помощью современных печатных технологий [18–22], которые за счет управления свойствами так называемых функциональных чернил могут

регулировать размер отдельных элементов печати и минимизировать их до уровня единиц и десятков микрометров [23, 24].

Решение второго вопроса связано с применением некоторых 2D-наноматериалов, например, слоистых халькогенидов металлов (MoS_2 , SnS , WSe_2 и др.), графена и нового класса наноматериалов – максенов, для которых отмечена возможность использования низких рабочих температур (вплоть до комнатной) [25–30].

Так, в литературных источниках имеются сведения о перспективности применения максенов для детектирования аммиака, летучих органических веществ (этанола, ацетона, толуола и др.) при комнатной температуре [31–33]. Основная часть публикаций по данной тематике описывает поведение титансодержащих двумерных карбидов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ и Ti_2CT_x [34–39]. Однако имеются и единичные исследования, в которых показана возможность применения в качестве газочувствительного материала и ванадийсодержащего максена V_2CT_x [40–44]. Так, в работе [45] для V_2CT_x обнаружено влияние на сенсорные свойства травящей системы: в результате применения системы $\text{LiF}-\text{HCl}$ для продукта наблюдалась повышенная чувствительность к метану, а при использовании плавиковой кислоты – к ацетону и метанолу. В исследовании [44] показана чувствительность V_2CT_x к неполярным газам (включая водород и метан) с низким пределом обнаружения (до 2 и 25 ppm). Эффект интеркаляции катионов натрия при пропитке максена V_2CT_x раствором NaOH , положительно влияющий на низкотемпературное детектирование NO_2 , описан в работе [43].

В еще меньшем количестве работ были исследованы сенсорные свойства сложных ванадий- и титансодержащих максенов. Для сложного двумерного карбида TiVCT_x в литературе описано только применение в составе литий-ионных аккумуляторов [46–50]. Что касается хемосенсорного применения, то имеется лишь наша предыдущая статья [51], посвященная изучению газовой чувствительности максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ по отношению к влажности, аммиаку и некоторым летучим органическим соединениям.

При интересных преимуществах индивидуальных максенов неоспоримыми являются и их недостатки, прежде всего низкие отклики (часто доли процентов) и плохие кинетические свойства. Решение этих проблем представляется в сочетании положительных свойств максенов и полупроводниковых свойств оксидов металлов, являющихся

классическими чувствительными материалами газовых сенсоров [39, 52–57]. Так, в нашем предыдущем исследовании [53] для композиционного материала $\text{V}_2\text{CT}_x/\text{V}_3\text{O}_7$, полученного в результате частичного окисления максена V_2CT_x при температуре 250°C , отмечена повышенная более чем на порядок чувствительность при детектировании ряда аналитов, включая аммиак, диоксид азота и влажность. В работе [41] для наноконкомпозита $\text{V}_2\text{CT}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ с микроструктурой, подобной ежу, установлена повышенная чувствительность и селективность детектирования ацетона при комнатной температуре с пределом обнаружения 250 ppb.

Цель настоящей работы – получение наноконкомпозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ в результате относительно низкотемпературного частичного окисления максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ и исследование его сенсорных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для синтеза МАХ-фазы $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$ использовали порошки титана (>99%, ООО “Снабтехмет”), ванадия (99.9%, 0.5–100 мкм, ООО “РусХим”), 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 $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$ – плавиковую кислоту (50%, ч., Microgrul ULSI) и соляную кислоту (х. ч., ООО “РусХим”).

Базовая методика получения исходной МАХ-фазы $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$ подробно описана в статьях [53, 58, 59]. Использована модификация синтеза в защитном расплаве солей [60–64] при избытке алюминия и недостатке углерода во избежание образования примесей карбида титана, т.е. соотношение компонентов $n(\text{Ti}) : n(\text{V}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 0.2 : 1.8 : 1.2 : 1.8$. К полученной смеси порошков добавляли предварительно осушенный порошок бромида калия KBr в массовом соотношении $m(\text{Ti} + \text{V} + \text{Al} + \text{C}) : m(\text{KBr}) = 1 : 1$. Температура синтеза составляла 1100°C , длительность выдержки – 5 ч.

Для получения максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ использовали смесь концентрированных плавиковой и соляной кислот в объемном соотношении 3 : 2. В 20 мл раствора кислот вводили МАХ-фазу в количестве 1 г, температура синтеза составляла $90 \pm 2^\circ\text{C}$, длительность – 5 сут [53, 65]. Полученные порошки многослойных максенов отделяли центрифугированием, образцы промывали дистиллированной водой до pH ~6–7. После промывки максенов и удаления с использованием

центрифугирования твердых примесей (неотравленной МАХ-фазы и примесных карбидов ванадия и титана) образцы многослойных $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ выделяли и сушили в вакууме при температуре $\sim 100^\circ C$.

С целью получения функциональных чернил для микроплоттерной печати рецепторных слоев на специализированных датчиках [18, 58] порошок максена диспергировали в 1-бутаноле (ч. д. а., ХимМед) в ультразвуковой бане. Сушку нанесенных покрытий выполняли при температуре $100^\circ C$ в вакууме, далее образец датчика хранили на воздухе при обычной влажности.

Для увеличения сенсорных откликов рецепторного слоя максена выполняли его частичное окисление в атмосфере воздуха в течение 5 ч при температуре $250^\circ C$, выбранной в результате анализа термического поведения $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ в токе воздуха.

Рентгенограммы 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 (COD).

Раман-спектры регистрировали на рамановском спектрометре SOL Instruments Confotec NR500 (объектив $20\times$, лазер 633 нм). Во избежание окислительных процессов, характерных для максенов при локальном повышении температуры под действием лазера, мощность на образцах не превышала 1.6 мВт. Решетка: 600, время накопления сигнала составляло 60 с. Для *in situ* эксперимента с нагревом использовали столик Linkam THMS600, температурный шаг составлял 25 или $50^\circ C$, скорость нагрева – 10 град/мин, в каждой точке образец выдерживали в течение 10 мин, после чего проводили запись Раман-спектра.

Термическое поведение синтезированного порошка максена в токе воздуха и аргона (скорость потока 250 мл/мин) изучено с применением синхронного ДСК–ДТА–ТГА-анализатора SDT-Q600 (TA Instruments) в алюминиевых тиглях со скоростью нагрева 10 град/мин в диапазоне температур 25– $600^\circ C$.

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-NR с проводящим покрытием на основе W_2C .

Исследование особенностей микроструктуры образцов исходного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ и полученного нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью двухлучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа FIB-SEM TESCAN AMBER (Tescan s.r.o., Чехия), ускоряющее напряжение 2 кВ, а также просвечивающего сканирующего микроскопа JEM-1011 (JEOL, Япония).

Измерения газочувствительных свойств нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ проводили на специализированной прецизионной установке [66–68]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 50, 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента регулировали с использованием встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с помощью тепловизора Testo 868. Полученные покрытия рецепторных материалов изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам (поверочные газовые смеси в воздухе): 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). Для построения базовой линии газов применяли синтетический воздух, а при детектировании кислорода – азот высокой чистоты (марка 6.0, чистота 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 выполнена при комнатной температуре ($23 \pm 1^\circ C$).

Отклик на все газы рассчитывали по формуле:

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

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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование полученного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ и его термического поведения на воздухе

На рентгенограмме полученного черного порошка максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ (рис. 1, рентгенограмма 2)

наблюдается смещение рефлекса (002) с 13.6° до 8.6° , связанное с увеличением межплоскостного расстояния с 6.5 до 10.3 Å в результате удаления связывающих слоев атомов алюминия. При этом

полностью отсутствуют примеси кубических карбидов ванадия и титана [69], примесь же исходной МАХ-фазы $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$, по структуре близкой к V_2AlC [70], минимальна.

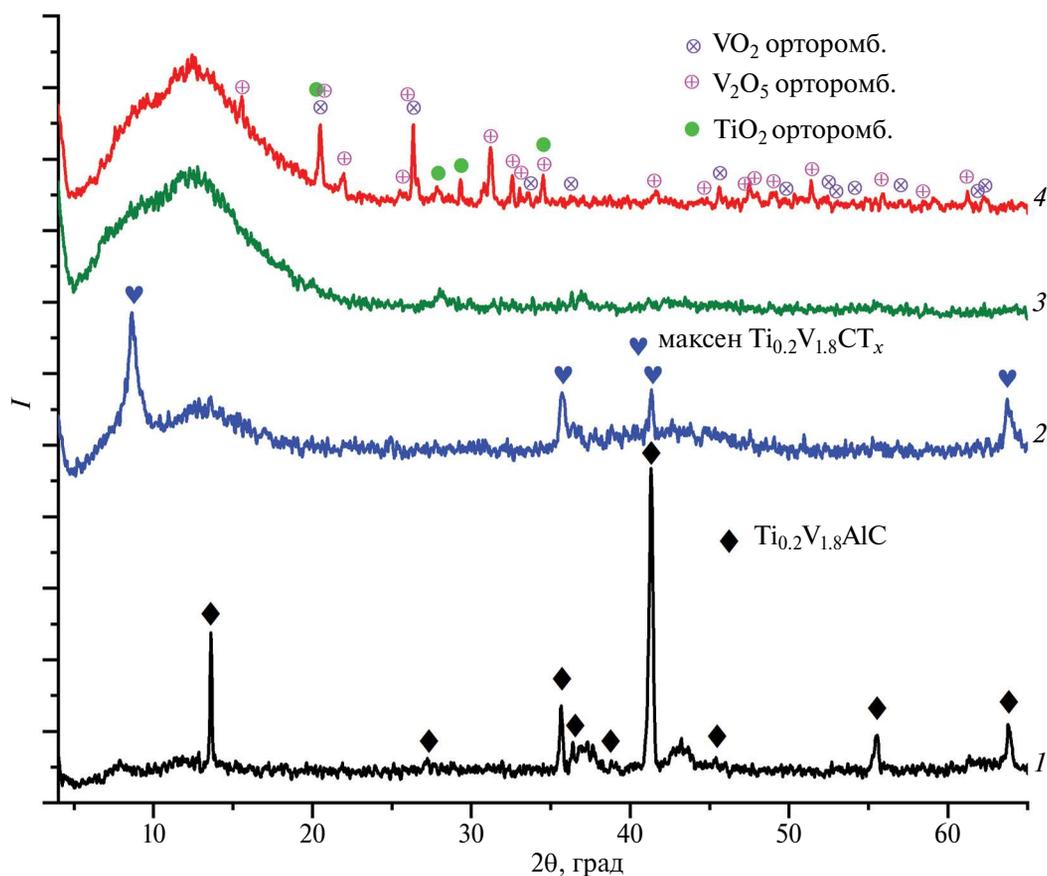


Рис. 1. Рентгенограммы исходного порошка МАХ-фазы $Ti_{0.2}V_{1.8}AlC$ (1), полученного многослойного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ (2), а также продуктов, образовавшихся в результате нагрева до температуры $600^\circ C$ в режиме термического анализа в токе аргона (3) и воздуха (4).

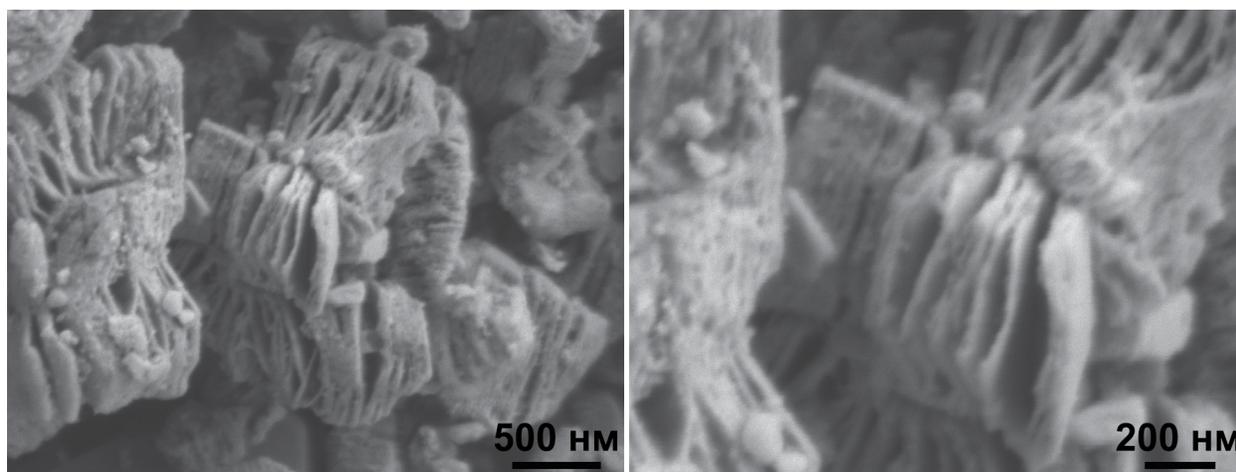


Рис. 2. Микроструктура агрегатов максена $Ti_{0.2}V_{1.8}CT_x$ по данным РЭМ.

Микроструктура полученного порошка (рис. 2, 3) является типичной для недеаминированного максена и представляет собой достаточно крупные аккордеоноподобные агрегаты длиной до 1.2–1.5 мкм и диаметром 500–1000 нм. При этом составляющие их малослойные стопки максенов толщиной преимущественно 20–62 нм (минимальная измеренная толщина ~8–12 нм), несмотря на достаточно осязаемое расслоение, связаны за счет межмолекулярных взаимодействий.

Работа выхода для индивидуального $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ составила 4.88 ± 0.07 эВ, что очень близко к рассчитанному *ab initio* значению работы выхода для максена V_2C , лишенного функциональных групп [71]. Однако очевидно, что в этом случае максен должен содержать достаточно большое количество концевых групп F и Cl, присутствие которых должно приводить

к росту работы выхода до ~5.2 эВ (только фтор) или ~6.6 эВ (только хлор) [71]. Пониженное по сравнению с теоретическим значение работы выхода можно объяснить условиями измерений. КЗСМ проводили на воздухе, из-за чего на поверхности материала присутствует слой адсорбированной воды, которая может снизить значение работы выхода.

Исследование термического поведения полученного порошка максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ при нагреве в токе аргона и воздуха выполнено в интервале 25–600°C (рис. 4). Согласно ДСК/ТГА в токе аргона (рис. 4а), в указанном температурном интервале без окисления наблюдается ступенчатая потеря массы на 9.8%, связанная с удалением сорбированных молекул, прежде всего воды, а также с отщеплением поверхностных функциональных групп [72]. РФА продукта, полученного после термической обработки

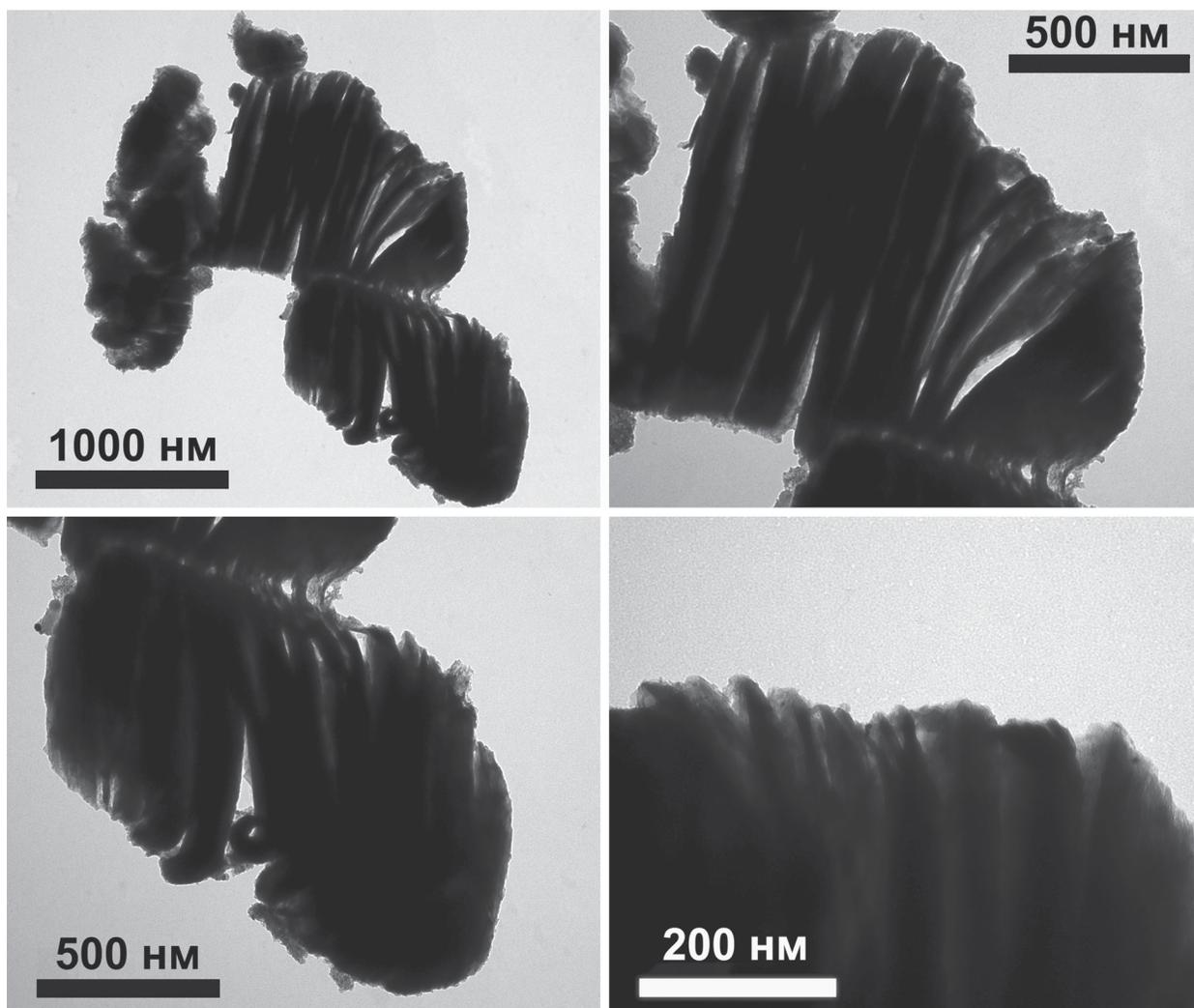


Рис. 3. Микроструктура аккордеоноподобного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$, по данным ПЭМ.

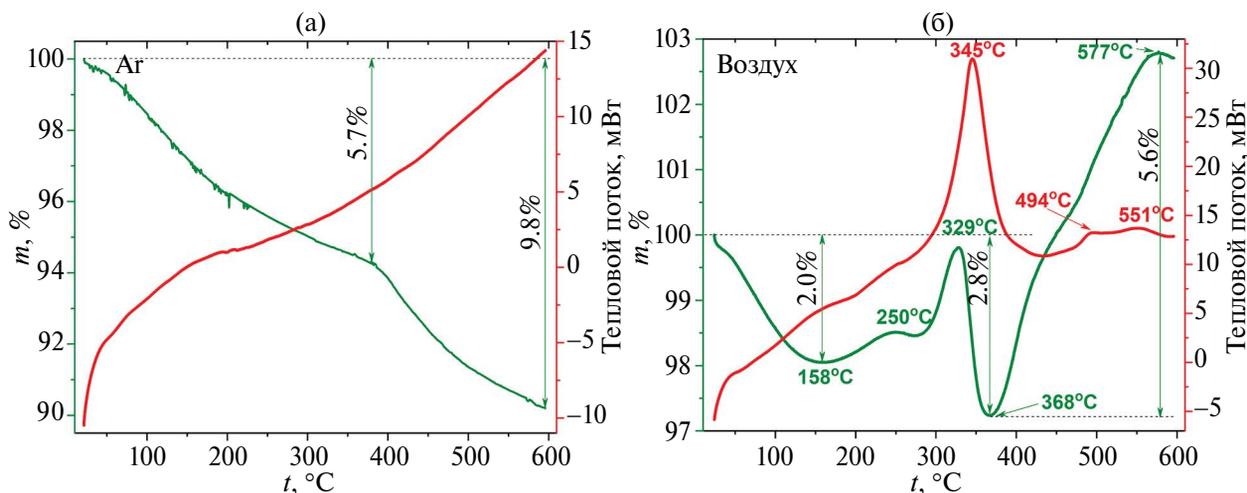


Рис. 4. Кривые ДСК (красные) и ТГА (зеленые) образца максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$, полученные в результате термического анализа в токе аргона (а) и воздуха (б).

$\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$ в аргоне (рис. 1, рентгенограмма 3), показал, что в результате этого процесса происходит деструкция максена с образованием рентгеноаморфного продукта с широкими гало, свидетельствующими о невысокой степени структурированности. При этом расхождение в кривых потери массы для образцов, нагретых в различных газовых средах (аргон и воздух), наблюдается уже при температурах 90–100°C, что свидетельствует о высокой реакционной способности полученных порошков многослойных максенов, которую отмечали и ранее [58, 73]. Так, на воздухе прирост массы образца может быть связан лишь с окислением двумерных карбидов с образованием оксидов ванадия и титана, являющимся экзотермическим процессом. Наиболее активно прирост массы происходит при температурах >300°C. Однако и при более низкой температуре (250°C) отмечается выраженный прирост массы. Так, в аргоне при 250°C Δm составляет 4.4%, а в токе воздуха – всего 1.5%, разница почти в 3% связана с образованием оксидов ванадия и титана. Следует отметить, что при температуре >550–580°C (рис. 4б) намечается тенденция к стабилизации и, возможно, к некоторой потере массы, которая может быть вызвана иносом током воздуха нанодисперсных и слабосвязанных продуктов окисления. РФА продукта окисления $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$ в интервале температуры 25–600°C показал (рис. 1, рентгенограмма 4) образование смеси оксидных фаз – орторомбических VO_2 [74] и V_2O_5 [75] и смеси орторомбических фаз TiO_2 [76–78], вероятно, стабилизированных примесью ванадия.

Для более подробного изучения процесса преобразования максена при его нагревании на воздухе

выполнен *in situ* эксперимент по записи Раман-спектров при заданных температурах в открытой системе (рис. 5). Как видно из рис. 5, при комнатной температуре исходный порошок максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$ имеет три собственные моды: интенсивную ω_{M3} при 341 cm^{-1} и менее интенсивные ω_{M1} и ω_{M2} при 157 и 269 cm^{-1} соответственно. Полученный набор полос хорошо соотносится как с близкой по составу МАХ-фазой V_2AlC [79], так и с максеном V_2ST_x [80]. Набор и форма полос ω_{M1} – ω_{M3} сохраняются вплоть до температуры 250°C. Начиная с 275°C увеличивается интенсивность плеча при ~130–170 cm^{-1} , что может говорить о начале структурных и химических преобразований. При температуре 350°C интенсивность новой полосы с максимумом при ~145 cm^{-1} становится более заметной, что может свидетельствовать о формировании новой фазы. Спектр образца при температуре 375°C значительно отличается от спектров, полученных при более низких температурах. В нем присутствует новый набор полос: интенсивная ω_{V1} при 145 cm^{-1} и менее интенсивные ω_{V2} – ω_{V6} при 206, 289, 419, 691, 998 cm^{-1} соответственно. Данный набор полос хорошо соотносится с фазой V_2O_5 [81]. Отдельные титансодержащие фазы не обнаружены, это может быть связано как с низким содержанием титана в исходном максене $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$, так и с тем, что наиболее интенсивная мода E_g -фазы анатаза TiO_2 находится при ~145 cm^{-1} [82] и может перекрываться полосой ω_{V1} фазы V_2O_5 , максимум которой находится в этом же диапазоне.

При последующем охлаждении частично окисленного образца до комнатной температуры вид

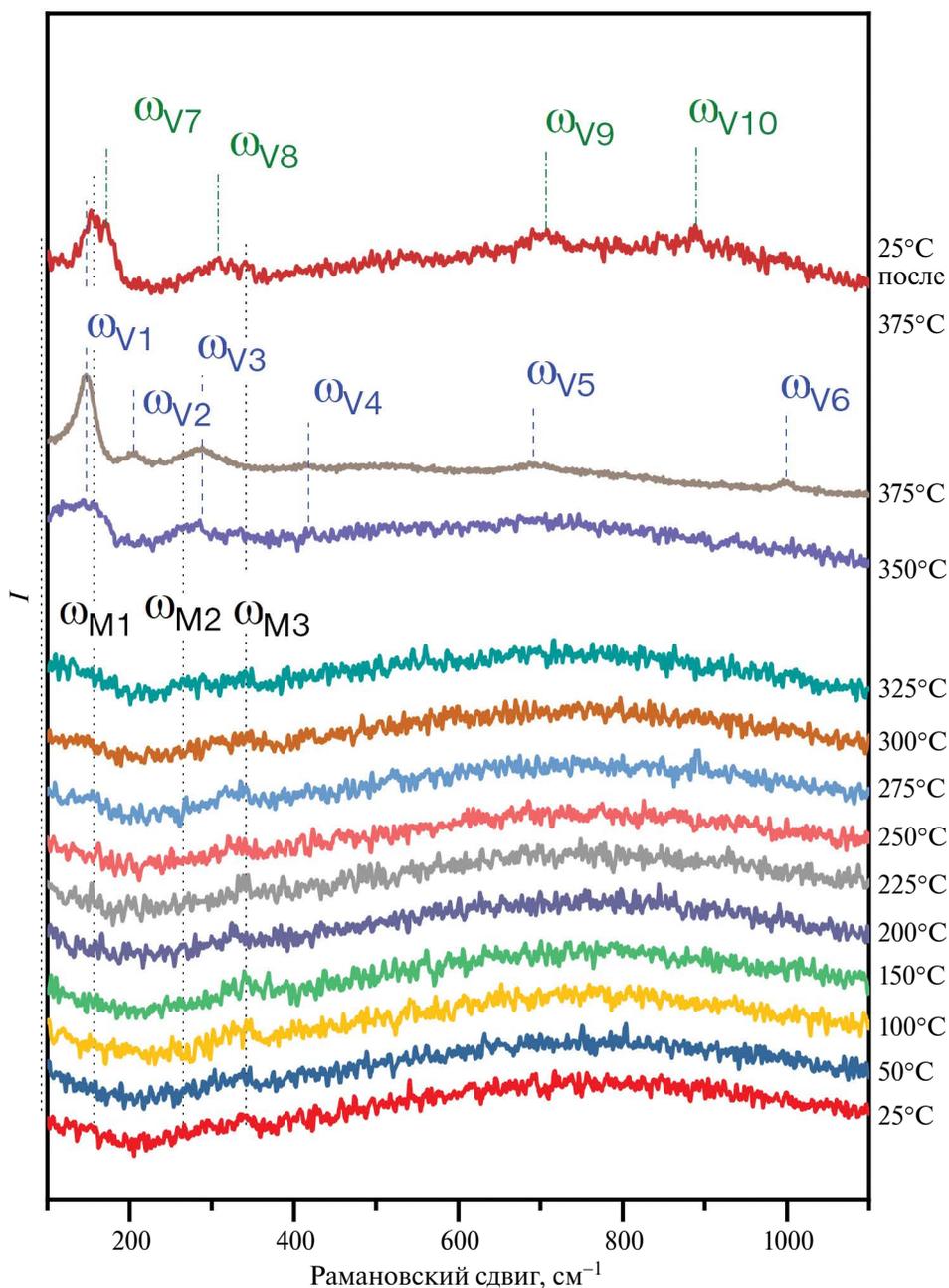


Рис. 5. Раман-спектры максена $T_{0.2}V_{1.8}CT_x$, записанные *in situ* при нагреве до заданных температур в воздушной атмосфере.

спектра вновь изменяется: присутствуют моды $\omega_{V7}-\omega_{V10}$ при 171, 306, 705 и 892 см^{-1} соответственно. Данный набор полос хорошо соотносится с фазой V_3O_7 [83, 84]. Эффект образования при частичном окислении ванадийсодержащего максена непосредственно при динамическом нагреве до относительно высокой температуры фазы V_2O_5 , которая при охлаждении до комнатной температуры превращается в фазу V_3O_7 , ранее уже наблюдался нашей группой

при похожем *in situ* эксперименте в ходе изучения термического поведения максена V_2CT_x [53].

Необходимо отметить, что интенсивная мода максена ω_{M3} сохраняется в спектрах во всем температурном интервале, что говорит о сохранении структуры максена. Особенностью проведенного *in situ* эксперимента является небольшое время (≤ 10 мин) выдержки образца при конкретных температурах, поэтому при длительной выдержке

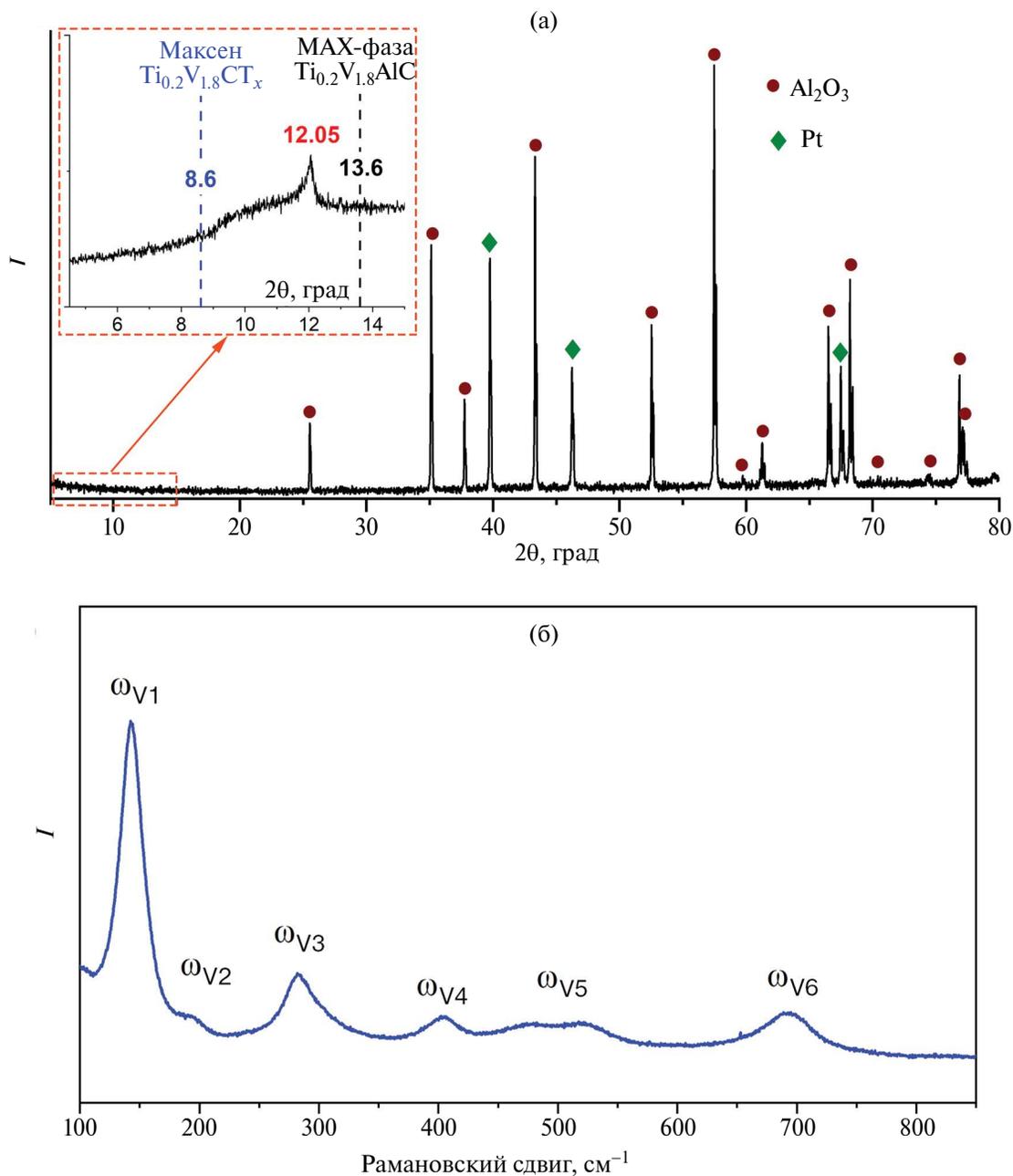


Рис. 6. Рентгенограмма (а) и Раман-спектр (б) частично окисленного рецепторного материала с образованием нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$; на врезке показана область $2\theta = 4.5^\circ - 15^\circ$.

образцов на воздухе при повышенных температурах можно прогнозировать более низкотемпературную стабилизацию высшего оксида ванадия.

Газочувствительные свойства слоев нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$

После частичного окисления на воздухе при температуре $250^\circ C$ рецепторного слоя сложного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$, нанесенного методом

микроплоттерной печати на специализированную подложку из оксида алюминия с нанесенными платиновыми встречно-штыревыми электродами [58, 66, 85], видно (рис. 6а), что из-за удаления поверхностных функциональных групп и интеркалированных в межслоевое пространство молекул воды происходит смещение рефлекса (002) многослойного максена с 8.6° до 12.05° , что соответствует уменьшению межплоскостного

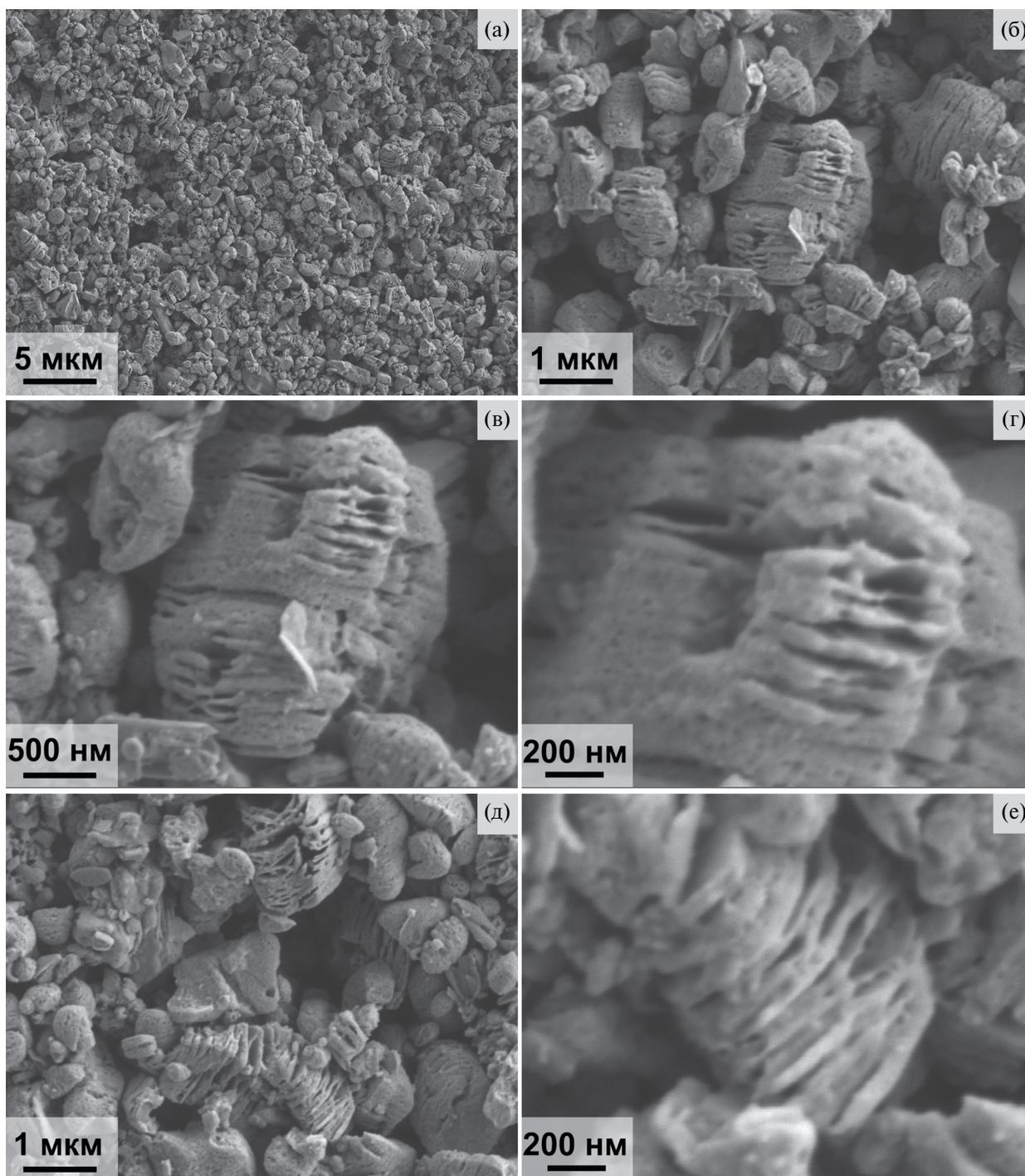


Рис. 7. Микроструктура нанокompозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$, полученного в результате частичного окисления максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$.

расстояния с 10.3 до 7.3 Å (для индивидуальной МАХ-фазы оно составляет 6.5 Å). Тем не менее следует констатировать сохранение максеновой слоистой структуры несмотря на частичное окисление. При этом выделение отдельных фаз оксидов ванадия или титана на рентгенограмме

не отмечается, что может быть следствием аморфного состояния или их низкого количества.

Анализ Раман-спектра частично окисленного слоя на сенсорном датчике показал, что в данном случае присутствуют моды $\omega_{\text{V1}}-\omega_{\text{V6}}$ при 145, 206,

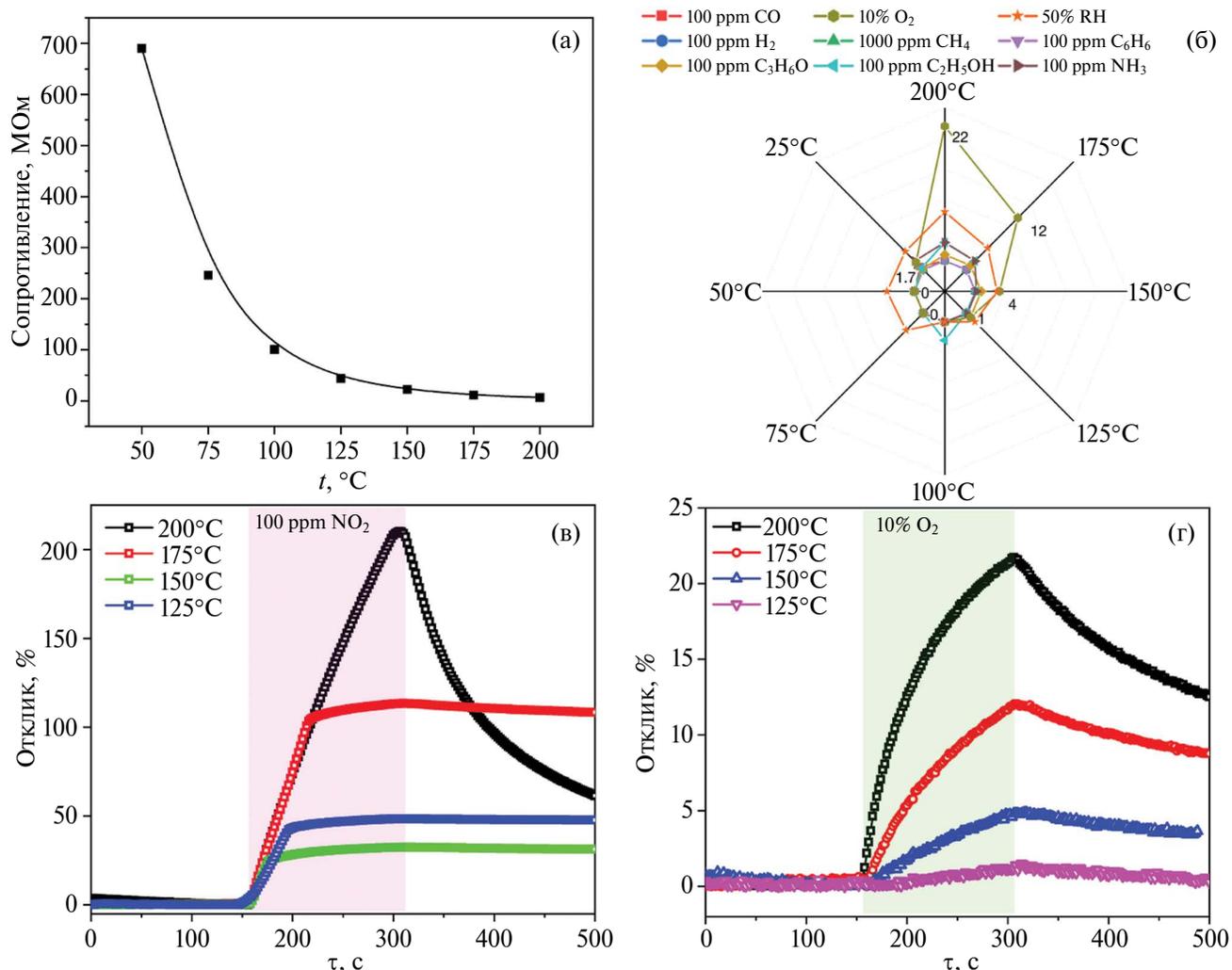


Рис. 8. Зависимость электрического сопротивления нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ от температуры (а), а также его диаграмма селективности на различные газы при указанных рабочих температурах (б), динамический отклик при детектировании 100 ppm NO_2 (в) и 10% O_2 (г) при температурах детектирования 125–200°C.

289, 419, 691 и 998 cm^{-1} соответственно. Этот набор полос совпадает с литературными данными для V_2O_5 [81] и хорошо согласуется с данными для образца максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$, ступенчато нагретого до температуры 375°C. Вероятно, длительная (в течение 5 ч) выдержка хоть и при меньшей температуре (250°C) позволяет не только реализовать процесс окисления, но и стабилизирует фазу V_2O_5 . В настоящем эксперименте формирование метастабильной фазы V_3O_7 не установлено. Отсутствие мод, связанных с фазами оксидов титана, может быть вызвано частичным наложением с модами V_2O_5 , низким содержанием TiO_x или растворением в оксиде ванадия.

Исследование микроструктуры сформировавшегося нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$, по данным

РЭМ (рис. 7), свидетельствует о сохранении общего вида аккордеоноподобных агрегатов. Однако, как это отмечалось и при частичном окислении индивидуального максена V_2ST_x [73], наблюдается некоторое утолщение отдельных чешуек максена за счет образования оксидных продуктов. Кроме того, наблюдается более высокая пористость отдельных слоев нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$.

Работа выхода для частично окисленного максена – нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ заметно ниже, чем для неокисленного материала, и составляет 4.68 ± 0.07 эВ. При этом работа выхода для оксида ванадия(IV) и оксида ванадия(V) на воздухе в основном составляет 4.7–5.1 эВ, и чем ближе состав соответствующего оксида к стехиометрическому, тем выше значение работы выхода [86–88].

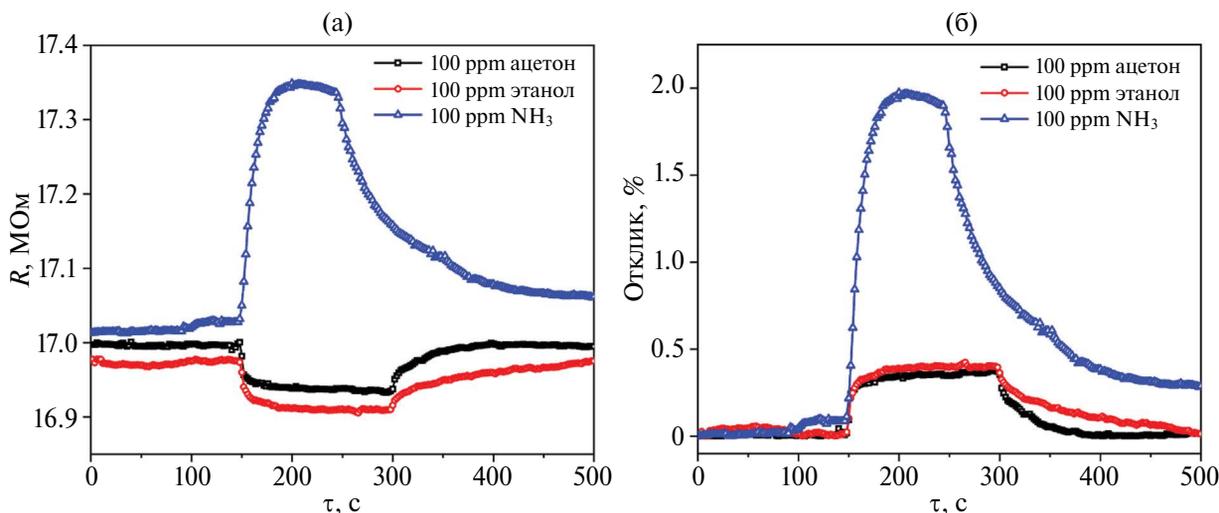


Рис. 9. Изменение сопротивления покрытия $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ при напуске 100 ppm ацетона, этанола и аммиака (а) и соответствующие динамические отклики при комнатной температуре детектирования (б).

В диапазоне 4.8–5.0 эВ находится и значение работы выхода различных фаз TiO_2 [89], т.е. работа выхода не должна сильно отличаться от измеренной для индивидуального максена. Таким образом, образующиеся оксиды с большой вероятностью обладают высоким содержанием кислородных вакансий, наличие донорных уровней от которых и приводит к заметному уменьшению работы выхода. В то же время вклад в понижение работы выхода может вносить и уменьшение числа концевых групп на поверхности неокисленного максена, а также уменьшение расстояния между слоями, которое наблюдается в результате РФА.

Для полученного рецепторного слоя нанокомпозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ комплексно изучены электрофизические и хеморезистивные характеристики в различных температурных интервалах. На рис. 8а представлена зависимость электрического сопротивления (R) чувствительного слоя от температуры. Так, при 200°C значение R составляет ~6.5 МОм, при уменьшении температуры наблюдается увеличение R до ~690 МОм (50°C).

Необходимо отметить, что в процессе изменений наблюдалось систематическое снижение электрического сопротивления рецепторного материала, которое в итоге уменьшилось до значения ~17 МОм при 25°C, в то время как в начале исследований оно превышало 1 ГОм. Такое поведение может говорить о постепенном образовании более электропроводящей фазы или об изменении структуры и, соответственно, свойств максена, например, при сокращении межплоскостных

расстояний между отдельными чешуйками в аккордеоноподобном агрегате.

На рис. 8б приведена диаграмма селективности, составленная из откликов на различные газы (100 ppm CO , NH_3 , C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; 1000 ppm CH_4 , H_2 ; 10% O_2 и 50% RH). Наибольший отклик наблюдается при повышенных температурах на 10% O_2 : при 200, 175, 150 и 125°C отклик составляет 22, 12, 4 и 1% соответственно (рис. 8г). При уменьшении рабочей температуры ниже 125°C чувствительность к кислороду практически полностью исчезает. Помимо этого для образца $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ наблюдается заметный отклик (2–8%) на влажность (50% RH) во всем температурном интервале. Отклик на другие газы, за исключением NO_2 , не превышает 3% при всех рабочих температурах.

Наибольшая чувствительность из всех анализируемых газов наблюдалась на 100 ppm NO_2 , что отмечалось и для других нанокомпозитов, содержащих V_2ST_x [43, 53]. Величина отклика при температуре 200°C составила 200%, с уменьшением рабочей температуры отклик уменьшался до 106, 27 и 47% при температурах детектирования 175, 150 и 125°C соответственно (рис. 8в). Даже при комнатной температуре отклик на 100 ppm NO_2 составил 11.5%. Тем не менее после напуска газа не наблюдается быстрого возвращения на базовую линию (рис. 8в), что может говорить о необратимых процессах на поверхности чувствительного слоя или очень высокой энергии адсорбции. Ожидается быстрое возвращение сопротивления после десорбции NO_2 наблюдается лишь при рабочей температуре 200°C.

На рис. 9 представлены динамические отклики на 100 ppm ацетона, этанола и NH_3 , измеренные при комнатной температуре. Отклик на 10% O_2 составил 1.5%, однако он имел необратимый характер. На остальные газы-аналиты при комнатной температуре чувствительности полученного наноконкомпозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ на наблюдалось. При этом видно, что отклик на 100 ppm ацетона, этанола сопровождается уменьшением электрического сопротивления, а NH_3 – увеличением (рис. 9а). Можно предположить, что детектирование газов при комнатной температуре происходит по смешанному механизму, в который вклад вносит и максеновое ядро, и сформировавшиеся нанокластеры допированного титаном оксида ванадия, который является полупроводником *n*-типа. Форма откликов свидетельствует об удовлетворительном времени детектирования и восстановления рецепторного материала, особенно с учетом низкой рабочей температуры. Так, среди изученных газов наибольший отклик наблюдался на NH_3 (1.96%), на ацетон и этанол отклик составил 0.35 и 0.39% соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследований разработан метод получения наноконкомпозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ путем относительно низкотемпературного (температура 250°C, время выдержки 5 ч, воздушная атмосфера) частичного окисления многослойного максена. Температура окисления выбрана на основании анализа данных ДСК/ТГА в токе воздуха и аргона. Методом *in situ* рамановской спектроскопии выявлено, что при нагреве на воздухе в динамическом режиме при температуре 275°C наблюдаются изменения формы моды при 130–170 cm^{-1} , что свидетельствует об изменении структуры и химического состава образца, а при температуре 375°C уже присутствует набор мод, характерных для оксида ванадия V_2O_5 . Однако при охлаждении образца после завершения *in situ* эксперимента происходит преобразование V_2O_5 в V_3O_7 , как было отмечено нами для индивидуального максена V_2ST_x [53].

Метод РЭМ показал, что микроструктура образующегося материала в целом соответствует таковой для исходного порошка $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$: сохраняются размеры и форма аккордеоноподобных агрегатов, но несколько увеличивается пористость составляющих их слоев, а также их толщина за счет образования оксида ванадия, допированного оксидом титана. При этом отмечено сохранение структуры максена с уменьшением межплоскостного расстояния от 10.3 (исходный порошок $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$)

до 7.3 Å. Рамановская спектроскопия подтвердила образование оксида ванадия V_2O_5 , вероятно, стабилизированного за счет длительности термической обработки. По данным Кельвин-зондовой силовой микроскопии, при образовании наноконкомпозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ происходит уменьшение работы выхода электрона с 4.88 ($\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$) до 4.68 эВ.

Для рецепторных покрытий $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$, нанесенных методом микроплоттерной печати, комплексно изучены хемосенсорные свойства по отношению к ряду газообразных аналитов. При повышенных температурах детектирования (125–200°C) наблюдается высокая чувствительность к кислороду. Наибольшие отклики в данном температурном интервале получены при детектировании 100 ppm NO_2 , однако отмечается необратимость поверхностных реакций, вследствие чего после напуска воздуха сопротивление не возвращается к предыдущему значению. Заметное снижение сопротивления после удаления из ячейки NO_2 наблюдается при максимальной температуре 200°C. Кроме того, в интервале температур 25–200°C для полученного материала $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ заметные отклики (2–8%) имеются на влажность (50% RH).

Установлено, что при проведении сенсорных экспериментов наблюдалось существенное снижение сопротивления покрытий, вероятно, вследствие удаления из межслоевого пространства молекул при пропускании сухих газообразных смесей, в результате стало возможно определение газочувствительности материала при комнатной температуре. Установлено, что для слоя $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ характерна хорошая селективная чувствительность при определении ацетона (0.35%), этанола (0.39%) и аммиака (1.96%). При этом при напуске аммиака наблюдается увеличение сопротивления, что свойственно для индивидуальных максенов, а при напуске ацетона и этанола – снижение, что характерно для датчиков на основе полупроводников *n*-типа.

Таким образом, можно сделать вывод о перспективности применения наноконкомпозитов, содержащих максен и полупроводниковый оксид, например V_2O_5 , допированный оксидом титана, в качестве рецепторных материалов хеморезистивных газовых сенсоров. Однако следует отметить необходимость дополнительных комплексных исследований в данной области с целью повышения стабильности сигнала, улучшения кинетических характеристик материала и долговременной стабильности датчиков.

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. Kang H., Cho S., Ryu J. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 27. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002486>
2. Goschnick J. // *Microelectron. Eng.* 2001. V. 57–58. P. 693. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(01\)00553-6](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(01)00553-6)
3. 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/acsnm.9b02223>
4. Mao Z., Wang J., Gong Y. et al. // *Micromachines.* 2018. V. 9. № 11. P. 606. <https://doi.org/10.3390/mi9110606>
5. Khorramifar A., Karami H., Lvova L. et al. // *Sensors.* 2023. V. 23. № 12. P. 5716. <https://doi.org/10.3390/s23125716>
6. Persaud K., Dodd G. // *Nature.* 1982. V. 299. № 5881. P. 352. <https://doi.org/10.1038/299352a0>
7. Yang B., Myung N.V., Tran T. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 9. P. 2100271. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100271>
8. Schroeder V., Evans E.D., Wu Y.-C.M. et al. // *ACS Sensors.* 2019. V. 4. № 8. P. 2101. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00825>
9. Fedorov F.S., Simonenko N.P., Trouillet V. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 50. P. 56135. <https://doi.org/10.1021/acsam.0c14055>
10. Li G., Zhu X., Liu J. et al. // *Chemosensors.* 2023. V. 11. № 4. P. 251. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11040251>
11. Germanese D., D'Acunto M., Magrini M. et al. // *Sensors & Transducers.* 2017. V. 215. № 8. P. 19.
12. Wilson A. // *Metabolites.* 2015. V. 5. № 1. P. 140. <https://doi.org/10.3390/metabo5010140>
13. 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>
14. Güntner A.T., Koren V., Chikkadi K. et al. // *ACS Sensors.* 2016. V. 1. № 5. P. 528. <https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00008>
15. Jeong S.Y., Kim J.S., Lee J.H. // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. Is. 51. <https://doi.org/10.1002/adma.202002075>
16. Wei Z., Xiao X., Wang J. et al. // *Sensors.* 2017. V. 17. № 11. P. 2500. <https://doi.org/10.3390/s17112500>
17. Nake A., Dubreuil B., Raynaud C. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2005. V. 106. № 1. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.05.034>
18. 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>
19. Bax C., Bernasconi R., Massironi F. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2021. V. 168. № 4. P. 047513. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf7e7>
20. Alshammari A.S., Alenzi M.R., Lai K.T. et al. // *Mater. Lett.* 2017. V. 189. P. 299. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.033>
21. Zhu Y., Yu L., Wu D. et al. // *Sens. Actuators, A: Phys.* 2021. V. 318. P. 112434. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112434>
22. Dai Y., Huang J., Zhang H. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2019. V. 281. P. 746. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.014>
23. Zazoum B., Bachri A., Nayfeh J. // *Materials (Basel).* 2021. V. 14. № 21. P. 6603. <https://doi.org/10.3390/ma14216603>
24. Li N., Jiang Y., Xiao Y. et al. // *Nanoscale.* 2019. V. 11. № 44. P. 21522. <https://doi.org/10.1039/C9NR06751E>
25. Ravi Kumar Y., Deshmukh K., Kovářík T. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 461. P. 214502. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214502>
26. Sett A., Rana T., Rajaji U. et al. // *Sens. Actuators, A: Phys.* 2022. V. 338. P. 113507. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113507>
27. Tan W.C., Ang K. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 7. <https://doi.org/10.1002/aelm.202001071>
28. Lazanas A.C., Prodromidis M.I. // *Microchim. Acta.* 2021. V. 188. № 1. P. 6. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04674-0>
29. Gómez I.J., Alegret N., Dominguez-Alfaro A. et al. // *Chemistry (Easton).* 2021. V. 3. № 4. P. 1314. <https://doi.org/10.3390/chemistry3040095>
30. Cao J., Chen Q., Wang X. et al. // *Research.* 2021. V. 2021. <https://doi.org/10.34133/2021/9863038>
31. Choi S.-J., Kim I.-D. // *Electron. Mater. Lett.* 2018. V. 14. № 3. P. 221. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0044-z>
32. Wu M., He M., Hu Q. et al. // *ACS Sensors.* 2019. V. 4. № 10. P. 2763. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b01308>
33. Lee E., VahidMohammadi A., Prorok B.C. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 42. P. 37184. <https://doi.org/10.1021/acsam.7b11055>
34. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // *Nanomaterials.* 2023. V. 13. № 5. P. 850. <https://doi.org/10.3390/nano13050850>

35. Kim S.J., Koh H.J., Ren C.E. et al. // ACS Nano. 2018. V. 12. № 2. P. 986.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07460>
36. Shuvo S.N., Ulloa Gomez A.M., Mishra A. et al. // ACS Sensors. 2020. V. 5. № 9. P. 2915.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01287>
37. Li X., An Z., Lu Y. et al. // Adv. Mater. Technol. 2022. V. 7. № 3. P. 2100872.
<https://doi.org/10.1002/admt.202100872>
38. Majhi S.M., Ali A., Greish Y.E. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2022. V. 4. № 8. P. 4094.
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00717>
39. Sun Q., Wang J., Wang X. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 32. P. 16987.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08350B>
40. 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>
41. 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>
42. Guo L., Han H., Li Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 123. № 1. P. 013901.
<https://doi.org/10.1063/5.0156402>
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. Lee E., VahidMohammadi A., Yoon Y.S. et al. // ACS Sensors. 2019. V. 4. № 6. P. 1603.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00303>
45. 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>
46. Liu P., Xu H., Wang X. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2024. V. 655. P. 364.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.11.027>
47. Chen K., Guan Y., Tan L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 617. P. 156575.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156575>
48. Feng K., Li Y., Xu C. et al. // Electrochim. Acta. 2023. V. 444. P. 142022.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142022>
49. Zhao W., Yang Y., Deng Q. et al. // Adv. Funct. Mater. 2023. V. 33. № 5.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202210037>
50. Zhang Y., Cao J., Yuan Z. et al. // Small. 2022. V. 18. № 30. P. 2202313.
<https://doi.org/10.1002/smll.202202313>
51. Simonenko N.P., Glukhova O.E., Plugin I.A. et al. // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010007>
52. Wang X., Gong L., Li Z. et al. // J. Mater. Chem. A. 2023. V. 11. № 14. P. 7690.
<https://doi.org/10.1039/D2TA07917H>
53. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // Chemosensors. 2023. V. 11. № 2. P. 142.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020142>
54. 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>
55. 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>
56. Fan C., Shi J., Zhang Y. et al. // Nanoscale. 2022. V. 14. № 9. P. 3441.
<https://doi.org/10.1039/D1NR06838E>
57. Gasso S., Mahajan A. // ACS Sensors. 2022. V. 7. № 8. P. 2454.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.2c01213>
58. 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>
59. Simonenko N.P., Glukhova O.E., Plugin I.A. et al. // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010007>
60. Badie S., Dash A., Sohn Y.J. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 4. P. 1669.
<https://doi.org/10.1111/jace.17582>
61. 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. 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>
64. 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>
65. Matthews K., Zhang T., Shuck C.E. et al. // Chem. Mater. 2022. V. 34. № 2. P. 499.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03508>
66. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Averin A.A. et al. // Biosensors. 2023. V. 13. № 4. P. 445.
<https://doi.org/10.3390/bios13040445>
67. 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>
68. 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>
69. Wyckoff R.W.G. // Cryst. Struct. 1963. V. 1. P. 85.
70. Etzkorn J., Ade M., Hillebrecht H. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 18. P. 7646.
<https://doi.org/10.1021/ic700382y>
71. Yusupov K., Björk J., Rosen J. // Nanoscale Adv. 2023. V. 5. № 15. P. 3976.
<https://doi.org/10.1039/D2NA00830K>

72. 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>
73. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // Chemosensors. 2023. V. 11. № 2. P. 142.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020142>
74. Evans H.T., Mrose M.E. // Am. Mineral. 1955. V. 40. № 9–10. P. 861.
75. Enjalbert R., Galy J. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1986. V. 42. № 11. P. 1467.
<https://doi.org/10.1107/S0108270186091825>
76. Pauling L., Sturdivant J.H. // Z. Krist. - Cryst. Mater. 1928. V. 68. № 1–6. P. 239.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1928.68.1.239>
77. Grey I.E., Li C., Madsen I.C. et al. // Mater. Res. Bull. 1988. V. 23. № 5. P. 743.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90040-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90040-2)
78. Meagher E.P., Lager G.A. // Can. Mineral. 1979. V. 17. P. 77.
79. Kim Y., Gkountaras A., Chaix-Pluchery O. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 42. P. 25266.
<https://doi.org/10.1039/d0ra00842g>
80. Champagne A., Shi L., Ouisse T. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 11. P. 1.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.115439>
81. Ureña-Begara F., Crunteanu A., Raskin J.P. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 403. P. 717.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.160>
82. Frank O., Zukalova M., Laskova B. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 42. P. 14567.
<https://doi.org/10.1039/c2cp42763j>
83. Shvets P., Dikaya O., Maksimova K. et al. // J. Raman Spectrosc. 2019. V. 50. № 8. P. 1226.
<https://doi.org/10.1002/jrs.5616>
84. Tolosa A., Fleischmann S., Grobelsek I. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2018. V. 1. № 8. P. 3790.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00572>
85. 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>
86. Gorobtsov P.Y., Mokrushin A.S., Simonenko T.L. et al. // Materials. 2022. V. 15. № 7837. P. 1.
<https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma15217837>
87. Meyer J., Zilberberg K., Riedl T. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. № 3.
<https://doi.org/10.1063/1.3611392>
88. Gorobtsov P.Y., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // Colloids Interfaces. 2023. V. 7. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.3390/colloids7010020>
89. Mansfeldova V., Zlamalova M., Tarabkova H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 3. P. 1902.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10519>

GAS SENSING PROPERTIES OF $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ NANOCOMPOSITE

E. P. Simonenko^{a, *}, 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

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

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

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

A method for the preparation of nanocomposite containing $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ MXene core and titanium-doped vanadium oxide surface layers as a result of relatively low-temperature partial oxidation of MXene multilayer - two-dimensional vanadium-titanium carbide has been developed. It is shown that during oxidation in air atmosphere of initial $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ at temperature 250°C, in general, the microstructure of accordion-like aggregates with some increase in porosity of their constituent layers and increase in their thickness due to the formation of V_2O_5 is preserved. At the same time, preservation of the MXene structure with a decrease in the interplanar spacing from 10.3 (initial powder $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$) to 7.3 Å was observed. Raman spectroscopy confirmed the formation of vanadium oxide. Kelvin-probe force microscopy data revealed that the formation of $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ nanocomposite results in a decrease in the work function from 4.88 ($\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$) to 4.68 eV. The chemosensor properties towards a range of gaseous analytes (H_2 , CO, NH_3 , NO_2 , C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and O_2) have been comprehensively studied for $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ layers coated using the microplotter printing. At increased detection temperatures (125–200°C), high sensitivity to oxygen (10% O_2) and NO_2 (100 ppm) is observed; there are notable responses to humidity (50% RH) throughout the 25–200°C temperature range. At room temperature, good response to acetone, ethanol and ammonia is observed.

Keywords: MXene, chemoresistive gas sensor, microplotter printing, V_2CT_x , Ti_2CT_x , V_2O_5 , VO_2 , TiO_2