

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:[.822+.62+.881.2]

СИНТЕЗ И ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА  
ОДНОСЛОЙНОГО МАКСЕНА  $Ti_2ST_x$

© 2022 г. Е. П. Симоненко<sup>а</sup>, \*, Н. П. Симоненко<sup>а</sup>, И. А. Нагорнов<sup>а</sup>, Т. Л. Симоненко<sup>а</sup>,  
Ф. Ю. Горобцов<sup>а</sup>, А. С. Мокрушин<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ep\_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.

После доработки 29.06.2022 г.

Принята к публикации 30.06.2022 г.

В рамках исследования разработан метод получения однослойного максена  $Ti_2ST_x$  в результате взаимодействия  $Ti_2AlC$  со смесью соляной кислоты и фторида натрия с последующей деляминацией с применением раствора гидроксида тетраметиламмония и ультразвукового воздействия. Полученная устойчивая водная дисперсия  $Ti_2ST_x$  наносилась методом микроплоттерной печати на специализированный сенсорный чип, сушка выполнялась при температуре 150°C и при пониженном давлении. Покрытие исследовано с применением современных физико-химических методов анализа. По данным рентгеноспектрального элементного микроанализа, соотношение  $n(Ti) : n(F + Cl) = 2 : (0.82-0.85)$ ,  $n(F) : n(Cl) \approx 6 : 4$ , примесь алюминия не превышает 1.5–2.0%. Получены данные о локальных электрофизических свойствах покрытия  $Ti_2ST_x$ : о значении работы выхода электрона с поверхности материала, распределении носителей заряда и градиенте емкости конденсатора “острие зонда–микрообласть образца”. Впервые при рабочей температуре 30°C показаны чрезвычайно высокие хеморезистивные отклики рецепторного слоя  $Ti_2ST_x$  на содержание 1 и 5% кислорода в азоте, которые составили 8.6 и >276 соответственно.

*Ключевые слова:* MXene, газовый сенсор,  $Ti_2ST_x$ ,  $Ti_2AlC$

DOI: 10.31857/S0044457X22600992

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время высокий научный и технологический интерес вызывает такой относительно новый и широкий класс двумерных наноматериалов, как максены. Как известно, общая формула данных веществ представляет собой  $M_n + 1X_nT_x$ , в которой M – переходный металл, X – углерод или азот, T – поверхностные функциональные группы (чаще всего  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$  или кислород), а n составляет 1, 2 и 3 [1–4]. Благодаря большой вариативности составов и структуры максенов их практически значимые свойства могут быть целенаправленно изменены, однако из общих характеристик необходимо отметить высокую электропроводность, способность к упрочнению при их введении в композиционные материалы различной природы за счет большой удельной площади поверхности [5–9], а также возможность интеркаляции между их слоями различных ионов [10–12].

Наибольшее внимание сосредоточено на применении максенов в составе устройств генерации и хранения энергии – литий/натрий-ионных батареях и суперконденсаторах [13–19], топливных элементах [20, 21]. Однако широкое распростра-

нение они также получили и как материал для прозрачных проводящих покрытий, и в оптоэлектронике [22, 23], фото- и электрокаталитических процессах (очистка промышленных вод, получение водорода, восстановление  $CO_2$ , электрокаталитическое восстановление азота с образованием аммиака и др.) [24–26].

Свойственные максенам уникальные электрические характеристики, возможность их направленной трансформации путем изменения химического состава и структуры, высокое значение удельной площади поверхности, свойственное для 2D-наноматериалов, востребованы и при создании газовых сенсоров [27–33]. Отдельный интерес вызывает задача создания эффективных портативных устройств [27], работающих при минимальной (оптимально – комнатной) температуре [34]. В качестве рецепторного материала преимущественно апробируется максен, исторически полученный первым, –  $Ti_3C_2T_x$  [34–37], в то время как для другого представителя титаносодержащих карбидных максенов  $Ti_2ST_x$  информация о возможных хеморезистивных свойствах в литературе практически отсутствует. Имеющиеся ис-

следования по большей части являются расчетными, экспериментальные же работы единичны и выполнены для ограниченного ряда газообразных аналитов. Так, на примере  $M_2CS_2$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) с сульфидными поверхностными группами теоретически показаны предпосылки данного материала к повышенной газочувствительности по отношению к оксидам азота  $NO_x$  [38]. В расчетных работах [39–41], применяющих DFT-метод, высказаны выводы о перспективности однослойного максена  $Ti_2CO_2$  в качестве хемосенсорного материала на газообразный аммиак. В исследовании [42] по данным квантово-химических расчетов для максеновых фаз с различными поверхностными группами ( $Ti_2C$ ,  $Ti_2CF_2$  и  $Ti_2C(OH)_2$ ) прогнозируется высокий потенциал при детектировании фосгена, особенно для последнего гидроксозамещенного соединения.

В работе [43] для многослойного  $Ti_2ST_x$ , проявляющего полупроводниковые свойства  $p$ -типа, экспериментально показана возможность детектирования при комнатной температуре и фотовозбуждении видимым светом такого практически важного взрывоопасного аналита, как метан: отклик на 1%  $CH_4$  составил 142%, а на 1000 ppm – 68% при умеренных временах отклика и восстановления сенсора (38 и 47 с соответственно).

Цель настоящей работы – синтез и комплексное изучение газочувствительных свойств максена состава  $Ti_2ST_x$  при использовании его в качестве материала хеморезистивного газового сенсора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза максена  $Ti_2ST_x$  использовали порошок МАХ-фазы  $Ti_2AlC$ , методика синтеза которого подробно описана в [44]; содержание основного вещества составляло 86%, в качестве кристаллических примесей найдены 1.6%  $TiC$ , а также интерметаллиды  $Ti_3Al$  (3.8%) и  $TiAl$  (8.6%). Синтез  $Ti_2AlC$  выполнен на основе порошков металлов и графита в соотношении  $n(Ti) : n(Al) : n(C) = 2 : 1.2 : 0.8$  при температуре  $1000^\circ C$  на воздухе в защитном расплаве  $KBr$  [45, 46].

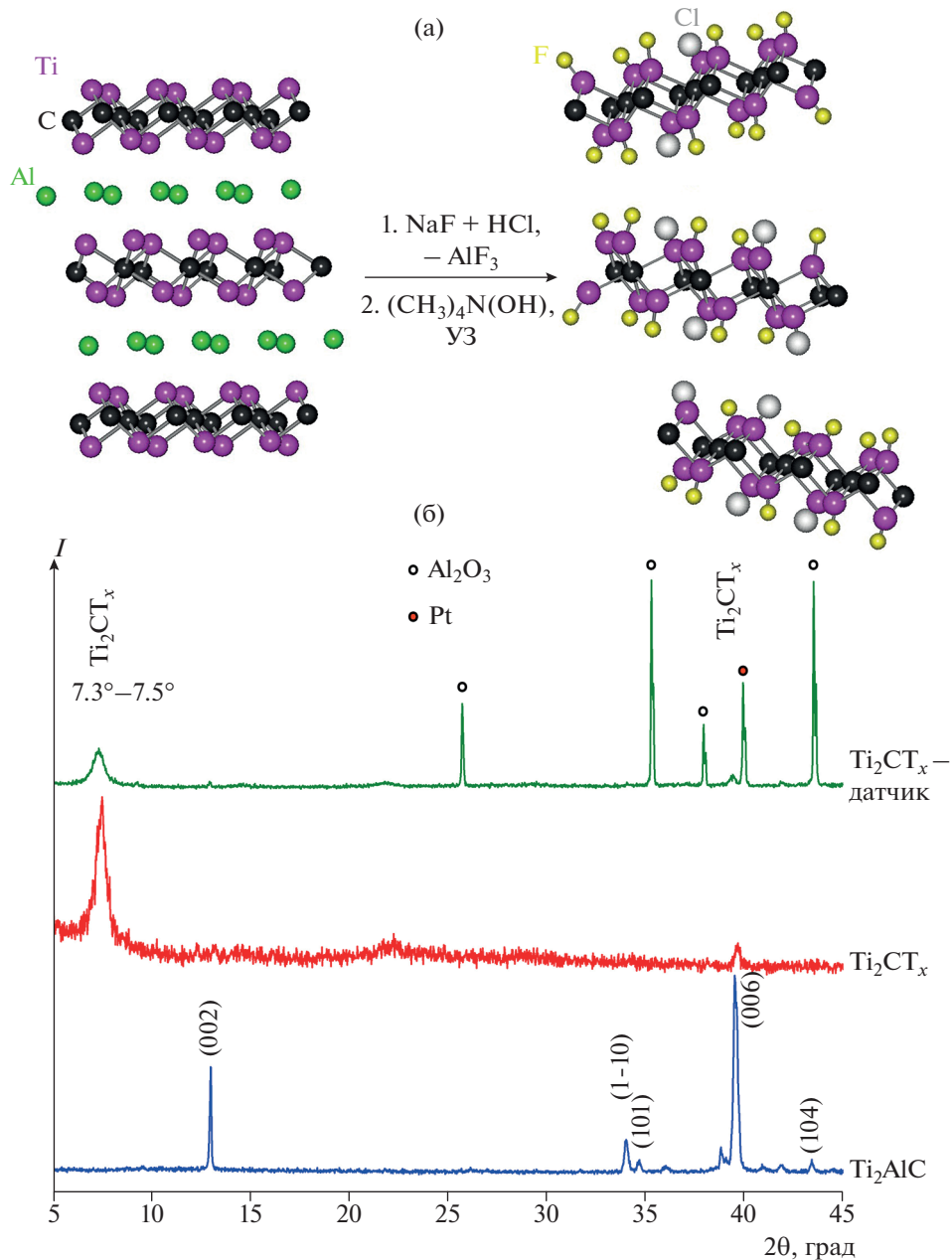
Предварительные эксперименты по удалению слоя алюминия из состава  $Ti_2AlC$  путем травления в растворе  $HF$ , описанные в работах [45, 47–50], показали, что данные подходы недостаточно эффективны для получения максена  $Ti_2ST_x$ . В связи с этим изучена эффективность селективного вытравливания алюминия с использованием выделяющегося *in situ* фтороводорода при взаимодействии раствора соляной кислоты и фторида щелочного металла (рис. 1а). В большинстве источников для этих целей предлагается использовать  $LiF$  [43, 51, 52], данная система достаточно эффективна для большинства МАХ-фаз, напри-

мер,  $Ti_3AlC_2$ . Однако в настоящем эксперименте во избежание загрязнения продукта малорастворимым в воде  $LiF$  нами предложено использовать  $NaF$  (ос. ч. 9-2, Реахим, Россия), который ранее применялся для менее реакционно-способных МАХ-фаз состава  $M_2AlC$ , например, с целью получения максена  $V_2ST_x$  [53–57], синтез которого происходит в существенно более жестких условиях. Для получения  $Ti_2ST_x$  в 20 мл 6 М раствора соляной кислоты (>99%, Сигма Тек, Россия) растворяли навеску 1 г фторида натрия. К полученному раствору по частям вводили 1 г синтезированной ранее МАХ-фазы  $Ti_2AlC$ . После этого реакционную систему помещали в водяную баню и выдерживали при перемешивании и температуре  $40 \pm 5^\circ C$  в течение 24 ч. Образующуюся темную суспензию центрифугировали при 3500 об./мин в течение 60 мин, болотно-зеленый супернатант декантировали, а твердый продукт реакции многократно промывали дистиллированной водой с отделением твердой фазы центрифугированием до достижения  $pH \sim 5-6$ .

Деламинацию полученного многослойного максена выполняли раствором гидроксида тетраметиламмония  $(CH_3)_4N(OH)$  (25%, водный раствор, Technic, Франция) под ультразвуковым воздействием [58–60] (рис. 1а), затем проводили отделение остаточной твердой фазы центрифугированием с последующей промывкой обескислороженной водой до  $pH \sim 6-7$  в образующейся дисперсии максена.

Для создания покрытий максена применяли образец водной дисперсии, который после синтеза и деламинации хранили в темноте и при пониженной температуре в течение 15 сут. Нанесение слоев максена  $Ti_2ST_x$  проводили на поверхность стеклянной пластины и специализированного чипа методом микроплоттерной печати с использованием трехкоординатной системы позиционирования и стеклянного капилляра с диаметром выходного отверстия 150 мкм. Формирование покрытия с латеральными размерами  $5 \times 3$  мм на лицевой поверхности чипа, который представляет собой пластину из  $Al_2O_3$  ( $R_a = 100$  нм) с нанесенными платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на обратной стороне, осуществляли по заданной программе со скоростью 100 мм/мин. Сушку покрытий выполняли при температуре  $150^\circ C$  при пониженном давлении в течение 30 мин.

Рентгенограммы исходного образца МАХ-фазы  $Ti_2AlC$ , а также слоев максена  $Ti_2ST_x$  на стекле и специализированном датчике записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение  $CuK_\alpha$ , разрешение  $0.02^\circ$  при накоплении сигнала в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Im-



**Рис. 1.** Схема получения максена  $Ti_2CT_x$  (а) и рентгенограммы (б) исходной МАХ-фазы  $Ti_2AlC$  и слоев полученного продукта  $Ti_2CT_x$  на стеклянной и сенсорной подложках.

рафт, Germany), база данных Crystallography Open Database (COD), дополненная данными для гексагональной фазы  $Ti_2AlC$ .

Микроструктуру полученного максена  $Ti_2CT_x$  изучали с использованием просвечивающей (ПЭМ, прибор Jeol JEM-1011 с цифровой фотокамерой Orius SC1000W) и растровой электронной микроскопии (РЭМ, трехлучевая рабочая станция NVision 40, Carl Zeiss). Элементный состав образцов оценивали в областях размером  $45 \times 60$  мкм с помощью приставки для рентгеноспектрально-

го элементного микроанализа EDX Oxford Instruments X-MAX 80.

Полученные пленки максена  $Ti_2CT_x$  исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro-M (производство NT-MDT) с использованием зондов ETALON HA-HR с проводящим покрытием на основе  $W_2C$  (резонансная частота  $\sim 367$  кГц, радиус скругления  $< 35$  нм). Измерения выполняли при помощи как АСМ с записью то-

пографии поверхности материала, так и Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ).

Измерения газочувствительных свойств проводили на специальной прецизионной установке с применением модельной сенсорной подложки [61–65]. Газовую среду создавали в кварцевой ячейке с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента контролировали с помощью платинового микронагревателя на оборотной стороне датчика. Полученную пленку изучали на чувствительность к различным газам-аналитам:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), ацетон ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), этанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) и  $\text{O}_2$ . Сопротивление рецепторных материалов измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм. В качестве газа сравнения при детектировании кислорода использовали азот (99.9995%), а для других газов-аналитов – синтетический воздух.

Отклики (%) на  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  вычисляли по формуле:

$$S = |R_g - R_{\text{air}}| \times 100 / R_{\text{air}}, \quad (1)$$

где  $R_g$  – сопротивление при заданной концентрации газа-аналита;  $R_{\text{air}}$  – сопротивление на воздухе.

Отклики (отн. ед.) на  $\text{O}_2$  вычисляли по формуле:

$$S = R_{\text{O}_2} / R, \quad (2)$$

где  $R_{\text{O}_2}$  – сопротивление при заданной концентрации кислорода;  $R$  – сопротивление в атмосфере азота.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА показал (рис. 16), что после воздействия смеси соляной кислоты и фторида натрия в составе покрытия продукта  $\text{Ti}_2\text{ST}_x$  отсутствуют примеси исходной МАХ-фазы, а также обычно трудно отделяемых фторидов алюминия и высокодисперсного карбида титана. Присутствующие в исходном  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  примеси интерметаллических соединений  $\text{Ti}_3\text{Al}$  и  $\text{TiAl}$  также не найдены. Характерное смещение рефлекса (002) в сторону меньших углов ( $2\theta = 7.3^\circ - 7.5^\circ$ ) свидетельствует о существенном увеличении межслоевого расстояния в покрытиях  $\text{Ti}_2\text{ST}_x$  как на стекле, так и на керамической подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 16, красная и зеленая кривые) в результате удаления прослойки атомов алюминия в составе МАХ-фазы  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , замены его поверхностными группами  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$  и  $-\text{OH}$  и деламинации.

По данным ПЭМ (рис. 2), полученный  $\text{Ti}_2\text{ST}_x$  является однослойным, что свойственно продуктам травления системами  $\text{HCl} + \text{MF}$ , где  $\text{M} = \text{Li}^+$ ,

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , с их последующей деламинацией гидроксидами четвертичных аминов. При этом формируются пластинки длиной  $\sim 200 - 500$  нм (до 1 мкм), в которых встречаются дефекты. На краях пластин максенов образуются агломераты мелких частиц продолговатой формы (диаметр 3–5 нм, длина 6–20 нм): вероятно, по мере хранения дисперсии даже в отсутствии света и при пониженных температурах ( $\sim 5 - 10^\circ\text{C}$ ) максены подвергаются деструкции растворенным в воде кислородом, как и утверждается в литературных источниках [66]. Данный процесс выражается также в потере агрегативной устойчивости дисперсии и формировании при хранении творожистого осадка, который практически не поддается редиспергированию в воде. Тем не менее даже через 45 сут хранения при температуре  $4 - 6^\circ\text{C}$  в темноте в образцах продолжает сохраняться некоторая часть максеновых слоев  $\text{Ti}_2\text{ST}_x$  (рис. 3).

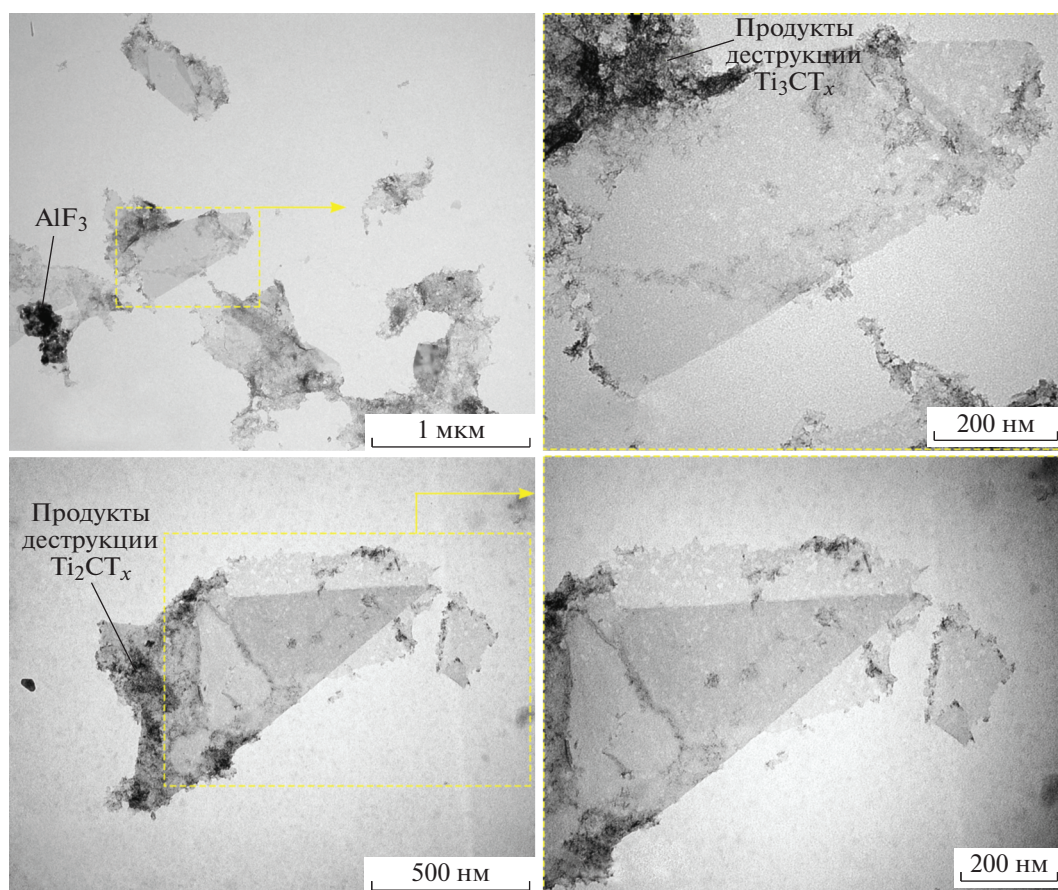
Для изучения элементного состава и микроструктуры образующего покрытия максена  $\text{Ti}_2\text{ST}_x$  водную суспензию наносили на поверхность специализированного керамического датчика с последующим высушиванием в вакууме при температуре  $150^\circ\text{C}$ . По данным РЭМ (рис. 4), при формировании покрытия отдельные слои максена ориентируются вдоль плоскости подложки и создают сплошную непрерывную пленку со складчатым рельефом. Встречающиеся глобулярные частицы размером  $\sim 50 - 100$  нм могут относиться к примеси как  $\text{AlF}_3$ , так и исходной МАХ-фазы.

При помощи EDX-анализа установлено, что содержание остаточного алюминия не превышает 1.5–2.0%. При этом количество галогенидных поверхностных групп варьируется в зависимости от изученного участка в соответствии с соотношением  $n(\text{Ti}) : n(\text{F} + \text{Cl}) = 2 : (0.82 - 0.85)$ , соотношение же количеств  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$  ориентировочно составляет 6 : 4.

Для полученных покрытий максена  $\text{Ti}_2\text{ST}_x$  методом АСМ записана топография поверхности материала (рис. 5), а с применением методики КЗСМ получены данные о локальных электрофизических свойствах, таких как работа выхода электрона с поверхности материалов, распределение носителей заряда, градиента емкости конденсатора “острие зонда–микрообласть образца”.

Исследования в рамках АСМ хорошо согласуются с данными, полученными с помощью РЭМ и ПЭМ. Из приведенного на рис. 5а топографического изображения видно, что на поверхности материала присутствует множество вытянутых образований, возвышающихся на  $\sim 200$  нм над поверхностью вокруг. В данных образованиях четко выделяются слои толщиной не более 40–50 нм. Скорее всего, это расположенные вертикально





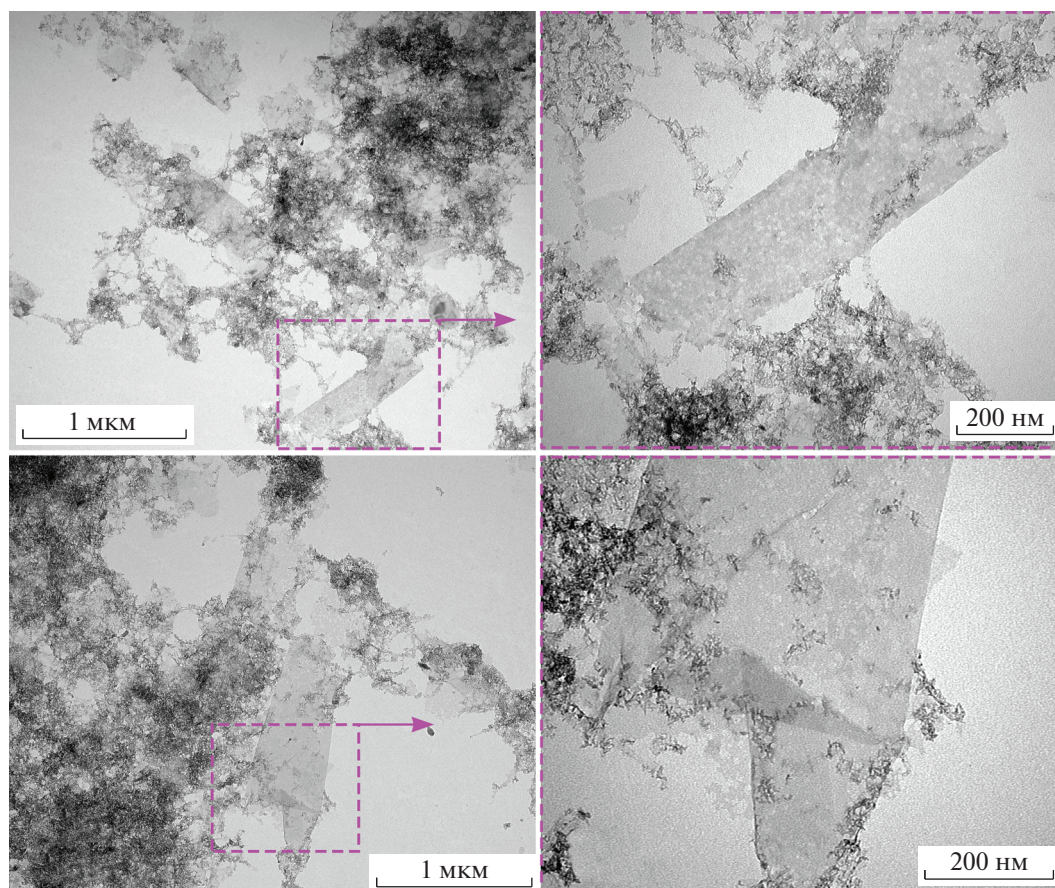
**Рис. 2.** Микроструктура (по данным ПЭМ) частиц  $Ti_2ST_x$ , хранение водной дисперсии при температуре  $5-10^\circ C$  в темноте в течение 15 сут.

складки листов максена. Между этими складками располагаются достаточно ровные участки горизонтальной поверхности, покрытые вытянутыми наночастицами длиной до 80 нм и шириной до ~30 нм, которые хорошо видны на изображении, полученном при сканировании такого участка поверхности в режиме фазового контраста (рис. 5б). Подобные частицы присутствуют на микрофотографиях ПЭМ и относятся, скорее всего, к агрегатам продуктов деструкции  $Ti_2ST_x$ .

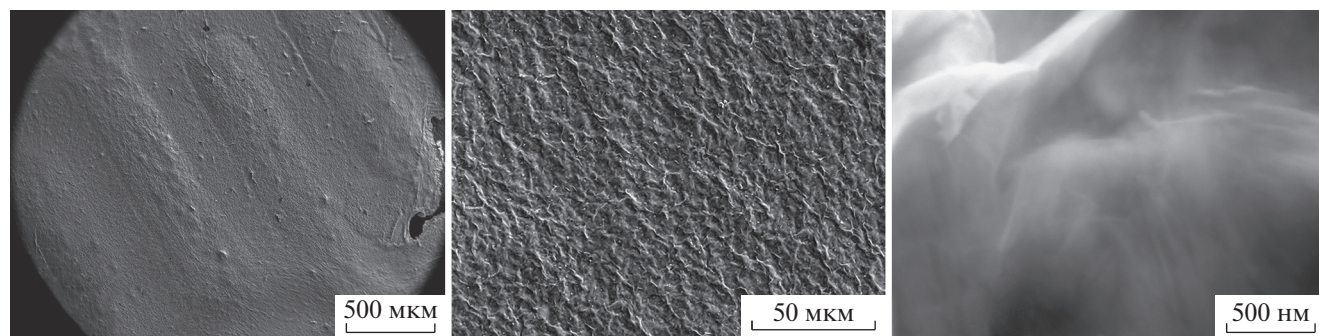
Помимо топографии в результате АСМ получены карты распределения поверхностного потенциала (режим КЗСМ, рис. 5в) и градиента емкости конденсатора “острие зонда—микрообласть образца” (режим СЕМ, рис. 5г). При рассмотрении результатов КЗСМ можно сделать вывод, что поверхностный потенциал не полностью равномерно распределен по площади образца и есть области, заметно различающиеся по его значению. Складкам листов максена присуща наибольшая контактная разность потенциалов (наиболее светлые участки на рис. 5в), покрытые же наночастицами участки поверхности различаются между собой: контактная разность потенци-

алов на таком участке поверхности, находящемся в центре, изменяется в диапазоне 570–580 мВ, а на участке в правом нижнем углу выделяются области с разностью 549–555 мВ. Скорее всего, эту разницу можно объяснить различным содержанием кислорода в продуктах деструкции  $Ti_2ST_x$  на разных участках образца. Результаты СЕМ показывают, что градиент принимает меньшее значение на складках максена и наибольшее — во впадинах и на некоторых границах между складками листов и участками, покрытыми продуктами деструкции, что говорит о смещении носителей заряда на эти участки. Заметны темные линии, особенно в правой нижней части рис. 5г, на которых градиент также понижается; часть подобных линий присутствует и на некоторых границах между складками листов максена и поверхностью, покрытой продуктами разложения  $Ti_2ST_x$ . Возможно, данные линии показывают локализацию примеси  $AlF_3$ , существенно отличающегося по электропроводности, либо отмечают границы между различными фазами, однако в целом его природа ясна не до конца. В правой нижней части рис. 5г также заметна область с сильно пониженным зна-





**Рис. 3.** Микроструктура (по данным ПЭМ) частиц  $Ti_2ST_x$ , хранение водной дисперсии при температуре 5–10°C в темноте в течение 45 сут.

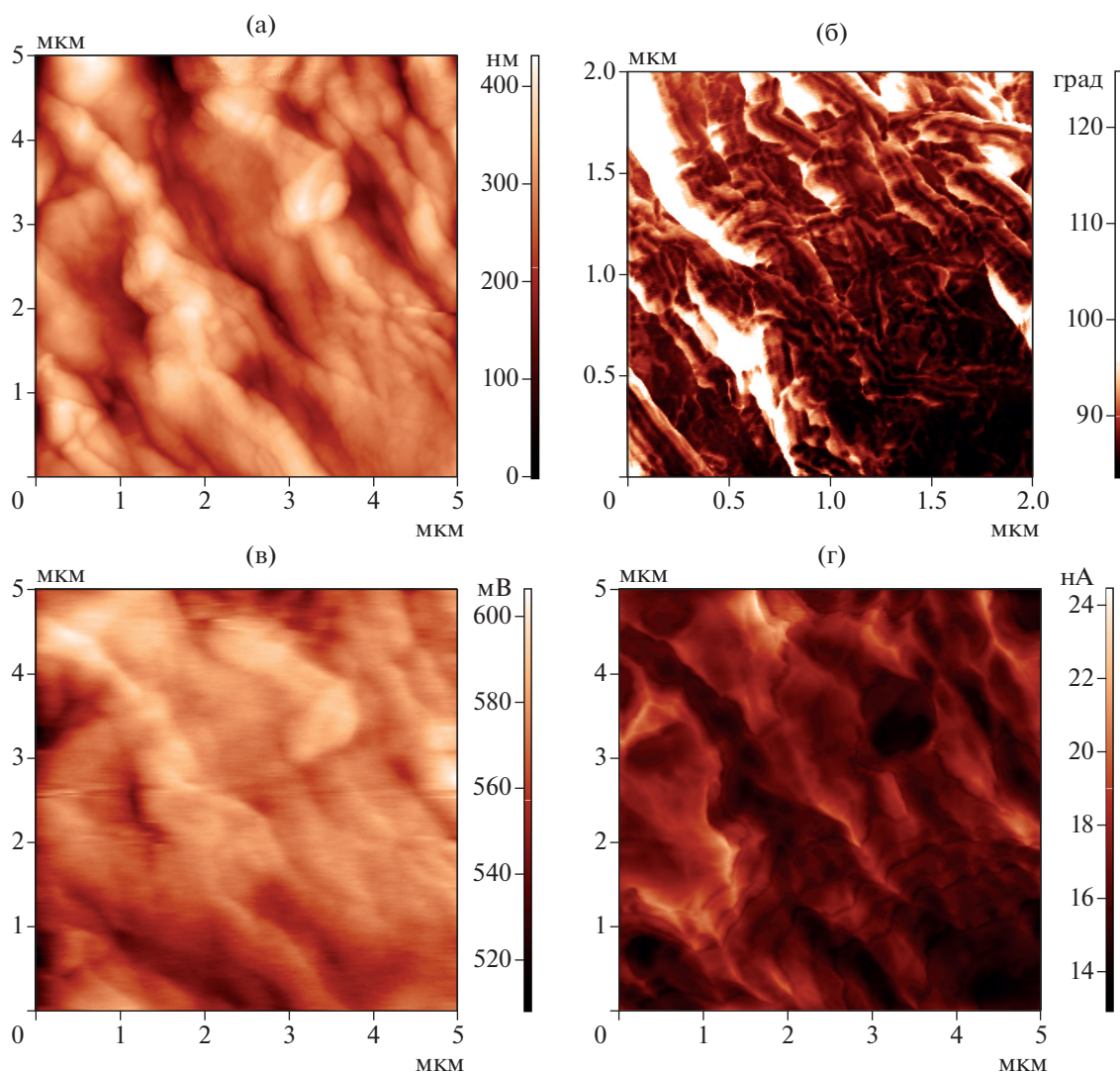


**Рис. 4.** Микроструктура поверхности участка сенсорной подложки со встречно-штыревыми электродами с нанесенным рецепторным слоем  $Ti_2ST_x$ , по данным РЭМ.

чением градиента практически на том же участке, где на рис. 5в наблюдается пониженная контактная разность потенциала, что косвенно подтверждает предположение о разнице в составе продуктов деструкции максена на разных участках образца.

С помощью данных, полученных в ходе КЗСМ, рассчитана работа выхода для образца. Полученное значение 4.32 эВ ниже, чем наблюдаемое для  $Ti_2ST_x$  с поверхностью, модифицированной фторидными или фторидными и гидроксильными функциональными группами, а именно 4.98–5.00 эВ





**Рис. 5.** Результаты АСМ пленки  $Ti_2ST_x$ : топография (а), фазовый контраст (б), карта поверхностного потенциала (в), карта градиента емкости конденсатора “острие зонда–микрообласть образца” (г).

[67, 68]. Более высокая работа выхода должна наблюдаться и в случае  $Ti_2C$  без каких-либо функциональных групп – порядка 4.5 эВ [68]. К сожалению, в работе [67], где экспериментально определена работа выхода максена  $Ti_2C(OH)_x F_y$  с помощью КЗСМ, не указано, на воздухе или в вакууме определена работа выхода, что является весьма важным, так как часто слой влаги, образующийся на поверхности материала, снижает измеряемое значение работы выхода. Таким образом, можно предположить, что в данном случае пониженная работа выхода может объясняться присутствием поверхностного слоя влаги воздуха либо повышенным количеством гидроксильных групп на поверхности образца, а также наличием примесей  $AlF_3$  и продуктов деструкции максена.

Скрининг хеморезистивных свойств полученной пленки  $Ti_2ST_x$  выполнен на следующем ряду газообразных аналитов: 100 ppm  $CO$ , 100 ppm  $NH_3$ , 500 ppm  $H_2$ , 100 ppm  $NO_2$ , 100 ppm  $C_6H_6$ , 100 ppm  $C_3H_6O$  и 100 ppm  $C_2H_5OH$ , среди которых можно отметить аммиак и диоксид азота, для которых такая чувствительность предсказана в теоретических работах ([38, 69] для  $NO_x$  и [39–41] для  $NH_3$ ). Предварительно установлено, что электропроводность покрытия в атмосфере сухого воздуха при повышении температуры с 30 до 50°C резко возрастает с 9.3 до 450 МОм, что свидетельствует о металлическом характере проводимости образца. На рис. 6 приведены отклики на указанные газы, измеренные при температурах детектирования 30 и 50°C. Видно, что при рабочей температуре 30°C у пленки отсутствует чувствитель-

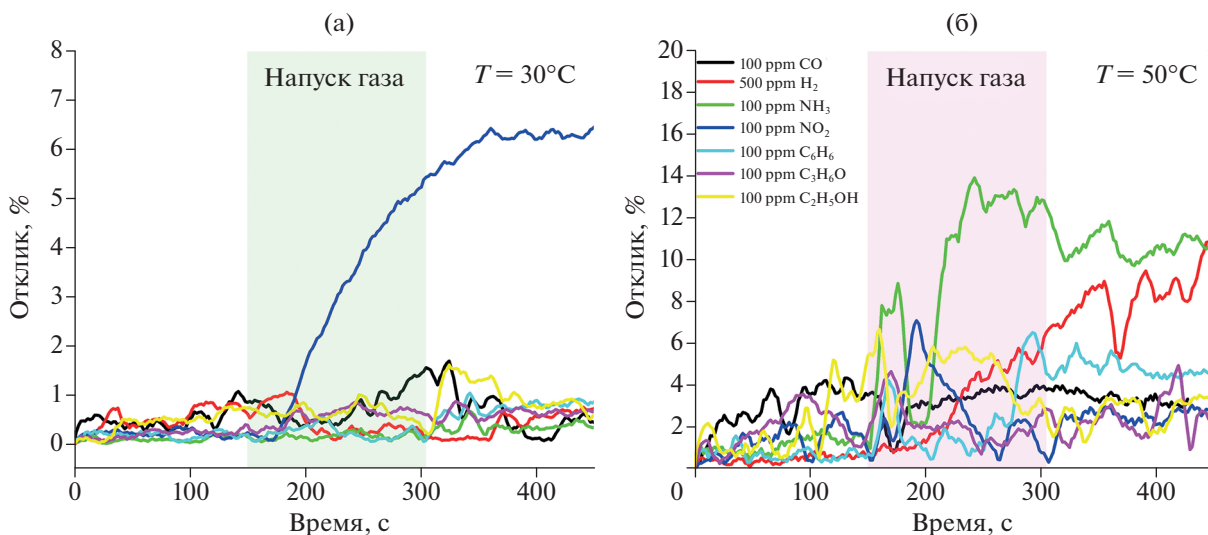


Рис. 6. Результаты скрининга газочувствительности покрытия  $Ti_2CT_x$  к различным анализам при 30 (а) и  $50^\circ C$  (б).

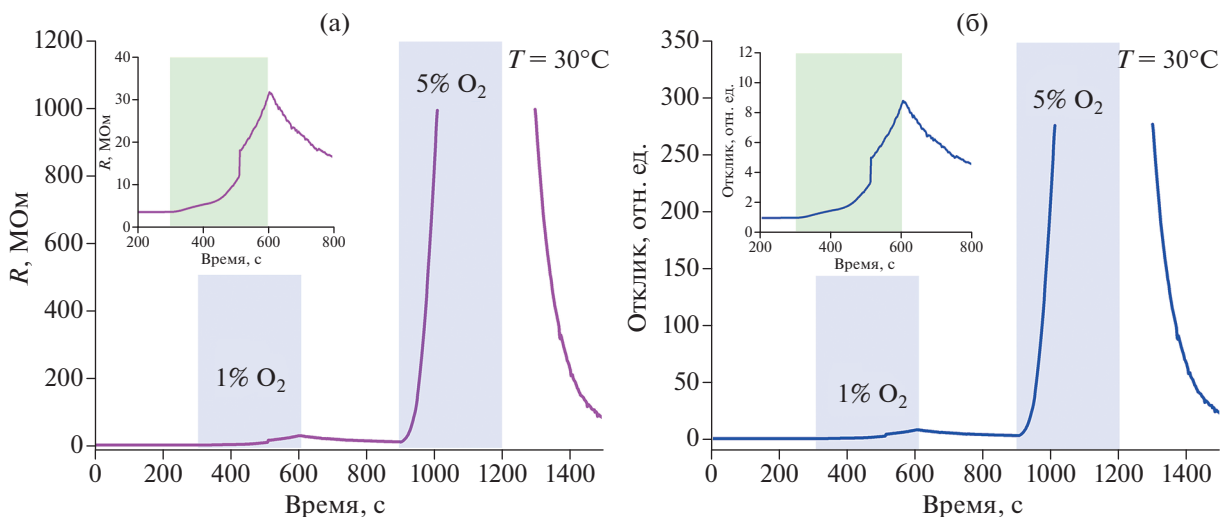


Рис. 7. Изменение сопротивления рецепторного материала покрытия  $Ti_2CT_x$  при напуске газовой смеси с 1 и 5%  $O_2$  (а), а также соответствующие отклики в отн. ед.  $R_{O_2}/R$  (б), рабочая температура  $30^\circ C$ .

ность ко всем газам, кроме  $NO_2$ . Отклик на  $NO_2$  составил порядка 6%, сопротивление базовой линии после прекращения напуска газа необратимо выросло, что может свидетельствовать о необратимых процессах на поверхности рецепторного материала и/или высокой энергии адсорбции.

При увеличении рабочей температуры до  $50^\circ C$  (рис. 6б) наблюдается существенное увеличение сопротивления покрытия  $Ti_2CT_x$ , как это было отмечено выше, и значительный рост шума при снятии сигнала. Отклик на  $H_2$ ,  $CO$ ,  $NO_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_3H_6O$  и  $C_2H_5OH$  соизмерим с величиной шума и не превышает 5–6%. Наибольший отклик (13%)

при температуре  $50^\circ C$  наблюдается на  $NH_3$ . Причем и в данном случае не происходит быстрого возвращения значения сопротивления при напуске чистого воздуха, что может быть связано с отмеченными в теоретических работах [39–41] сильными адсорбционными взаимодействиями между максеном, особенно содержащим гидроксидные поверхностные группы, и молекулой аммиака.

Наиболее интересными оказались результаты детектирования полученным рецепторным материалом кислорода в сравнении с индивидуальным азотом. На рис. 7 приведены кинетические кривые изменения сопротивления покрытия при

напуске газовой смеси и соответствующие отклики на 1 и 5% O<sub>2</sub> (в отн. ед., рассчитанных в соответствии с уравнением (2)). При напуске 1 и 5% O<sub>2</sub> наблюдается существенное увеличение сопротивления, отклик на 1% O<sub>2</sub> равен 8.6, а на 5% O<sub>2</sub> — существенно выше 276. Точно определить последнее значение не удалось, так как при напуске 5% O<sub>2</sub> сопротивление возрастает выше 1 ГОм. Стоит отметить, что после прекращения напуска кислорода сопротивление возвращается до первоначальных значений, что говорит о воспроизводимости сигналов. При дальнейшем увеличении рабочей температуры в атмосфере азота наблюдается существенное увеличение сопротивления, препятствующее определению отклика на газ-окислитель даже при температуре 50°C.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследования разработан метод получения однослойного максена Ti<sub>2</sub>ST<sub>x</sub> в результате взаимодействия Ti<sub>2</sub>AlC со смесью соляной кислоты и фторида натрия с последующей деаминацией в растворе гидроксида тетраметиламмония и при ультразвуковом воздействии. Наблюдающееся на рентгенограммах покрытий, нанесенных из полученных водных дисперсий на стекло и специализированную сенсорную керамическую подложку, смещение рефлекса (002) в сторону меньших углов ( $\kappa 2\theta = 7.3^\circ - 7.5^\circ$ ) при отсутствии прочих рефлексов МАХ-фазы Ti<sub>2</sub>AlC свидетельствует о существенном увеличении межслоевого расстояния между слоями Ti<sub>2</sub>ST<sub>x</sub> после удаления из межслоевого пространства алюминия и замены его поверхностными группами —F, —Cl и —ОН. Соотношение  $n(\text{F}) : n(\text{Cl})$ , определенное с применением рентгеноспектрального элементного микроанализа покрытия на датчике, ориентировочно составляет 6 : 4, а  $n(\text{Ti}) : n(\text{F} + \text{Cl}) = 2 : (0.82 - 0.85)$ . При этом содержание остаточного алюминия не превышает 1.5–2.0%. Методом ПЭМ показано, что для полученного максена Ti<sub>2</sub>ST<sub>x</sub> размер пластин составляет ~200–500 нм (до 1 мкм). По мере хранения даже при пониженной температуре и в темноте происходит деградация данного максена — на краях слоев образуются агрегаты наночастиц продолговатой формы (диаметр 3–5 нм, длина 6–20 нм). Однако и при длительном (до 45 сут) хранении количество максеновых частиц остается значительным.

Для нанесенных на сенсорный чип покрытий максена Ti<sub>2</sub>ST<sub>x</sub> получены данные о локальных электрофизических свойствах: о работе выхода электрона с поверхности материала, распределении носителей заряда и градиенте емкости конденсатора “острие зонда—микрообласть образца”.

Скрининг хеморезистивных свойств полученной пленки Ti<sub>2</sub>ST<sub>x</sub> показал повышенную газочув-

ствительность к NO<sub>2</sub> (при рабочей температуре 30°C) и NH<sub>3</sub> (при 50°C) в воздушной среде с необратимым ростом сопротивления либо со слишком большим временем восстановления сенсора.

Изучение чувствительности к кислороду (1 и 5% O<sub>2</sub> в азоте) привело к получению чрезвычайно высоких откликов при температуре детектирования 30°C, близкой к комнатной. При напуске 1% O<sub>2</sub> отклик составил 8.6 ( $R_{\text{O}_2}/R$ ), отклик на 5% O<sub>2</sub> значительно превысил 276. Механизм детектирования кислорода хеморезистивными газовыми сенсорами в настоящее время достоверно не исследован и требует дополнительных экспериментов. Сложная форма кривой сорбции 1% O<sub>2</sub>, полученная в настоящей работе, свидетельствует о возможности многостадийных поверхностных взаимодействий, на природу которых значительное влияние может оказывать химический состав поверхностных заместителей Ti<sub>2</sub>ST<sub>x</sub> (присутствие и количественное соотношение F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> и OH<sup>-</sup>-групп, что определяется методом синтеза вещества и режимом нанесения рецепторных слоев), а также степень и продукты деградации плоскостей максена.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anasori B., Lukatskaya M.R., Gogotsi Y.* // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. № 2. P. 16098. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>
2. *Naguib M., Mochalin V.N., Barsoum M.W. et al.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 7. P. 992. <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>
3. *Naguib M., Mashtalir O., Carle J. et al.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 2. P. 1322. <https://doi.org/10.1021/nn204153h>
4. *Anasori B., Xie Y., Beidaghi M. et al.* // ACS Nano. 2015. V. 9. № 10. P. 9507. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03591>
5. *Li W., Zhao B., Bai J. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 599. P. 153910. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153910>
6. *Malaki M., Varma R.S.* // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 38. P. 2003154. <https://doi.org/10.1002/adma.202003154>
7. *Zeng Z.-H., Wu N., Wei J.-J. et al.* // Nano-Micro Lett. 2022. V. 14. № 1. P. 59. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00800-0>

8. *Chen W., Liu P., Liu Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 446. P. 137239. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137239>
9. *Jasim S.A., Hadi J.M., Opulencia M.J.C. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 917. P. 165404. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165404>
10. *Lukatskaya M.R., Mashtalir O., Ren C.E. et al.* // Science. 2013. V. 341. № 6153. P. 1502. <https://doi.org/10.1126/science.1241488>
11. *Wang Z., Wang Y., Gu Q. et al.* // Particuology. 2023. V. 72. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2022.02.006>
12. *Zhou X., Wen J., Ma X. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 624. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.166>
13. *Aslam M.K., Xu M.* // Nanoscale. 2020. V. 12. № 30. P. 15993. <https://doi.org/10.1039/D0NR04111D>
14. *Kumar K.S., Choudhary N., Jung Y. et al.* // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. № 2. P. 482. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b01169>
15. *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>
16. *Naguib M., Come J., Dyatkin B. et al.* // Electrochem. Commun. 2012. V. 16. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.01.002>
17. *Lukatskaya M.R., Kota S., Lin Z. et al.* // Nat. Energy. 2017. V. 2. № 8. P. 17105. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.105>
18. *Pang J., Mendes R.G., Bachmatiuk A. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 1. P. 72. <https://doi.org/10.1039/C8CS00324F>
19. *Bharti B., Kumar Y., Gupta M. et al.* // ECS Trans. 2022. V. 107. № 1. P. 1751. <https://doi.org/10.1149/10701.1751ecst>
20. *Khan K., Tareen A.K., Aslam M. et al.* // Nanoscale. 2019. V. 11. № 45. P. 21622. <https://doi.org/10.1039/C9NR05919A>
21. *Zhong Y., Xia X., Shi F. et al.* // Adv. Sci. 2016. V. 3. № 5. P. 1500286. <https://doi.org/10.1002/advs.201500286>
22. *Shang C., Zhang Y., Wang G. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 918. P. 165580. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165580>
23. *Pacheco-Peña V., Hallam T., Healy N.* // Light Sci. Appl. 2022. V. 11. № 1. P. 22. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00710-1>
24. *Xie X., Zhang N.* // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 36. P. 2002528. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002528>
25. *Li K., Zhang S., Li Y. et al.* // Chinese J. Catal. 2021. V. 42. № 1. P. 3. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63630-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63630-0)
26. *Naseem F., Lu P., Zeng J. et al.* // ACS Nano. 2020. V. 14. № 7. P. 7734. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c02731>
27. *Xin M., Li J., Ma Z. et al.* // Front. Chem. 2020. V. 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00297>
28. *Liu X., Zhang H., Song Y. et al.* // Sensors Actuators, B: Chem. 2022. V. 367. P. 132025. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132025>
29. *Wang B., Gu Y., Chen L. et al.* // Nanotechnology. 2022. V. 33. № 25. P. 252001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac5df5>
30. *Nahiriak S., Saruhan B.* // Sensors. 2022. V. 22. № 3. P. 972. <https://doi.org/10.3390/s22030972>
31. *Li Q., Li Y., Zeng W.* // Chemosensors. 2021. V. 9. № 8. P. 225. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080225>
32. *Bhardwaj R., Hazra A.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 44. P. 15735. <https://doi.org/10.1039/D1TC04085E>
33. *Mehdi Aghaei S., Aasi A., Panchapakesan B.* // ACS Omega. 2021. V. 6. № 4. P. 2450. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05766>
34. *Lee E., VahidMohammadi A., Prorok B.C. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 42. P. 37184. <https://doi.org/10.1021/acscami.7b11055>
35. *Naguib M., Kurtoglu M., Presser V. et al.* // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 37. P. 4248. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
36. *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>
37. *Pei Y., Zhang X., Hui Z. et al.* // ACS Nano. 2021. V. 15. № 3. P. 3996. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00248>
38. *Hu C., Yu X., Li Y. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 592. P. 153296. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153296>
39. *Li X.-H., Cui H.-L., Zhang R.-Z. et al.* // Vacuum. 2020. V. 179. P. 109574. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109574>
40. *Xiao-Hong L., Shan-Shan L., Yong-Liang Y. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 504. P. 144325. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144325>
41. *Yu X., Li Y., Cheng J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 24. P. 13707. <https://doi.org/10.1021/acscami.5b03737>
42. *Thomas S., Asle Zaeem M.* // Adv. Theory Simulations. 2021. V. 4. № 3. P. 2000250. <https://doi.org/10.1002/adts.202000250>
43. *Wang J., Xu R., Xia Y. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 24. P. 34437. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.357>
44. *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>
45. *Bärmann P., Haneke L., Wrogemann J.M. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 22. P. 26074. <https://doi.org/10.1021/acscami.1c05889>
46. *Dash A., Vaßen R., Guillon O. et al.* // Nat. Mater. 2019. V. 18. № 5. P. 465. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0328-1>
47. *Sun Q., Wang J., Wang X. et al.* // Nanoscale. 2020. V. 12. № 32. P. 16987. <https://doi.org/10.1039/C9NR08350B>

48. *Zhu K., Jin Y., Du F. et al.* // *J. Energy Chem.* 2019. V. 31. P. 11.  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.03.010>
49. *Rakhi R.B., Ahmed B., Hedhili M.N. et al.* // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. № 15. P. 5314.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01623>
50. *Li J.X., Du Y.L., Cui C.* // *Mater. Sci. Forum.* 2015. V. 833. P. 44.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.833.44>
51. *Wang Y., Zheng W., Zhang P. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. № 18. P. 11991.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03756-6>
52. *Yazdanparast S., Soltanmohammad S., Fash-White A. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 17. P. 20129.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c03181>
53. *Wu M., He Y., Wang L. et al.* // *J. Adv. Ceram.* 2020. V. 9. № 6. P. 749.  
<https://doi.org/10.1007/s40145-020-0411-8>
54. *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>
55. *He H., Xia Q., Wang B. et al.* // *Chinese Chem. Lett.* 2020. V. 31. № 4. P. 984.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.08.025>
56. *Wu M., Wang B., Hu Q. et al.* // *Materials (Basel).* 2018. V. 11. № 11. P. 2112.  
<https://doi.org/10.3390/ma11112112>
57. *Wang B., Zhou A., Liu F. et al.* // *J. Adv. Ceram.* 2018. V. 7. № 3. P. 237.  
<https://doi.org/10.1007/s40145-018-0275-3>
58. *Zhang L., Huang D., Zhao P. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2022. V. 288. P. 120718.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120718>
59. *Song X., Wang H., Jin S. et al.* // *Nano Res.* 2020. V. 13. № 6. P. 1659.  
<https://doi.org/10.1007/s12274-020-2789-6>
60. *Maleski K., Shuck C.E., Fafarman A.T. et al.* // *Adv. Opt. Mater.* 2021. V. 9. № 4. P. 2001563.  
<https://doi.org/10.1002/adom.202001563>
61. *Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 589. P. 152974.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152974>
62. *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>
63. *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>
64. *Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al.* // *Thin Solid Films.* 2019. V. 670. P. 46.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>
65. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. P. 154957.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>
66. *Xue N., Li X., Han L. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2022. V. 10. № 14. P. 7960.  
<https://doi.org/10.1039/D1TA09981G>
67. *Xu J., Shim J., Park J.-H. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. № 29. P. 5328.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201600771>
68. *Khazaei M., Arai M., Sasaki T. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. № 7. P. 075411.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.075411>
69. *Hajian S., Tabatabaei S.M., Narakathu B.B. et al.* // *Chlorine-terminated Titanium Carbide MXene as Nitrogen Oxide Gas Sensor: A First-Principles Study.* 2021 IEEE Int. Conf. Flex. Printable Sensors Syst., IEEE, 2021. P. 1–4.  
<https://doi.org/10.1109/FLEPS51544.2021.9469784>