

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2025

Karel Voborník

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Syntéza a charakterizace MXenu na bázi Ti_3AlC_2

Bakalářská práce

2025

Karel Voborník

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Karel Voborník**
Osobní číslo: **C22088**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Syntéza a charakterizace MXenu na bázi Ti_3AlC_2**
Zadávací katedra: **Ústav aplikované fyziky a matematiky**

Zásady pro vypracování

Student provede literární rešerši o MXenech a jejich vlastnostech, metodách syntézy a využití. Student provede sérii syntéz Ti_3AlC_2 pomocí různých metod přípravy. Připravené materiály charakterizuje pomocí XRD, SEM. Získané experimentální výsledky diskutuje a porovná s dostupnou literaturou.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. RNDr. Petr Janíček, Ph.D.**
Ústav aplikované fyziky a matematiky

Datum zadání bakalářské práce: **19. února 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2025**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

doc. RNDr. Petr Janíček, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 19. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem Syntéza a charakterizace MXenu na bázi Ti_3AlC_2 jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Karel Voborník

PODĚKOVÁNÍ

Zde bych rád poděkoval doc. RNDr. Petru Janíčkovi, Ph.D. za vedení mé práce a Ing. Janu Zichovi za cenné rady při konzultacích, pomoc při práci v laboratoři a zpracování výsledků XRD analýzy. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc. za XRD analýzu, Ing. Stanislavu Šlangovi, Ph.D. za SEM analýzu a Ing. Jiřímu Navrátilovi, CSc. za pomoc při leptání vzorků. V neposlední řadě bych chtěl též poděkovat mé rodině za podporu během studia.

ANOTACE

Tato práce je rozdělena do dvou částí. Teoretická část stručně představuje strukturu, vlastnosti, metody přípravy a metody zpracování MXenů se zaměřením na $Ti_3C_2T_x$ a jeho prekurzor Ti_3AlC_2 . V experimentální části pak jsou prezentovány a diskutovány výsledky přípravy Ti_3AlC_2 metodami syntéza z prášků za vysoké teploty a molten salt shielded synthesis a jeho převedení na $Ti_3C_2T_x$ metodou leptání ve vodném roztoku.

KLÍČOVÁ SLOVA

MXeny, MAX fáze, syntéza z prášků za vysoké teploty, molten salt shielded synthesis, Ti_3AlC_2

TITLE

Synthesis and characterization of Ti_3AlC_2 -based MXene

ANNOTATION

This thesis is divided into two parts. The theoretical part gives a brief introduction to the structure, properties, preparation methods, and processing methods of MXenes with a focus on $Ti_3C_2T_x$ and its precursor Ti_3AlC_2 . The experimental part then presents and discusses the results of the preparation of Ti_3AlC_2 via high-temperature calcination and molten salt shielded synthesis methods and its conversion into $Ti_3C_2T_x$ by the aqueous solution etching method.

KEYWORDS

MXenes, MAX phases, high-temperature calcination, molten salt shielded synthesis, Ti_3AlC_2

OBSAH

Seznam zkratk a značek	10
Úvod.....	10
1 Teoretická část	11
1.1 Struktura MAX fází a MXenů	11
1.1.1 Terminace.....	12
1.1.2 Oxidační stabilita	13
1.2 Metody přípravy MXenů	14
1.2.1 Obecné metody přípravy nanočástic.....	14
1.2.2 Příprava MAX fází.....	14
1.2.3 Výroba MXenů z MAX fází	16
1.2.4 Delaminace	22
1.2.5 Výroba z jiných prekurzorů	22
1.2.6 Výroba nitridických MXenů amoniakací	23
1.2.7 Bottom-up metody	23
1.3 $Ti_3C_2T_x$	24
1.3.1 Vlastnosti	24
1.3.2 Metody zpracování	24
1.4 Použité charakterizační metody	27
1.4.1 Prášková rentgenová difrakce	27
1.4.2 SEM	29
2 Experimentální část.....	30
2.1 Použité metody	30
2.1.1 Příprava reakčních směsí	30
2.1.2 Syntéza z prášků za vysoké teploty	30
2.1.3 Molten salt shielded synthesis	31
2.1.4 Leptání ve vodném roztoku	32

2.2	Výsledky	34
2.2.1	Příprava MAX fází.....	34
2.2.2	Leptání ve vodném roztoku	37
2.3	Charakterizace vzorků	39
3	Závěr	40
4	Použitá literatura	41
	Seznam ilustrací a tabulek	46

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

2D	dvourozměrný
3D	trojrozměrný
BSE	zpětně odražený elektron
CVD	chemická depozice z parní fáze
DMF	dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
EDX	energiově disperzivní rentgenová spektroskopie
FL-MXen	few-layer MXene (částice tvořená 5 či méně MXenovými vrstvami)
ML-MXen	multilayer MXene (harmoniková struktura tvořená MXenovými vrstvami)
MS ³	molten salt shielded synthesis (syntéza v ochranné tavenině soli)
MSK	mikrosuperkondenzátor
NMP	N-methylpyrrolidon
RTG	rentgenový
SE	sekundární elektron
SEM	skenovací elektronový mikroskop
VAE	vakuově-asistovaná filtrace
XRD	rentgenová difrakce
<i>d</i>	mezirovinná vzdálenost
<i>θ</i>	úhel dopadu
<i>n</i>	řád difrakce
<i>λ</i>	vlnová délka
<i>∅</i>	průměr

ÚVOD

V posledních dvou desetiletích roste zájem o dvourozměrné (2D) materiály [1], a to zejména díky pokrokům v oblasti grafenu [2]. Tyto materiály vykazují unikátní elektrické, mechanické a optické vlastnosti, které mohou být užitečné v řadě nových technologií. Do skupiny 2D materiálů se řadí také skupina látek známá jako MXeny. Ty jsou dnes studovány například pro jejich možné využití v oblasti skladování energie, elektromagnetického stínění, vyztužování kompozitních materiálů, čištění vody a mnoha dalších [1]. Od svého objevu v roce 2011 se staly tématem širokého zájmu pro jejich unikátní vlastnosti [3]. Důležitou vlastností MXenů je přítomnost funkčních povrchových skupin, které lze cíleně měnit a tím s jejich pomocí upravovat vlastnosti výsledného materiálu. Tímto se MXeny liší od jiných 2D materiálů, jako jsou třeba grafen nebo dichalkogenidy přechodných kovů [4]. Z jejich dalších zajímavých vlastností je dobré zmínit vysokou elektrickou vodivost, dobrou mechanickou pevnost, a velký specifický povrch [5].

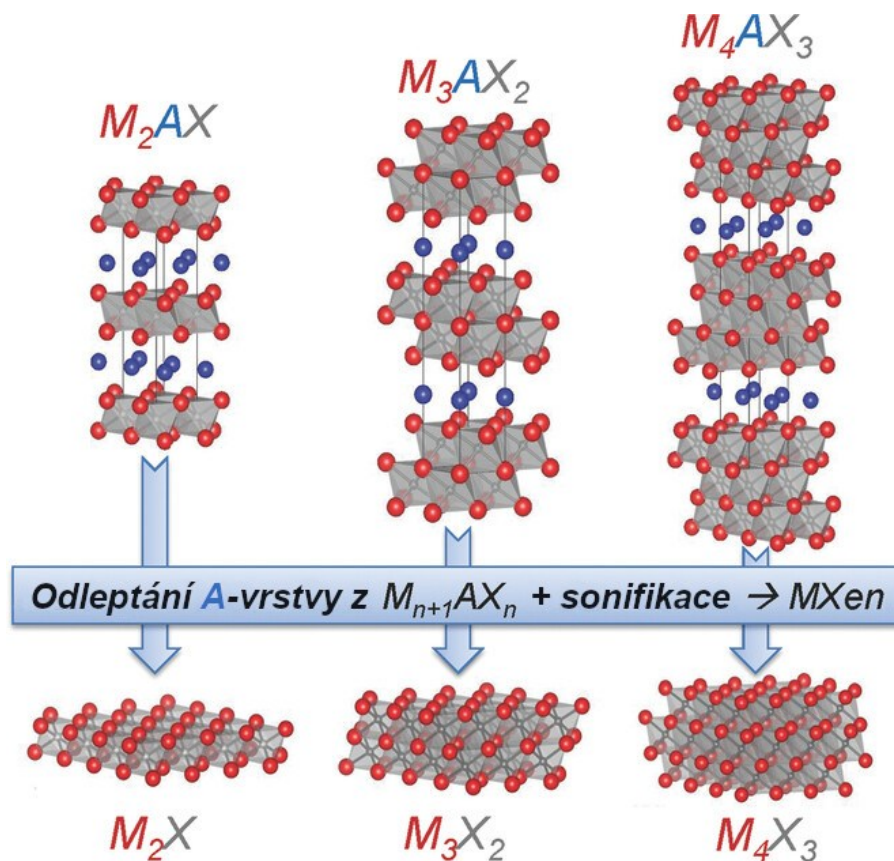
Chemicky jsou MXeny rodina 2D karbidů, nitridů a karbonitridů přechodných kovů. Jejich obecný vzorec je $M_{n+1}X_nT_x$, kde n nabývá hodnot 1-4, M je přechodný kov ze skupiny 3.-6., X je C nebo N a T_x označuje povrchové skupiny (např. -F, -O, -OH). Typicky se připravují odleptáním A-vrstvy z MAX fáze ($M_{n+1}AX_n$, kde A je prvek ze skupin 11.-16.) [3]. Takto vzniklé vločky mají tloušťku menší než 1 nm a šířku až v desítkách μm . Název MAX fází je odvozen z jejich struktury (A je nejčastěji prvek ze skupiny III.A nebo IV.A), název MXen pak odkazuje na odstranění A prvku z MAX fáze [2].

Jako téma této práce byl vybrán MXen $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Jedná se o v současné době nejlépe prostudovaný MXen [6, 7], který by v případě úspěšné přípravy mohl být použit v oblasti 2D termoelektrických materiálů pro modulační doping [8]. Zajímavostí je, že jde o první MXen, který kdy byl připraven [7].

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Struktura MAX fází a MXenů

MAX fáze jsou výchozím materiálem pro přípravu MXenů. MAX fáze mají vrstevnatou hexagonální strukturu se symetrií $P6_3/mmc$. M-vrstvy jsou zde téměř uzavřené a atomy X vyplňují oktaedrická místa. Vrstvy $M_{n+1}X_n$ jsou pak proloženy vrstvami A atomů (viz obrázek 1). Pomocí odleptání A-vrstvy pak lze jednotlivé $M_{n+1}X_n$ oddělit od sebe a vzniká MXen [2].



Obrázek 1. Struktura MAX fází a příslušných MXenů o různých n . Upraveno z [2]

Vazby M-X mají smíšený kovalentně-iontově-kovový charakter, kdežto vazby M-A jsou kovového charakteru. To má za následek, že nelze jednotlivé vrstvy oddělovat od sebe mechanicky, neboť jsou k sobě příliš silně vázány, čímž se MAX fáze liší od jiných vrstevnatých materiálů (např. grafen nebo dichalkogenidy přechodných kovů). Rozdílná pevnost vazeb M-X a M-A však umožňuje selektivní odleptání A-vrstev, aniž by došlo k narušení vazeb M-X [2]. Mechanismus leptání je podrobněji popsán v sekci věnující se výrobě MXenů z MAX fází.

MXenové částice mohou obsahovat i více než jeden M kov. Tyto MXeny mohou existovat ve dvou podobách – jako pevné roztoky a jako uspořádané fáze. V pevných roztocích

jsou prvky rozmístěny náhodně, uspořádané MXeny jsou složeny z vrstev různých kovů [1]. Zároveň mohou existovat i MXeny, které mají X vrstvy tvořené pevnými roztoky C a N v různých poměrech. Tyto MXeny se nazývají karbonitridické [9].

MXeny s nižšími n jsou oproti těm s vyššími n snáze ohebné, což má význam zejména při jejich leptání z bulkového prekursoru [3], jež bude popsáno v sekci o leptání. Dále obecně platí, že mají MXeny s nižšími n vyšší měrný povrch, což má vliv na řadu jejich vlastností [1, 6].

1.1.1 Terminace

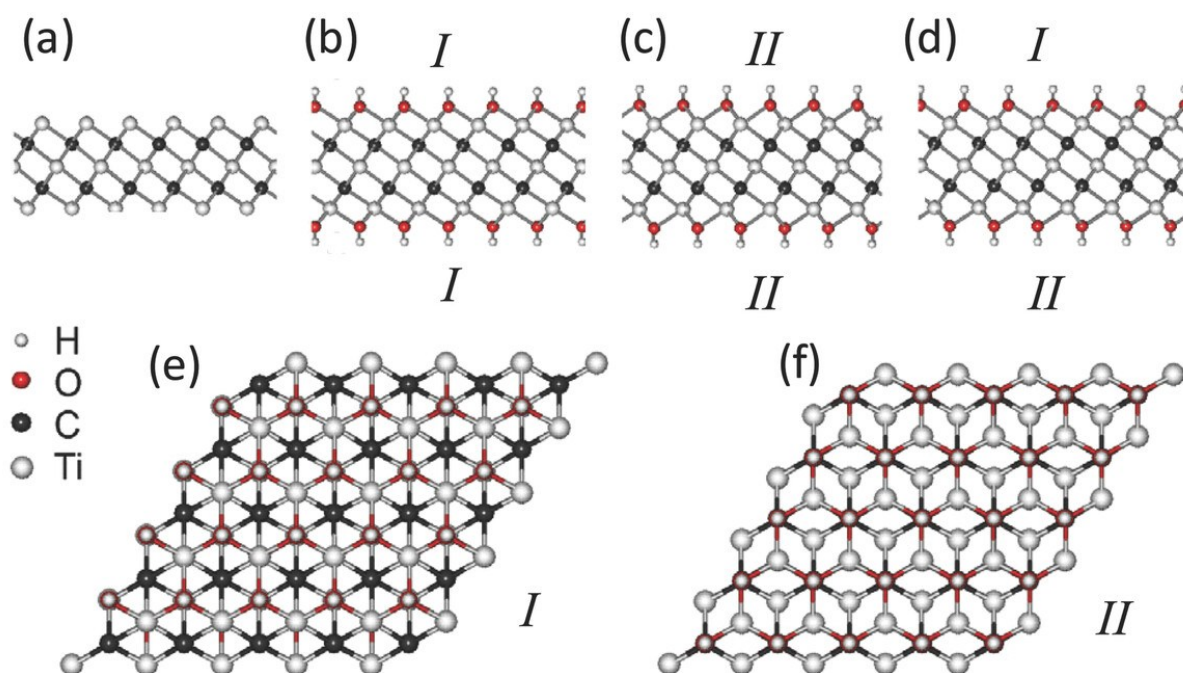
Po odleptání A-atomů se na jejich místa dostávají funkční skupiny, pro něž se používá název povrchové terminace [2]. O jaké skupiny se jedná závisí na mnoha faktorech [1] a pro přehlednost se používá označení T_x . Každý A-atom je nahrazován dvěma terminacemi, neboť každá A-vrstva spojuje dvě vrstvy $M_{n+1}X_n$ [2]. Tyto skupiny mají vliv na téměř všechny vlastnosti MXenů [4].

Základním faktorem ovlivňujícím, jaké budou na povrchu terminace, je použité leptací činidlo. Pro leptání ve vodném roztoku HF se typicky jedná o směs skupin -F, -OH a -O [4], přičemž platí, že nižší koncentrace HF vedou k vyššímu poměru -O/-F [1]. Při metodě s HF budou převažovat terminace -F, při metodě s LiF a HCl budou převažovat -O [5]. Leptání v taveninách Lewisových kyselin (např. $ZnCl_2$ nebo $CdBr_2$) vede k MXenům s -Cl či -Br terminacemi [4].

Povrchové výměnné reakce představují další způsob, jak upravovat vlastnosti MXenů. MXeny s terminacemi -Cl a zejména -Br při nich reagují s činidly (např. Li_2S , Li_2Se , Li_2Te , Li_2O nebo $NaNH_2$), čímž jsou halidové ionty nahrazovány za nové funkční skupiny. Důvodem je, že vazby M-Cl a M-Br jsou relativně slabé oproti vazbám M-F a M-OH. Reakcí $Ti_3C_2Br_2$ a Ti_2CBr_2 s LiH lze připravit MXeny bez terminací $Ti_3C_2\Box_2$ a $Ti_2C\Box_2$, kde \Box označuje vakanci. Tento proces lze formálně charakterizovat jako redukční eliminaci hydridových skupin (-H) vzniklých výměnnou reakcí.

Tyto reakce typicky vyžadují teploty v rozmezí 300-600 °C, jichž nelze dosáhnout v tradičních rozpouštědlech, tudíž se používají taveniny solí (např. eutektická směs CsBr/KBr/LiBr s bodem tání 236 °C) [4].

Terminace jsou na povrchu MXenu rozmístěny náhodně (netvoří oblasti s pouze jedním druhem terminace) [1]. Pro jejich prostorové uspořádání na povrchu MXenové vrstvy byly nalezeny tři možné konfigurace (viz obrázek 2). V konfiguraci I jsou terminace umístěny nad prázdnými místy mezi třemi sousedními atomy uhlíku. V konfiguraci II jsou terminace umístěny nad atomy C na příslušné straně. Konfigurace III je pak hybridem mezi oběma předchozími konfiguracemi, kdy má jedna strana vrstvy konfiguraci I a druhá II. Jejich stabilita klesá v pořadí $I > III > II$. Nízká stabilita konfigurace II je vysvětlována stericou repulzí mezi funkčními skupinami terminace a atomy C [2].



Obrázek 2. a) Vrstva Ti_3C_2 bez terminací, b) I- $Ti_3C_2(OH)_2$, c) II- $Ti_2C(OH)_2$ d) III- $Ti_3C_2(OH)_2$, e,f) pohledy shora na I- $Ti_3C_2(OH)_2$ a II- $Ti_2C(OH)_2$. Převzato z [2]

1.1.2 Oxidační stabilita

Jedním z hlavních problémů MXenů je jejich nízká oxidační stabilita [5]. Samostatné MXenové vločky nejsou stabilní v prostředí, kde jsou současně přítomny molekuly vody a kyslíku. Oxidace začíná na okrajích vloček, odkud se dále šíří po jejich povrchu, a projevuje se vznikem nanokrystalů oxidů kovů (např. TiO_2). Oxidaci může také urychlovat světlo [1].

V odplynované vodě bez přítomnosti kyslíku nebo na suchém vzduchu jsou MXenové vločky poměrně stabilní [1]. Odolnost vůči oxidaci lze dále zlepšit skladováním v šetrnějším prostředí (nižší vlhkost či teplota), zamezením kontaktu s vodou či kyslíkem pomocí vyšší kompaktnosti materiálu nebo pomocí ochranné vrstvy (např. polymerní) [10].

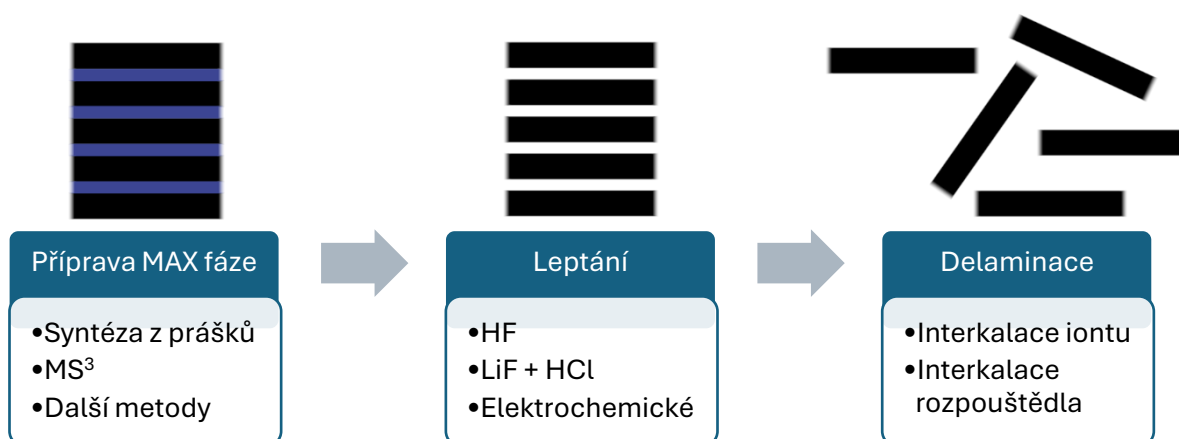
1.2 Metody přípravy MXenů

1.2.1 Obecné metody přípravy nanočástic

U nanomateriálů se můžeme setkat se dvěma základními přístupy k jejich přípravě. Prvním z nich je „top-down“, kdy jsou nanomateriály vyrobeny z makroskopických prekurzorů. Druhým je „bottom-up“, kdy se menší částice spojují do větších celků [11].

Ačkoliv existují i bottom-up metody přípravy MXenů, jimž bude věnována pozornost v kapitole 1.2.7, většinou se připravují top-down metodami z jejich bulkových prekurzorů, kterými jsou nejčastěji MAX fáze [3].

Typický proces přípravy MXenu top-down přístupem sestává ze tří kroků, jež všechny budou v této práci základně popsány. Jde o přípravu MAX fáze, její leptání a následná delaminace [3]. Tento proces je i s metodami, jež se při jednotlivých krocích běžně používají, schematicky popsán na obrázku č. 3.



Obrázek 3. Schematický popis přípravy MXenů. Vlastní dílo

1.2.2 Příprava MAX fází

MAX fáze lze vyrábět z prvků i ze sloučenin. Přesný mechanismus jejich vzniku závisí na volbě prekurzoru a na složení reakční směsi.

Při výrobě z prvků dochází nejprve ke vzniku fází M_xX_y a sloučenin M_xA_y , následně dochází k rozpuštění M_xX_y fází v M_xA_y a vzniká MAX fáze. Příliš vysoká reakční teplota nebo příliš dlouhý reakční čas může vést k odpaření A prvku, což pak může mít za následek přítomnost reziduí M_xX_y v produktu nebo vznik MAX fáze s vyšším n . Tento problém lze řešit přebytkem A prvku v reakční směsi, při příliš vysokém obsahu A prvku však může výsledný produkt obsahovat rezidua M_xA_y . Naopak příliš nízká reakční teplota či příliš krátký reakční

čas může vést k neúplné reakci. Pro syntézu MAX fází o vysoké čistotě je proto nutné docílit rovnováhy mezi těmito faktory.

Použití mezifází jako prekurzorů MAX fází usnadňuje jejich vznik, což umožňuje dosažení vyšší čistoty produktu nebo provádění reakce při nižší teplotě. Je možné použít sloučeniny M_xA_y jako reaktant v kombinaci s práškem X prvku, pro získání MAX fáze s vysokou čistotou je však výhodnější použít M_xX_y sloučeniny s práškem A prvku. Nižší energie vazeb M-A oproti vazbám M-X umožňuje vznik A-vrstev mezi $M_{n+1}X_n$ vrstvami interkalací A atomů do M_xX_y sloučenin s X-vakancemi [12].

1.2.2.1 Syntéza z prášků za vysoké teploty

Jednou z běžně používaných metod přípravy MAX fází je syntéza z prášků prekurzorů ve vakuu za vysoké teploty (*high-temperature calcination*). Při této metodě jsou nejprve prášky prekurzorů smíšený, slisovány do peletky, která je poté vložena do křemenné ampule. Ampule je po evakuaci na nízký tlak vložena pece a zahřívána. Např. pro přípravu Ti_3AlC_2 se používá teplota 1300 °C, při níž je vzorek ponechán po dobu 30 minut. Poté se vzorek nechá volně vychladnout.

Touto metodou lze připravit MAX fáze vhodné k přípravě MXenů o vysoké kvalitě. Použití vakua má oproti inertní atmosféře výhodu v tom, že umožňuje odstranění fyzikálně adsorbovaného kyslíku z povrchu prekurzorů [13].

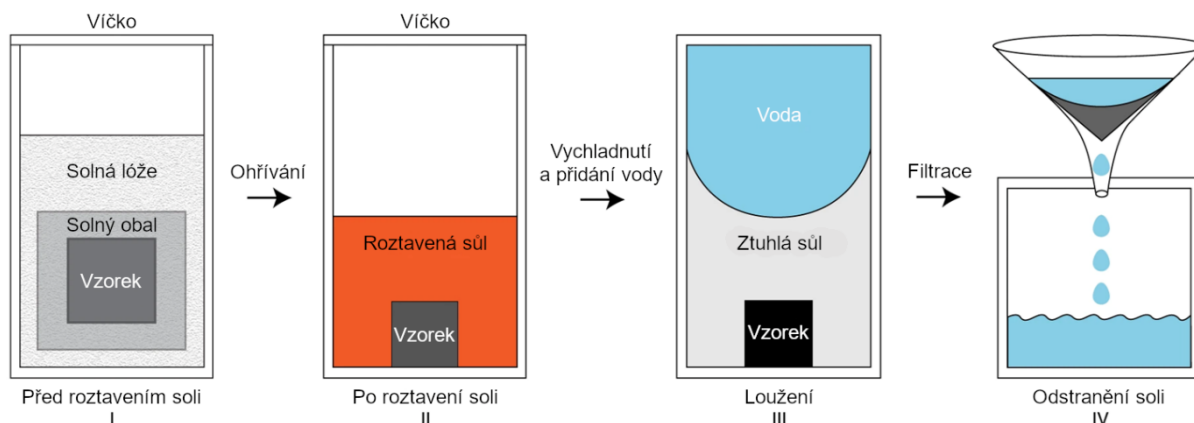
1.2.2.2 Molten salt shielded synthesis

Další metodou přípravy MAX fází je výroba v ochranné tavenině soli. Při molten salt shielded synthesis (MS³) se využívá taveniny alkalického halogenidu jako reakčního média, které chrání vznikající MAX fázi před oxidací a zároveň umožňují transport kovů ve formě iontů. MAX fáze se zde postupně vysráží v tavenině. Je výhodné používat eutektické směsi solí, neboť mají nižší bod tání.

Při této metodě je vzorek chráněn před oxidací dvojitým obalem soli (viz obrázek 4, I). Nejprve se připraví peletka ze směsi prášků prekurzoru MAX fáze a použité soli, načež je kolem ní vytvořen vzduchotěsný obal ze soli a celý vzorek je poté uložen do solné láže.

Po vložení do pece lze proces zahřívání rozdělit na dvě fáze – před a po roztavení soli. Před roztavením soli je vzorek chráněn před oxidací díky vzduchotěsnému obalu, po jejím roztavení je vzorek celý ponořen v tavenině soli (obrázek 4, II), jež se chová jako bariéra

chránící vzorek před okolním vzduchem. Po ochlazení se vzorek zbaví soli povařením ve vodě a následně se odfiltruje (obrázek 4, III-IV) [14].



Obrázek 4. Schematický popis metody MS³. Upraveno z [14]

Hlavní překážkou při přípravě prášků Ti₃AlC₂ o vysoké čistotě touto metodou je únik Al z reakční směsi. Řešením je přidání jeho drobného nadbytku, což přináší i další výhodu v podobě další ochrany před případnou oxidací, neboť se přednostně oxiduje [15].

Výhodou této metody je zejména snížení nákladů, neboť odpadá potřeba používat inertní atmosféru či drahé pece a také se používají i nižší teploty. Dále tato metoda umožňuje vyrábět produkty s vysokou čistotou a snadné škálování produkce. Tato metoda vede k získání drobných částic MAX fází, tudíž není potřeba je dále rozduřovat, čímž odpadají s tím spojená rizika (samovznícení MAX fáze) a také náklady na energie. V neposlední řadě určitě stojí za zmínku i to, že po odstranění soli ze vzorku ji lze opakovaně používat [14].

Maximální možná teplota syntézy je ale limitována bodem varu použité soli [14], což činí tuto metodu nevhodnou pro přípravu některých MAX fází [16]. V případě jejího překročení hrozí oxidace vzorku způsobená jeho vystavením okolnímu vzduchu [14].

1.2.2.3 Další metody přípravy MAX fází

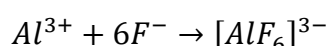
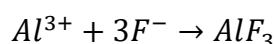
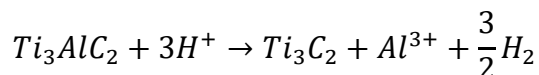
Z dalších metod přípravy MAX fází lze uvést mechanosyntézu kuličkami (ball-milling) [17], metodu za použití vysokoteplotního tavidla (high-temperature flux method) [18], vysokoteplotní sebepropagující syntézu (Self-Propagating High-temperature Synthesis) [19], sintrování za asistence polem (spark plasma sintering) [20] a metodu sol-gel [21].

1.2.3 Výroba MXenů z MAX fází

V MAX fázích jsou jednotlivé M_{n+1}X_n vrstvy od sebe odděleny vrstvou A prvku. Aby bylo možné je exfoliovat z prekursoru do MXenových vloček, je nutné rozbít vazby M-A

a zároveň zachovat vazby M-X. Toho lze dosáhnout různými metodami (např. leptáním ve vodném roztoku HF či leptáním v tavenině Lewisovou kyselinou), které budou podrobněji popsány později. V této části jsou popsány obecné principy leptání.

Nominální oxidační číslo A-prvku je 0, leptáním dochází k jeho oxidaci. Pro leptání MAX fází (např. Ti_3AlC_2) v prostředí s HF platí, že ionty H^+ zde slouží jako oxidační činidlo a F^- jako ligand rozpouštějící Al^{3+} , což popisují následující rovnice:



Tento mechanismus může fungovat i pro jiné dvojice oxidační činidlo–ligand a díky amfoternímu charakteru Al^{3+} je možno používat i báze jako leptací činidla. Stejný mechanismus platí i pro jiné metody leptání, jako je třeba leptání v tavenině soli.

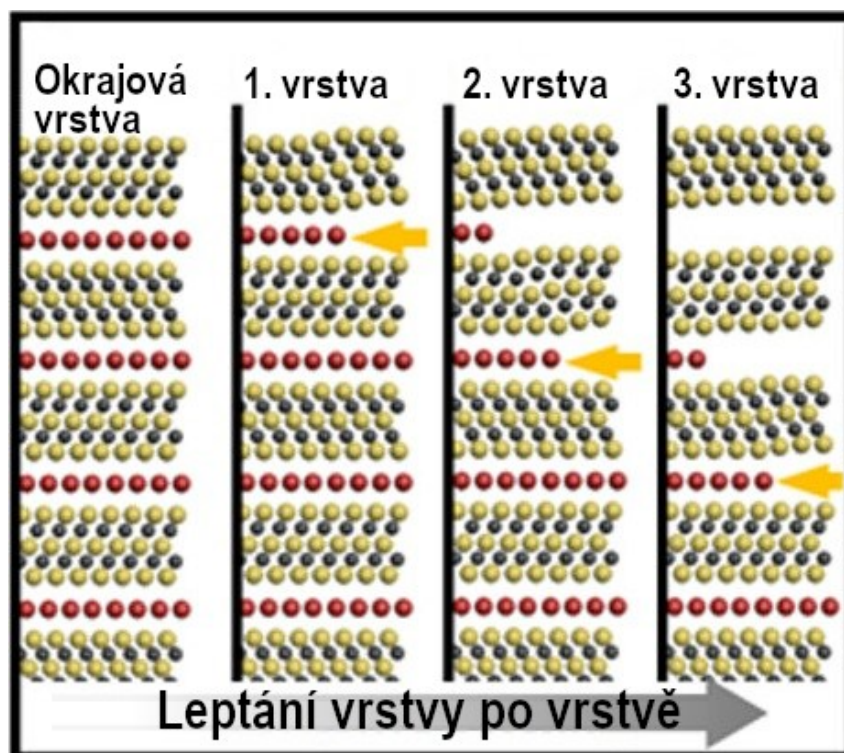
Pro dobrou exfoliaci je důležité, aby A-prvek tvořil rozpustné produkty. V opačném případě by mohly nerozpustné sraženiny zabránit kontaktu prekursoru s leptacím činidlem, což by vedlo k zastavení reakce.

Pro některé MAX fáze se silnějšími M-A vazbami (např. Ti_3SiC_2) je nutné použít kromě leptacího činidla i přídatné oxidační činidlo (např. HNO_3 nebo H_2O_2) [3].

1.2.3.1 Leptání ve vodném roztoku

Mechanismus reakce byl studován na Ti_3AlC_2 , neboť to je nejvíce prostudovaná MAX fáze a protože je pro ni známo mnoho použitelných leptacích činidel.

Obecně lze mechanismus leptání popsat tak, že začíná interakcí leptacího činidla s odhalenými atomy Al na okrajích částice či v různých defektech (např. praskliny). Jelikož exfoliace probíhá ve směru kolmém na původní směr $M_{n+1}X_n$ vrstev v MAX fázi, bude docházet k částečnému oddělení vrstev způsobenému vznikem $Ti_3C_2T_x$, čímž bude umožněn lepší přístup leptacího činidla k atomům Al hlouběji uvnitř částice. To vede k tzv. postupné exfoliaci a leptání vrstvy po vrstvě (viz obrázek 5). Toto také částečně vysvětluje, proč větší částice vyžadují disproporčně více času na leptání než menší částice [22].



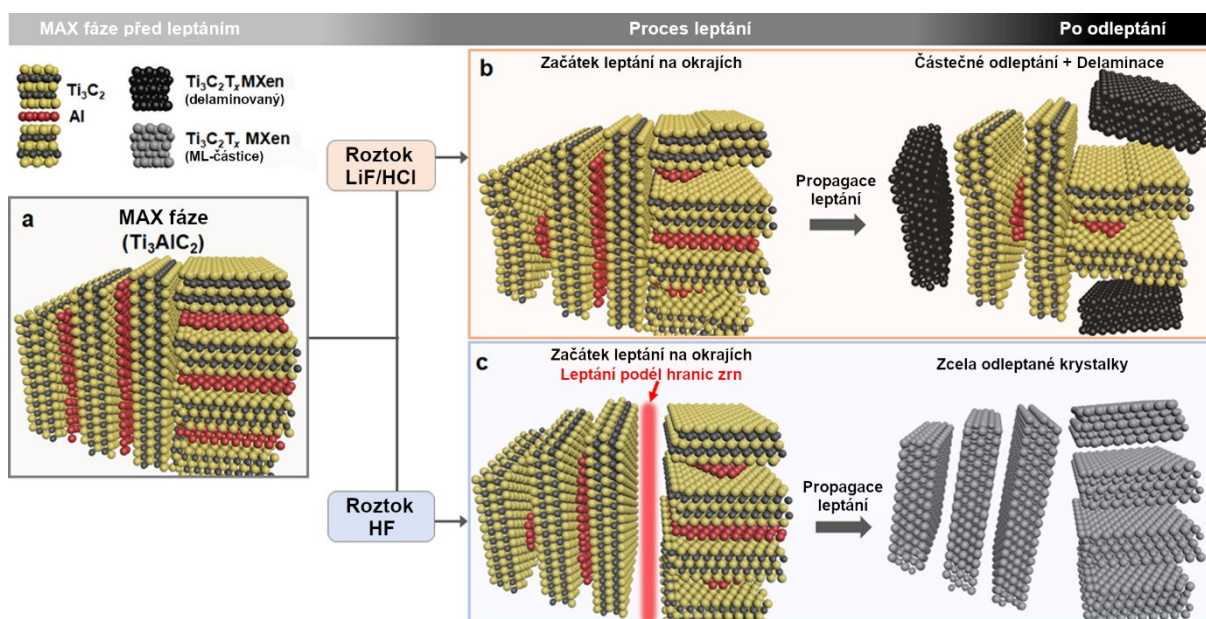
Obrázek 5. Schéma postupného leptání. Upraveno z [22]

Vliv hodnoty n na leptání lze sledovat porovnáním MXenů se stejnými prvky (např. Ti_2CT_x a $Ti_3C_2T_x$). Obecně platí, že MXeny s vyšším n vyžadují delší leptací čas, což může souviset s jejich vyšší tuhostí, neboť deformace silnějších vrstev vyžaduje vyšší sílu a mechanické napětí limituje interkalaci iontů, což pak vyžaduje delší čas leptání nebo silnější leptací podmínky [3].

Nejčastěji používané metody leptání jsou leptání v roztoku HF a v roztoku LiF + HCl [5]. Při metodě s LiF + HCl vzniká HF in situ a souběžně s odleptáním A-vrstvy dochází k delaminaci vznikajícími ionty Li^+ [5]. Tato metoda vede k nekompletnímu leptání, kdy ve vzorku zůstávají rezidua Ti_3AlC_2 (viz obrázek 6b). Zároveň můžeme po leptání pozorovat ohnuté vločky $Ti_3C_2T_x$, které vznikly jako částečně delaminované vrstvy, které se neoddělily. Výhodou této metody je, že díky interkalaci Li^+ iontů dochází k delaminaci odleptaných MXenových vrstev, čímž odpadá potřeba kroku se sonikací [22].

Hlavní výhodou leptání HF oproti LiF + HCl je leptání podél hranic zrn (viz obrázek 6c), což umožňuje odhalení více atomů Al, díky čemuž ve vzorku nezůstávají rezidua Ti_3AlC_2 (tj. dochází ke kompletnímu leptání), a zároveň dochází k rozdělení polykrystalických částic Ti_3AlC_2 na jednotlivé krystalky. Postupné leptání jednotlivých vrstev se vyskytuje i zde.

Zároveň zde však nedochází k delaminaci vloček $Ti_3C_2T_x$, neboť zde nejsou žádné interkalanty [22].



Obrázek 6. Porovnání leptání roztokem LiF + HCl a roztokem HF. a) MAX fáze před leptáním. b) leptání roztokem LiF+HCl. c) Leptání roztokem HF. Upraveno z [22]

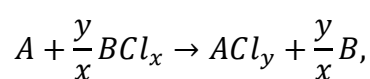
Kromě výše uvedených leptacích činidel je též možné používat i HCl v kombinaci s jinými fluoridy či samotný NH_4F nebo NH_4HF_2 . Obecně lze říci, že se při leptání ve vodném roztoku nejčastěji používají roztoky o koncentraci 5-50 % ekvivalentu HF a pokojová či mírně zvýšená teplota. Reakční časy bývají řádově v hodinách či desítkách hodin [5].

1.2.3.2 Leptání v tavenině

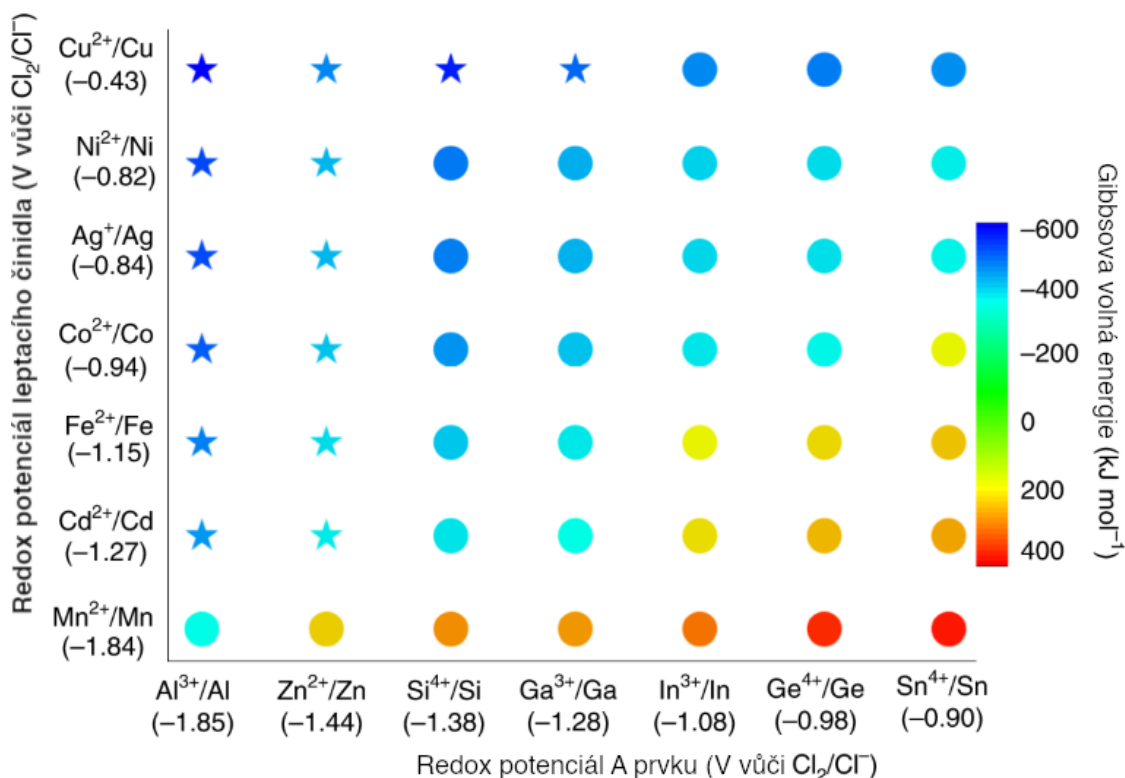
Další způsob výroby MXenů je leptání Lewisovou kyselinou v tavenině soli. Tato metoda umožňuje syntézu MXenů, které by jinak bylo jen obtížné připravit, a zároveň umožňuje přípravu MXenů z nových MAX fází.

Schopnost Lewisovy kyseliny odebírat elektrony A prvku souvisí s jeho elektrochemickým redox potenciálem v halidové tavenině. Aby mohla kyselina odleptat A prvek, musí mít vyšší redox potenciál. Na obrázku 7 je uvedeno schéma Gibbsovy volné energie pro reakce různých Lewisových kyselin s různými A prvky.

Obecně lze tuto reakci popsat rovnicí:



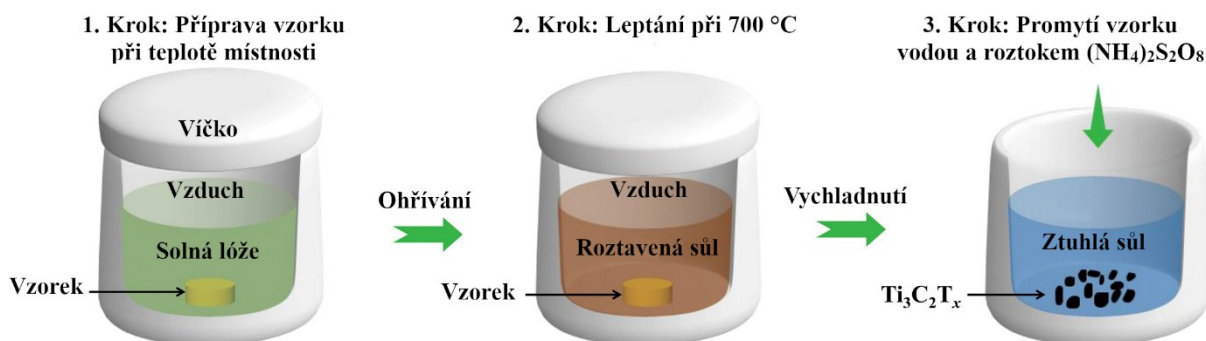
kde A je A prvek, B je kationt v Lewisově kyselině, Cl je chlór a x a y jsou stechiometrické koeficienty. Lze rovněž používat i jiné halogeniny (např. Br⁻ nebo I⁻), čímž lze připravit MXeny s jinými terminacemi [23].



Obrázek 7. Mapování Gibbsovy volné energie při 700 °C pro volbu Lewisovy kyseliny podle redox potenciálu A prvku v MAX fázi. Upraveno z [23]

Jako příklad lze uvést výrobu Ti₃C₂T_x leptáním Ti₃AlC₂ pomocí CuCl₂. Jako první se připraví peletka ze směsi NaCl/KCl a Ti₃AlC₂, která je poté vložena do kelímku s eutektickou směsí NaCl/KCl/CuCl₂. Kelímek je poté vložen do muflové pece, která se ohřeje na 700 °C. Už při 300 °C dochází k roztavení směsi solí, ale reakce začíná až při 700 °C. Tato reakce probíhá 10-40 minut a poté je kelímek vyjmut z pece. Po vychladnutí je vzorek promyt deionizovanou vodou, čímž je zbaven solí, a dále 0,1 M roztokem (NH₄)₂S₂O₈, čímž se odstraní částice Cu, které se vyredukovaly při reakci. Tento proces výroby je schematicky popsán na obrázku 8. MXenový prášek se poté ještě vysuší. Důvodem přidání chloridů do peletky je lepší disperze částic MAX fáze při vyšších teplotách. Solná láze chrání vznikající částice MXenu před oxidací okolním vzduchem, tudíž není nutné použití inertní atmosféry.

Výhodou této metody je snadná škálovatelnost a také nižší časová náročnost než u leptání ve vodném roztoku [16].

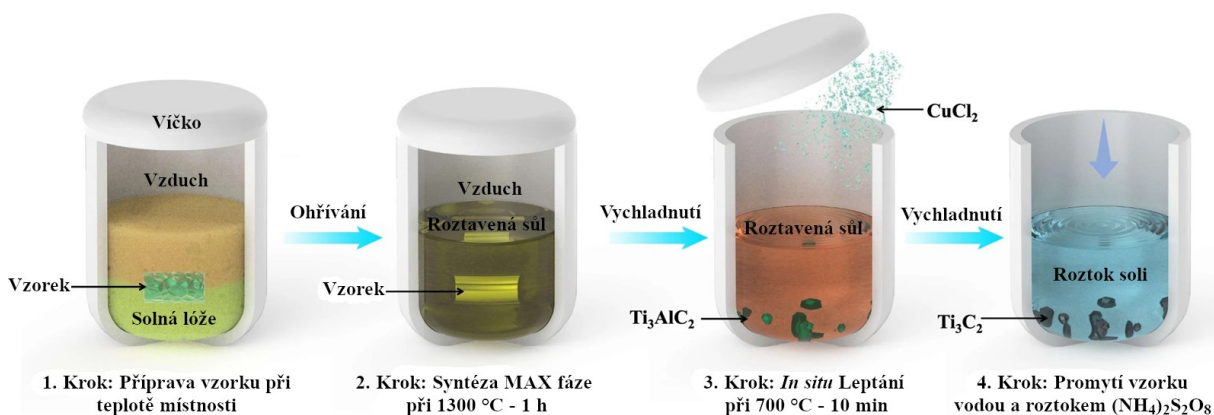


Obrázek 8. Schéma popisující leptání Ti_3AlC_2 v tavenině pomocí CuCl_2 . Peletka je tvořena Ti_3AlC_2 a eutektickou směsí NaCl a KCl , solná lóže je pak tvořena CuCl_2 a eutektickou směsí NaCl a KCl . Upraveno z [16]

1.2.3.3 One-pot metoda

Metodu MS^3 lze zkombinovat s výše uvedenou výrobou MXenu leptáním Lewisovou kyselinou v tavenině do jediného procesu, při němž se získává MXen z prekurzorů v rámci jednoho zahřátí v peci, což nejen snižuje náklady na energie, ale i celkovou dobu syntézy, již takto lze zkrátit pod 8 h.

Podobně jako u MS^3 se i zde nejprve připraví peletka smíšením prášků prekurzoru s použitou solí (v popisované syntéze eutektická směs $\text{NaCl} + \text{KCl}$). Následně je peletka uložena do soli v kelímku (viz obrázek 9), jenž je následně vložen do pece. V popsané syntéze vzniká Ti_3AlC_2 po zahřátí kelímku na 1300 °C po dobu 1 hodiny. Poté je teplota v peci postupně snížena na 700 °C, kdy je do kelímku přidána Lewisova kyselina (zde CuCl_2). Teplota je po 10 minut ponechána na 700 °C a poté se pec nechá pozvolna vychladnout na teplotu místnosti. Částice MXenu jsou poté získány promytím vzorku vodou a následnou vakuovou filtrací. Leptání probíhá mechanismem, jenž byl již popsán výše, tudíž je nutné ještě před filtrací promýt vzorek roztokem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, aby se odstranila vyredukovaná Cu [24].



Obrázek 9. Schématický popis One-pot syntézy MXenu $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Upraveno z [24]

1.2.3.4 Elektrochemické leptání

MXeny lze vyrábět i elektrochemickým odleptáním A-vrstev z elektrod z MAX fáze. Jako elektrolyt lze použít například HF, NaCl či HCl. Rovněž je možné provádět elektrochemické leptání v tavenině soli.

Důležitá je zde optimalizace doby leptání a rozpětí potenciálu. Při vysokém potenciálu dojde kromě odleptání A-vrstev i k odleptání M-vrstev, což vede k získání amorfních uhlíkových sloučenin [6].

1.2.4 Delaminace

Po odleptání A-vrstvy v roztoku HF [2] či v tavenině [16] se MAX fáze mění na harmonikovou strukturu tvořenou jednotlivými MXenovými vrstvami, pro kterou se používá název ML-MXen (multilayer MXene). Je-li těchto vrstev méně než 5, používá se označení FL-MXen (few-layer MXene) [2]. Tyto vrstvy jsou k sobě poutány slabými vazbami [3]. Ačkoliv existují využití i pro ML-MXeny, pro řadu odvětví jsou potřeba samostatné MXenové vločky [2].

K finálnímu oddělení jednotlivých vrstev ML-MXenů od sebe je třeba překonat přitažlivé síly mezi nimi, které znemožňují čistě mechanické oddělení. K tomu se nejčastěji používá interkalace následovaná sonifikací nebo mícháním.

Při interkalaci dochází ke vniknutí rozpouštědla, organické molekuly či iontu mezi MXenové vrstvy, čímž se zvýší vzdálenost a oslabí se interakce mezi nimi. Následně je mechanicky dodána energie potřebná k oddělení vrstev a vzniká koloidní roztok samostatných či FL-MXenů. Volba rozpouštědla závisí na povrchové chemii MXenu. Pro MXeny s terminacemi O-, OH- a F- jsou vhodná polární rozpouštědla jako třeba voda, DMSO, DMF a NMP [3].

1.2.5 Výroba z jiných prekurzorů

V některých případech, kdy by klasický prekurzor v podobě MAX fáze bylo obtížné připravit či leptat, je možné využít jiný prekurzor [3]. Kupříkladu MXen Mo_2CT_x lze připravit leptáním z prekurzoru $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$, který má dvojitou Ga vrstvu [25]. Jako další příklad lze uvést metodu přípravy Hf a Zr MXenů z prekurzorů s obecným vzorcem $(\text{MC})_n\text{Al}_3\text{C}_2$ či $(\text{MC})_n\text{Al}_4\text{C}_3$, kde $\text{M} = \text{Hf}$ či Zr a $n = 1-3$. V nich je A vrstva nahrazena vrstvou Al_3C_2 nebo Al_4C_3 s plošně centrovanou strukturou, která je s MXenovou vrstvou spojena vrstvou uhlíku [26].

1.2.6 Výroba nitridických MXenů amoniakací

Dalším způsobem přípravy nitridických MXenů je amoniakace karbidických MXenů. Tato metoda spočívá v nahrazování atomů C za N reakcí karbidického MXenu s NH_3 při teplotě $600\text{ }^\circ\text{C}$. Amoniakací Mo_2CT_x dochází k zachování MXenové struktury a vzniku Mo_2NT_x . Při amoniakaci V_2CT_x dochází taktéž ke vzniku 2D nitridů, ale místo MXenové struktury vzniká směs trigonálního V_2N a kubického VN [27].

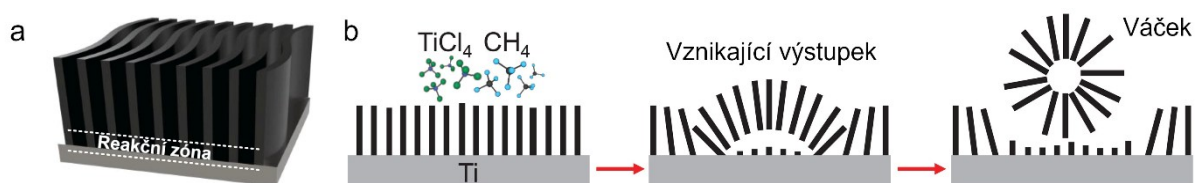
1.2.7 Bottom-up metody

Bottom-up metody jsou u MXenů spíše vzácností. V současnosti jsou známy pouze bottom-up metody pro přípravu MXenů s $n = 1$. U MXenů s vyššími n komplikuje přípravu zejména složitost struktury. Výhodou bottom-up přístupu je lepší kontrola nad chemií materiálu, což umožňuje připravit materiál s přesně danými vlastnostmi [28].

Metodou vysokoteplotní reakce v pevné fázi lze připravit 3D krystaly tvořené vrstvami Y_2CF_2 s MXenovou strukturou. Při této metodě dochází při $1240\text{ }^\circ\text{C}$ k reakci YF_3 s kovovým Y a grafitem, jejichž prášky byly namlety, smíšený a poté z nich byla vylišována peletka. Vrstvy tohoto materiálu jsou drženy pohromadě iontovými vazbami a mělo by být možné je exfoliovat [29].

Dalším příkladem bottom-up metody je chemická depozice z parní fáze (CVD), pomocí níž lze připravit různé MXeny reakcí par chloridů či bromidů kovů s tenkou fólií příslušného kovu a různými zdroji C či N (např. grafit, CH_4 nebo N_2) za vysoké teploty. Kupříkladu reakcí s Ti fólií lze připravit Ti_2CCl_2 pomocí směsi plynů TiCl_4 a CH_4 při $950\text{ }^\circ\text{C}$. Reakcí Ti fólie se směsí TiCl_4 a N_2 při teplotě nad $600\text{ }^\circ\text{C}$ pak lze připravit Ti_2NCl_2 .

Vznikající produkt má MXenovou krystalickou strukturu. Růst těchto částic je schematicky popsán na obrázku 10. Při této reakci nejprve dochází na povrchu fólie ke vzniku kobercové (*carpet*) struktury rostoucích MXenových vrstev. Jak tyto vrstvy rostou, dochází ke vzniku výstupků (*bulges*), z nichž se později stávají váčky (*vesicles*), které se oddělí od substrátu [30].



Obrázek 10. Růst částic Ti_2CCl_2 na povrchu Ti fólie metodou CVD. a) Reakční zóna. b) Schéma vzniká váček. Upraveno z [30]

1.3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

1.3.1 Vlastnosti

Vlastnosti MXenů závisejí na spoustě faktorů, jako jsou třeba metody přípravy, použité prekurzory či čistota prekurzorů. U $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ se může např. elektrická vodivost pohybovat v rozmezí od $2000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ až po více než $20\,000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [31]. Dále pro $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ samozřejmě platí i další vlastnosti typické pro MXeny jako je například vysoká mechanická odolnost [1].

1.3.2 Metody zpracování

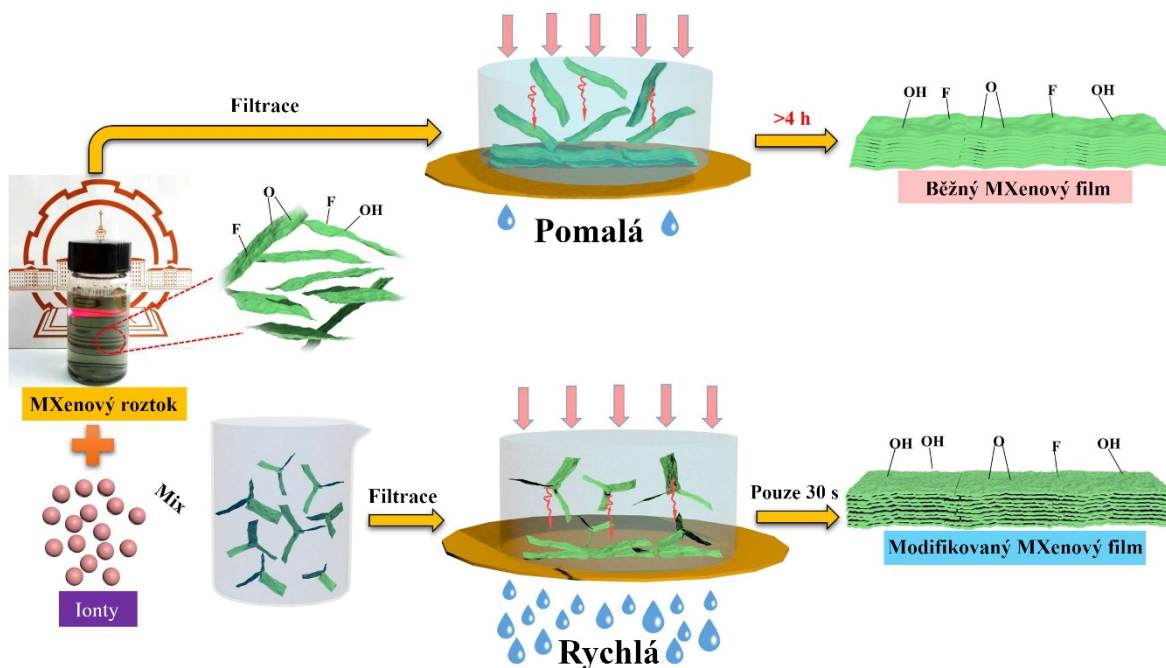
1.3.2.1 MXenové filmy

Nejběžnější metodou zpracování MXenů jsou MXenové filmy. v nichž je zároveň viděn i největší potenciál. Dobrá hydrofilita a vynikající mechanické vlastnosti činí MXeny vhodnými pro přípravu filmových materiálů.

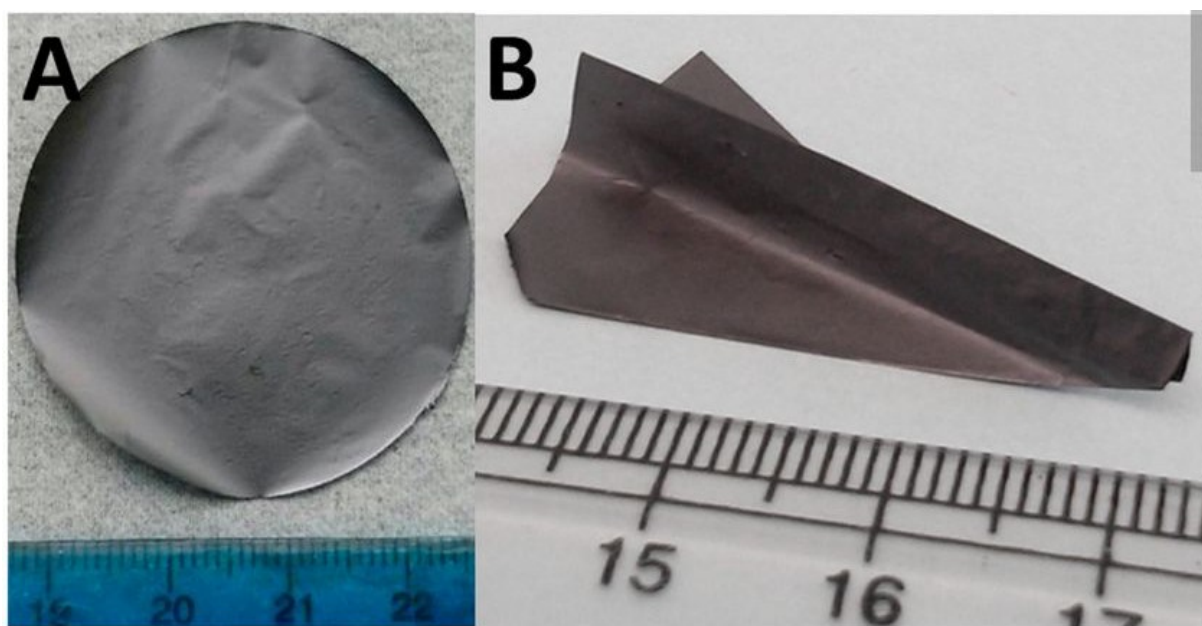
MXenové filmy lze připravit mnohými způsoby, jako je například blade-coating, spin-coating či sestavením vrstvy po vrstvě (*layer-by-layer assembly*), nejpoužívanější z nich je však vakuově-asistovaná filtrace (VAF), jelikož k jejímu provedení není potřeba nákladného vybavení. Ta spočívá ve filtraci roztoku na porézní membráně, což vede k tomu, že se MXenové částice těsně uspořádají a pokryjí celý povrch membrány. Po vysušení pak lze celý film sloupnout. Nevýhodou tohoto procesu je, že voda může proudit pouze podél okrajů částice, takže se jedná o velice pomalý proces. Tento problém lze řešit přidáním elektrolytických iontů, které zapříčiní, že koloidní roztok začne tvořit mikro-gel s 3D strukturou, čímž se celý proces zkrátí z několika hodin pouze na desítky sekund (viz obrázek 11) [10].

Takto získané filmy mohou mít tloušťku i menší než $1 \mu\text{m}$ a vyznačují se velmi vysokou elektrickou vodivostí a volumetrickou kapacitací, dobrými mechanickými vlastnostmi, ohebností (demonstrováno na obrázku 12B) [32] a také vynikající odolností vůči oxidaci. Za účelem dalšího zlepšení mechanických vlastností je možné MXenový film kombinovat s dalšími materiály a vytvořit tak kompozit. Lze použít např. polymery, nanovlákná celulózy nebo uhlíkové nanotrubičky [10].

MXenové filmy mohou najít své využití například v ukládání energie [32], elektromagnetickém stínění, separaci plynů nebo čištění vody [10].



Obrázek 11. Porovnání variant VAF s a bez přidání elektrolytických iontů do roztoku. Upraveno z [10]



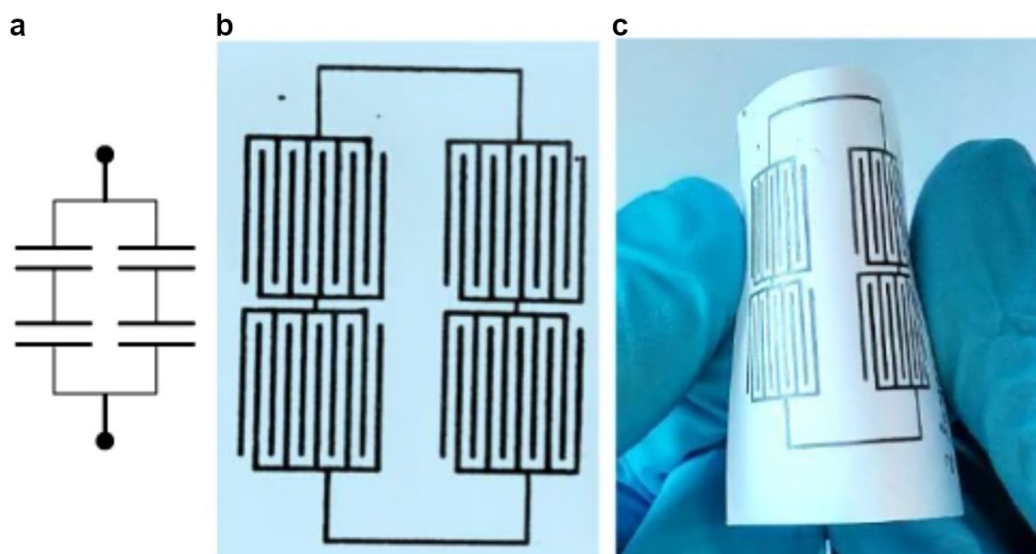
Obrázek 12. MXenový film. A) Samostojící MXenový film. B) Demonstrace ohebnosti MXenového filmu jeho složením do vlaštovky. Převzato z [32]

1.3.2.2 MXenové inkousty

Další způsob využití MXenů jsou tzv. MXenové inkousty. Jedná se o vodné či organické koloidní roztoky MXenů, které lze různými metodami (např. inkjetový tisk, extruzní tisk, ražba) [5] nanášet na různé substráty (např. papír, sklo, plasty) [33].

Při tisku vzniká na povrchu substrátu propojená síť MXenových vloček s kovovou vodivostí. Díky silné adhezi mezi vločkami odpadá potřeba polymerního pojiva. Takto nanesené útvary neztrácejí svou elektrickou vodivost ani po deformaci substrátu.

MXenové inkousty mohou najít své uplatnění v oblasti chytré elektroniky či elektromagnetického stínění. Zejména pozoruhodné jsou mikrosuperkondenzátory (MSK, viz obrázek 13), které svými vlastnostmi, jako jsou plošná či volumetrická kapacita, dalece překonávají MSK vytištěné pomocí jiných inkoustů (např. s grafenem) [34].



Obrázek 13. MSK natištěný MXenovým inkoustem na papírovém substrátu. a) Schématické znázornění dvou paralelně zapojených dvojic sériově zapojených MSK, b) jejich fotografie, c) demonstrace deformace. Převzato z [34]

1.3.2.3 Dopování materiálů MXenovými částicemi

MXeny mohou najít své uplatnění i v modulačním dopingu [35] širokopásmových polovodičů, například pro termoelektrické účely. V materiálu $\text{SnSe}_{1,97}\text{Br}_{0,03}$ dopovaném vločkami $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ při vyšší teplotě dochází k přeskokům elektronů z MXenu do mřížky SnSe_2 , což má za následek výrazný nárůst elektrické vodivosti nad teplotou 523 K. Zároveň má tento materiál nižší elektrickou vodivost za pokojové teploty oproti $\text{SnSe}_{1,97}\text{Br}_{0,03}$ bez MXenu z důvodu nižší mobility [8].

$\text{SnSe}_{1,97}\text{Br}_{0,03}$ dopovaný $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ byl připraven smícháním prášků SnSe_2 , SnBr_2 a $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, které byly následně slisovány do válečků, vloženy do evakuovaného křemenného válečku, v němž byly ponechány na 1 hodinu při 723 K. Po vychladnutí byly znovu rozemlety na prášek a poté z nich byl za tepla vylisován váleček (30 minut při 673 K a 50 MPa) [8].

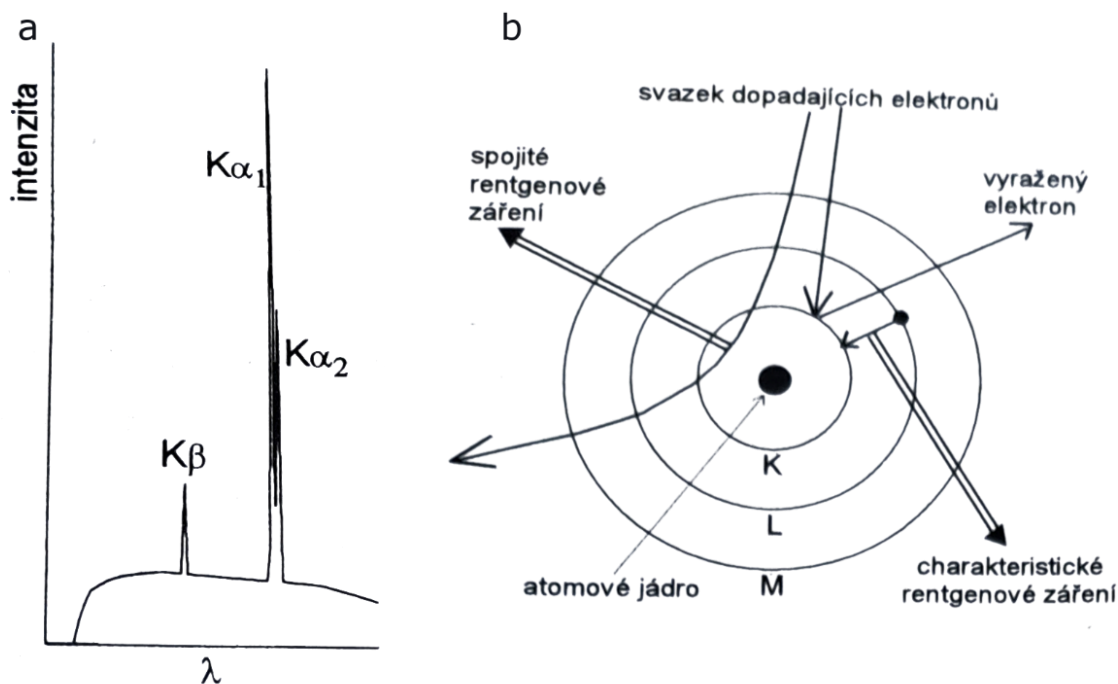
1.4 Použité charakterizační metody

1.4.1 Prášková rentgenová difrakce

Prášková rentgenová difrakce je analytická metoda, již lze využít ke kvalitativní i kvantitativní analýze složení vzorku krystalické látky. Využívá se při ní toho, že „každá krystalická látka poskytuje unikátní difraktogram (tj. polohy a intenzity difrakčních čar)“ [36], podle něhož ji můžeme rozpoznat. Měříme při ní difrakci v prášku s náhodně orientovanými krystaly, kdy jsou všechny orientace stejně pravděpodobné.

V difraktometru vzniká rentgenové záření v rentgenové lampě dopadem elektronů na anodu. Ty vznikají termoemisí ze žhavené katody a jsou dále urychlovány elektrickým polem a při jejich dopadu na anodu dochází ke vzniku rentgenového záření, které má dvě složky, spojité a charakteristické záření (viz obrázek 14a).

Spojité záření vzniká prudkým zabrzděním elektronů (viz obrázek 14b). Charakteristické záření vzniká vyražením elektronu ve vnitřní vrstvě elektronového obalu atomu anody. Na prázdné místo pak přeskočí elektron z některé z vyšších hladin a rozdíl energií mezi těmito hladinami se poté vyzáří ve formě charakteristického záření (viz obrázek 14b), které se tak nazývá, neboť jsou energie těchto hladin charakteristické pro každý prvek. Povolené jsou jen určité přeskoky. Pro přechody mezi hladinami se používá značení tvořené symbolem



Obrázek 14. Popis složek rentgenového záření a schematický popis vzniku. a) Graf závislosti intenzity na vlnové délce RTG záření. Jsou zde patrné 3 píky charakteristického záření a oblast spojitěho záření, které má oproti píků nižší intenzitu. b) Schéma vzniku spojitěho a charakteristického rentgenového záření. Upraveno z [36]

prvku, symbolem slupky a řeckým písmenem označujícím přeskakující elektron (např. Cu $K\alpha_1$, Cu $K\alpha_2$). Někdy jsou rozdíly mezi vlnovými délkami záření vznikajícího těmito přechody tak malé, že se používá průměrná vlnová délka (např. Cu $K\alpha$) [36].

Měření v difraktometru probíhá tak, že na vzorek pod úhlem ϑ dopadá rentgenové záření, které je po difrakci měřeno detektorem. „Celkový úhel pootočení detektoru oproti primárnímu paprsku je potom roven 2ϑ “ [36] (viz obrázek 15).

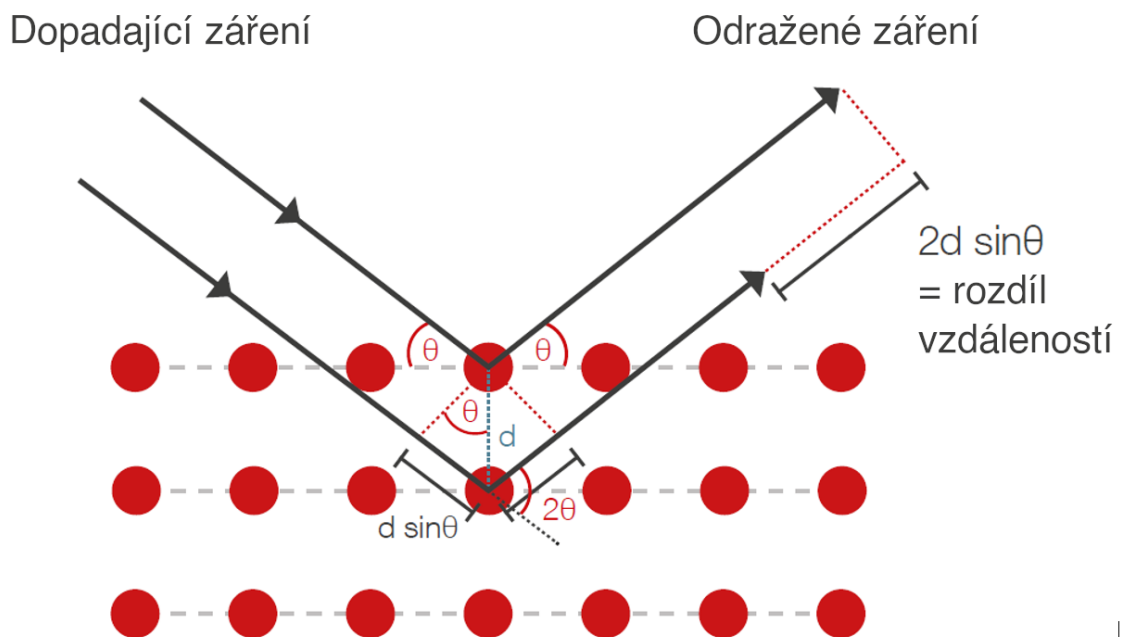
Ve vzorku obsahujícím vícero fází kvalitativně určíme složení podle difrakčních úhlů (poloh difrakčních čar), protože „každá fáze difraktuje nezávisle na ostatních“ [36]. „Aby se odstranila závislost (difrakčního úhlu) na vlnové délce použitého rentgenového záření, vyjadřují se polohy v mezivířinných vzdálenostech d .“ [36] Ty vypočteme pomocí Braggovy rovnice:

$$2 \cdot d \cdot \sin \vartheta = n \cdot \lambda,$$

kde d je mezivířinná vzdálenost, ϑ je úhel dopadu, n je řád difrakce a λ je vlnová délka použitého záření [36]. Mechanismus difrakce je schematicky popsán na obrázku číslo 15.

Naměřené difraktogramy pak porovnáme s difraktogramy již známých látek, čímž určíme složení vzorku.

Kvantitativně určíme složení podle intenzity difrakčních čar, neboť „intenzity difrakčních čar každé fáze jsou úměrné její koncentraci ve směsi“ [36].



Obrázek 15. Schematický popis Braggova zákona. Upraveno z [37]

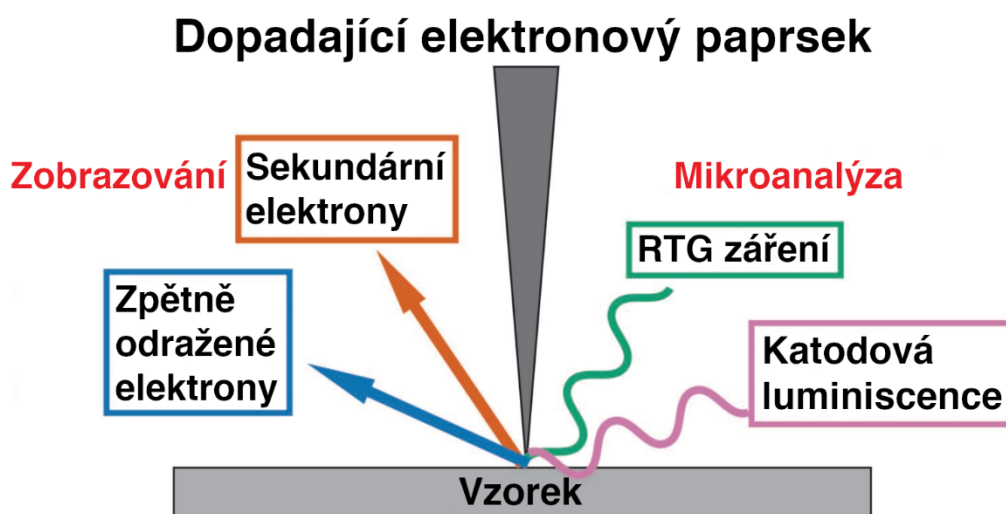
1.4.2 SEM

Skenovací elektronová mikroskopie je analytická metoda sloužící k charakterizaci materiálu. Využívá se při ní urychlených elektronů, které jsou zde analogicky k fotonům v optickém mikroskopu vystřelovány na vzorek a po odrazu detekovány.

Všechny komponenty elektronového mikroskopu jsou uzavřeny ve vakuové komoře, chránící je před kontaminací a okolními vlivy. Uvnitř komory je udržováno vakuum, neboť by jinak docházelo k odrazu elektronů na částicích vzduchu, což by vedlo k nižší kvalitě obrazu. Elektrony jsou zde vystřelovány ze zdroje a následně urychleny pomocí kladně nabitě anody. K řízení dráhy elektronů se podobně jako se optického mikroskopu používají čočky, v případě elektronového mikroskopu se jedná o elektromagnetické cívkky.

Při interakci elektronů se vzorkem mohou vznikat různé druhy elektronů a záření. V případě SEM se jedná o zpětně odražené elektrony (BSE) a sekundární elektrony (SE) (viz obrázek 16). SE pocházejí ze vzorku a při neelastických srážkách elektronů z hlavního paprsku se vzorkem jsou z něj vystřelovány. Pocházejí z vnějších vrstev vzorku a nesou detailní informace o povrchu. BSE patří k hlavnímu elektronovému paprsku a při elastických srážkách se vzorkem se od něj odrážejí zpět. Pocházejí z hlubších vrstev vzorku a jsou vysoce citlivé na protonové číslo atomů [38].

Při interakci elektronového paprsku s hmotou vzniká rentgenové záření, které lze detekovat a získat tak informace o složení vzorku [38]. Tato metoda měření se nazývá energiově disperzivní rentgenová spektroskopie (EDX) a využívá se při ní toho, že každý prvek má své charakteristické spektrum [39].



Obrázek 16. Druhy interakcí dopadajícího elektronového paprsku se vzorkem. Upraveno z [39]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité metody

2.1.1 Příprava reakčních směsí

Reakční směsi pro syntézy byly připraveny navážením z práškových prvků Al (99.9%, <60 μm , Goodfellow), TiC (99,5%, prášek, Thermofischer), Ti (99%, <44 μm , Osaka Titanium) a C-grafit (p.a., Fichema).

Reakční směsi pro syntézy MAX 001-006 byly připraveny navážením výše zmíněných prášků TiC, Ti a Al ve stechiometrickém poměru pro přípravu Ti_3AlC_2 . Pro syntézu MAX 007 byla směs připravena z prášků Ti, Al a C-grafitu ve stechiometrickém poměru. Pro syntézu MAX 008 byla připravena řada celkem 4 směsí z Ti, Al a C-grafitu se stechiometrickým nadbytkem Al 5; 10; 15 a 20 %. Důvodem pro použití nadbytku Al byla snaha omezit vliv jeho úniku z reakční směsi na kvalitu výsledného produktu a zároveň využít jeho přednostní oxidace k ochraně cíleného produktu před oxidací.

Pro přípravu směsi solí používané při MS³ byla připravena eutektická směs NaCl/KCl s molárním zlomkem NaCl 0,506 [40]. Tato směs byla připravena z NaCl (p. a.) a KCl (p. a.).

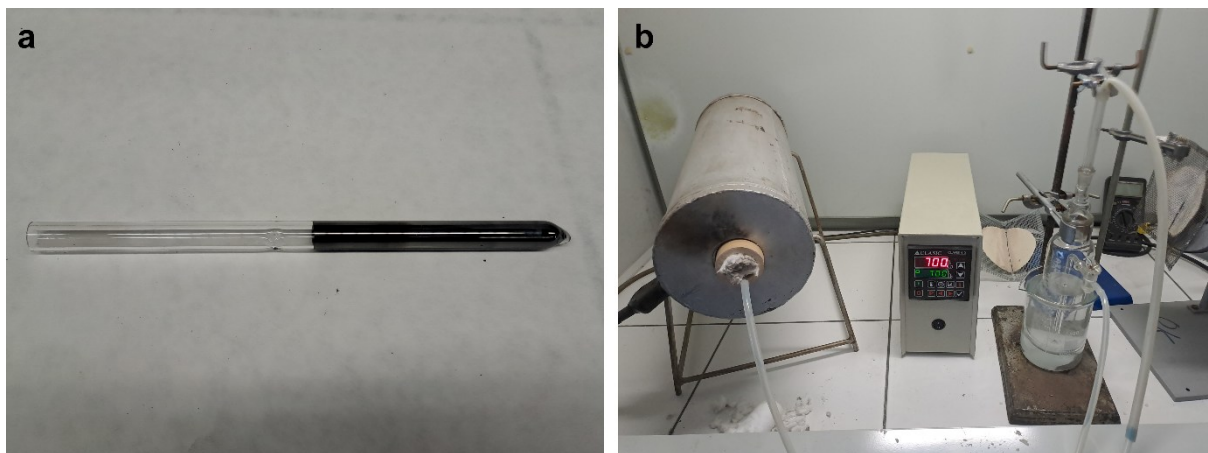
Všechny směsi reaktantů i solí byly homogenizovány mletím pomocí oscilačního mlýnu MM500 nano (Retsch, Německo) v mlecí nádobě z tvrzené oceli za použití \varnothing 7 mm koulí v 50ml nádobě. Mletí probíhalo při 20 Hz po dobu 30 minut.

2.1.2 Syntéza z prášků za vysoké teploty

Při této metodě byly reakce prováděny v křemenných ampulích, které byly vloženy do muflové pece LHTC (Nabertherm, Německo) proplachované Ar (5N) a zahřáty na teplotu 1200 °C při náběhu 600 °C/h. Používal se při ní postup vycházející z postupu uvedeného v teoretické části. Tato metoda byla použita pro syntézy MAX 001; 002; 003; 006 a 007. Z těchto syntéz je v práci popsána pouze MAX 006, neboť u ní bylo dosaženo nejlepšího výtěžku Ti_3AlC_2 .

Pro MAX 006 byly připraveny ampule pokryté z vnitřní strany ochrannou vrstvou uhlíku (viz obrázek 17). Tato vrstva byla připravena pyrolýzou hexanu. Důvodem pro použití této vrstvy byla snaha o minimalizaci úniku Al z reakční směsi a jeho reakce s materiálem ampule.

Po vychladnutí byly ampule naplněny prášky reakční směsí, upěchovány a po přidání trochy grafitu pro ochranu před oxidací evakuovány na nízké vakuum. Následně byly ampule vloženy do pece. Po skončení reakce se nechaly vzorky volně vychladnout na teplotu místnosti.



Obrázek 17. a) Pouhlikovaná ampule. b) Aparatura pro přípravu pouhlikovaných ampulí.

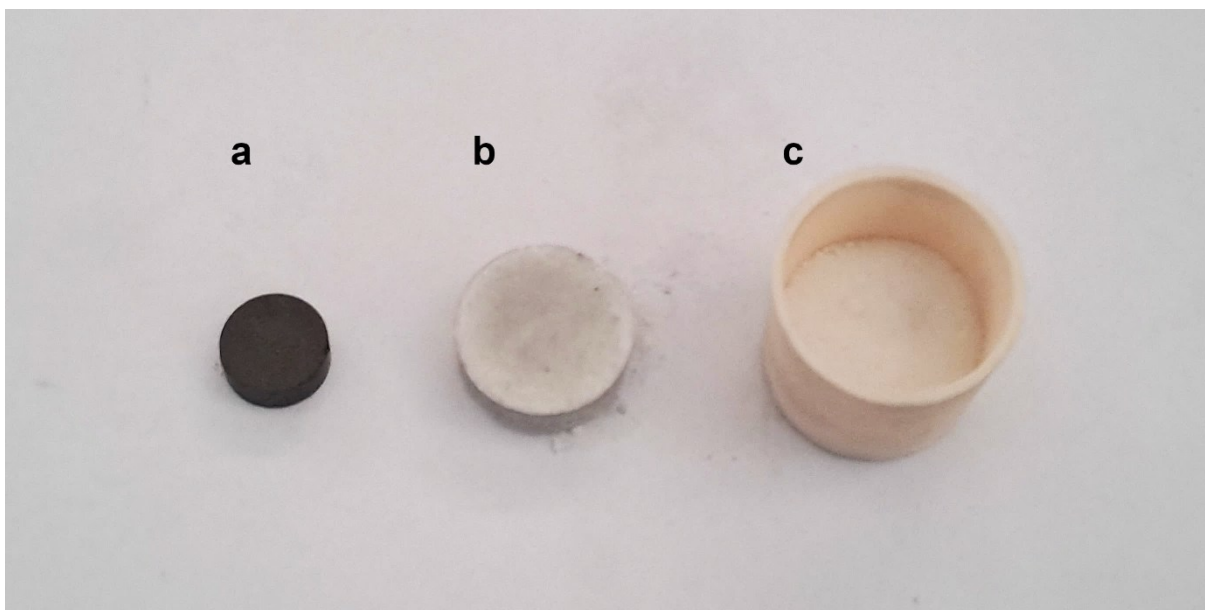
2.1.3 Molten salt shielded synthesis

Při této metodě byly reakce prováděny v korundových kelímcích, které byly vloženy do muflové pece LHTC (Nabertherm, Německo) s Ar (5N) proplachem. Po vložení do pece byly kelímky se vzorkem přikryty dalším kelímkem otočeným dnem vzhůru, který sloužil jako další ochrana před oxidací.

Tato metoda byla použita pro syntézy MAX 007 a MAX 008. V obou případech byl použit upravený postup popsáný v teoretické části. V práci je z důvodu lepších výtěžků Ti_3AlC_2 popsána pouze MAX 008.

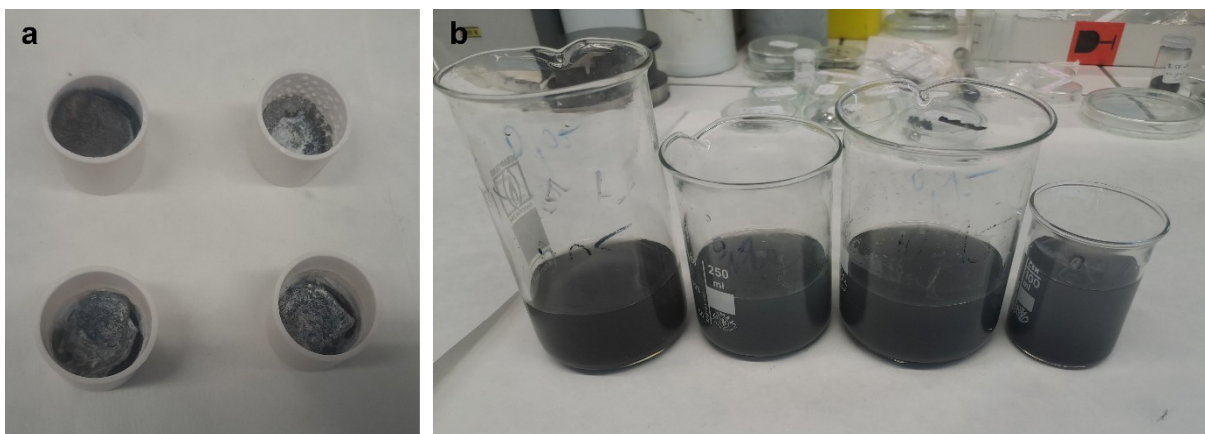
Při MAX 008 byly vylisovány peletky (5 MPa, 2,5 g, \varnothing 12 mm) pouze z prášků prekurzorů MAX fáze. Ty byly pomocí lisování s trochou soli zabaleny do vzduchotěsného obalu (2 MPa, cca 5 g soli, \varnothing 20 mm) (viz obrázek 18). Po uložení do solné lóže byly všechny vzorky MAX 008 vloženy do pece a zahřáty na teplotu 1300 °C při náběhu 400 °C/h. Při 1300 °C začal z pece unikat dým, kvůli čemuž byla teplota snížena na 1200 °C a ponechána 2 hodiny. Poté se nechaly vzorky volně vychladnout na teplotu místnosti.

Důvodem pro nepřidání soli do peletky s prášky prekurzoru byly zejména nízké rozměry použitého korundového kelímku, které omezovaly velikost peletky a v kombinaci s přítomností další soli by vedly k velmi nízkému výtěžku MAX fáze. Vliv absence soli v peletce se vzorkem by měl mít minimální vliv na průběh reakce.



Obrázek 18. Proces přípravy vzorku pro metodu MS^3 . a) Peletka tvořená prekurzory MAX fáze. b) Peletka zabalená do solného obalu. c) Peletka uložená v solné lóži v korundovém kelímku.

Po skončení reakce se nechaly vzorky volně vychladnout na teplotu místnosti. Následně byly vzorky očištěny od soli trojnásobnou dekantací v redestilované vodě (viz obrázek 19).



Obrázek 19. Očištění vzorků z MS^3 od soli. a) Vzorky po vytažení z pece. b) Roztoky vzniklé rozpouštěním obsahu kelímků v redestilované vodě.

2.1.4 Leptání ve vodném roztoku

Byly připraveny celkem dva vzorky MAX fází leptaných ve vodném roztoku, konkrétně variantou fluorid + HCl. Pro leptání byl použit 1 g vzorku MAX fáze.

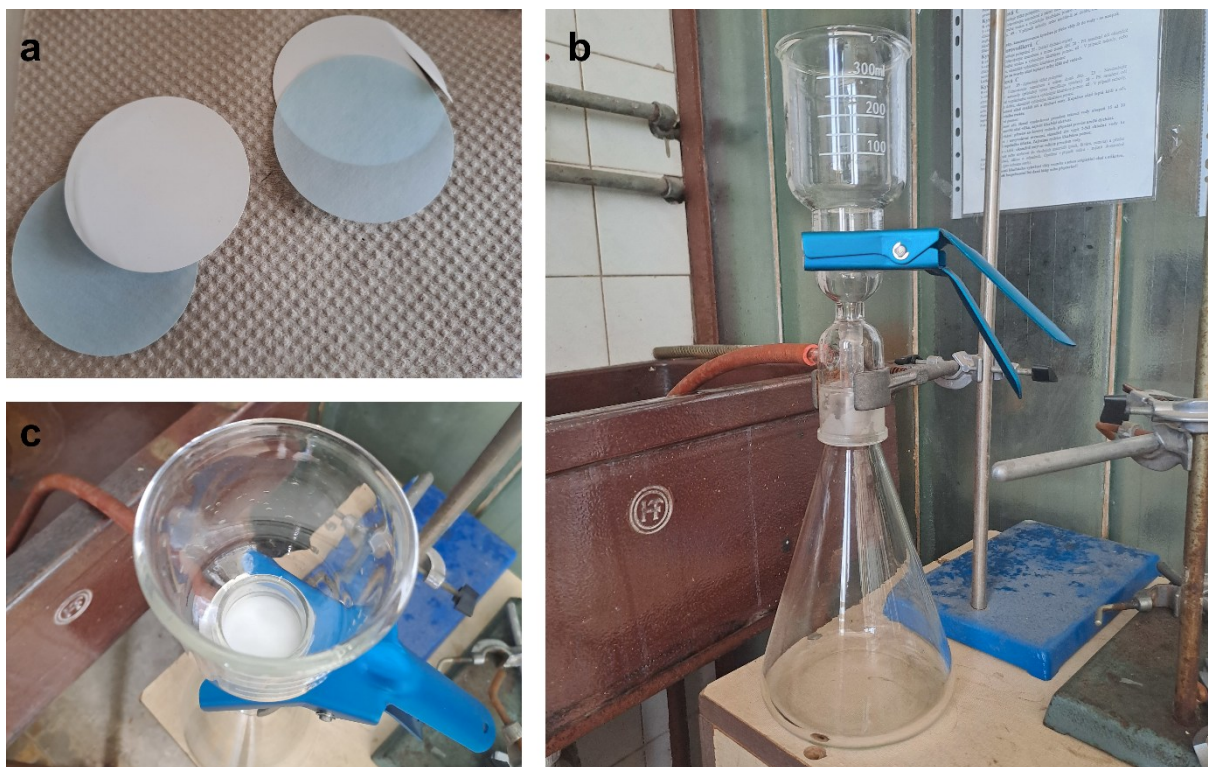
Jako fluoridy byly zvoleny NH_4F (p. a., Lach-Ner) a NaF (p. a., Lach-Ner). Jejich navážky byly vypočteny tak, aby byl molární poměr mezi F v roztoku a Al v MAX fázi 12:1, jak je popisováno v literatuře [41]. Navážené prášky byly rozpuštěny ve 20 ml redestilované vody ve 100ml plastových kádinkách. Poté k nim bylo přidáno 20 ml 9M HCl (připravena zředěním 35% HCl, p. a.).

Jako MAX fáze byly použity vzorky ze syntézy MAX 008 s nadbytkem Al. Vzorek s 10% nadbytkem Al by rozpouštěn v roztoku s NH_4F a vzorek s 15% nadbytkem Al byl rozpouštěn v roztoku NaF . XRD analýza složení obou vzorků ukázala téměř stejný obsah Ti_3AlC_2 , proto jsou výsledky leptání porovnatelné. Při výpočtu navážky fluoridů se pro zjednodušení výpočtu počítalo se zjednodušením, že se leptal 1 g Ti_3AlC_2 .

Oba roztoky byly po přidání MAX fáze ponechány 24 h za konstantního míchání bez ohřevu.

Po skončení leptání byly roztoky filtrovány na nylonových membránách s velikostí pórů $0,45\ \mu\text{m}$ (viz obrázek 20). Jelikož by na hladině roztoku měly plavat aglomerované nanočástice, byla zvlášť filtrována část roztoku na hladině (označovaná jako „hladina“) a zvlášť zbytek roztoku („sediment“).

Při filtraci na membráně byly všechny vzorky důkladně promyty redestilovanou vodou, aby se zbavily rozpustných nečistot. Bohužel u vzorků získaných filtrací „hladiny“ nebylo možné oddělit zfiltrované částice od membrány, byly dále analyzovány pouze získané prášky ze „sedimentu“. Po filtraci byly vzorky nejprve ponechány sušit 2 h na vzduchu a poté ještě 30 minut v sušárně při teplotě $85\ ^\circ\text{C}$.



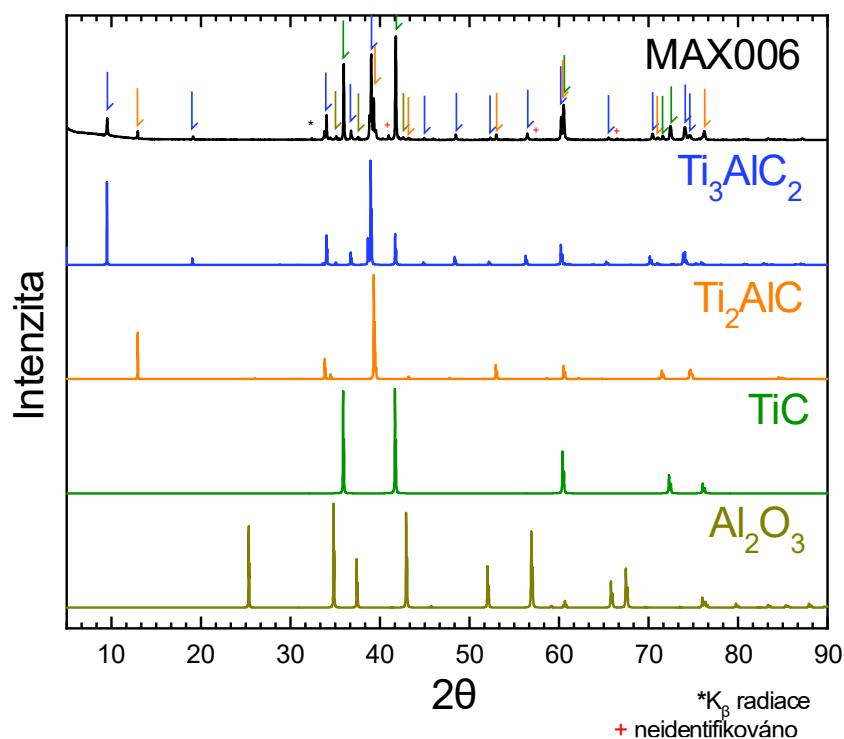
Obrázek 20. a) Nylonová membrána (bílá). b) Aparatura pro filtraci, pohled ze strany. c) Aparatura pro filtraci, pohled shora.

2.2 Výsledky

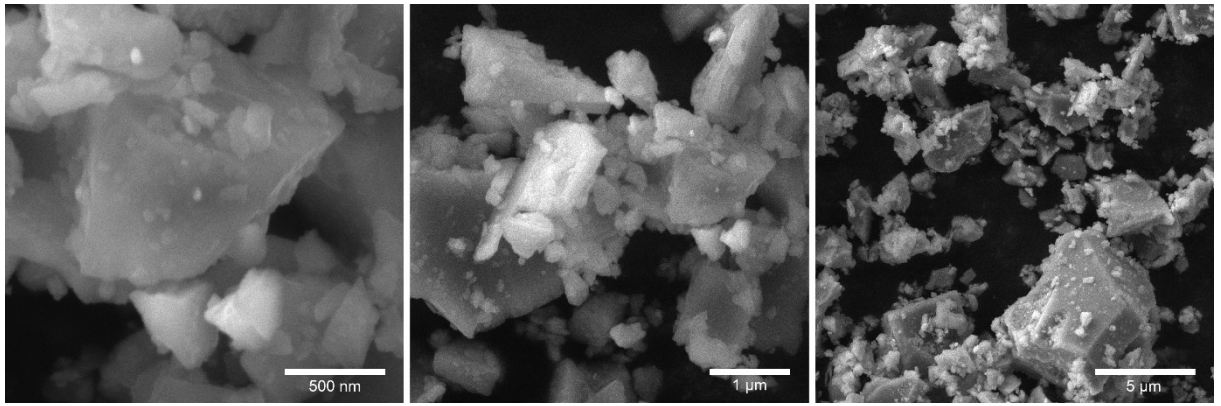
2.2.1 Příprava MAX fází

Z XRD analýzy (viz obrázek 21) vzorku MAX 006 připraveného syntézou v pouhlikované ampuli vyplývá, že reakce nedoběhla zcela do konce, což potvrzuje přítomnost nezreagovaného TiC a Ti_2AlC (viz tabulka 1). Z přítomnosti velkého množství nezreagovaného TiC můžeme usuzovat, že přítomnost uhlíkové vrstvy na vnitřních stěnách ampule nedokázala zcela zabránit reakci Al s materiálem ampule. Na jeho SEM snímku (obrázek 22) je kromě MAX fází patrná přítomnost nečistot.

Výsledky XRD analýzy řady vzorků ze syntézy MAX 008 (viz obrázek 23) jsou uvedeny v tabulce 2. Vyplývá z nich, že již mírný nadbytek Al má pozitivní vliv na výtěžek MAX fáze. Na jejich SEM snímcích (obrázky 24-27) jsou patrné vrstevnaté struktury. Z XRD analýzy je dále patrné, že se dekantací a promýváním nepodařilo odstranit všechny přítomné chloridy používané jako reakční médium. Měřené vzorky obsahovaly kolem 1 % zbytkových solí.



Obrázek 21. XRD analýza vzorku ze syntézy MAX 006.



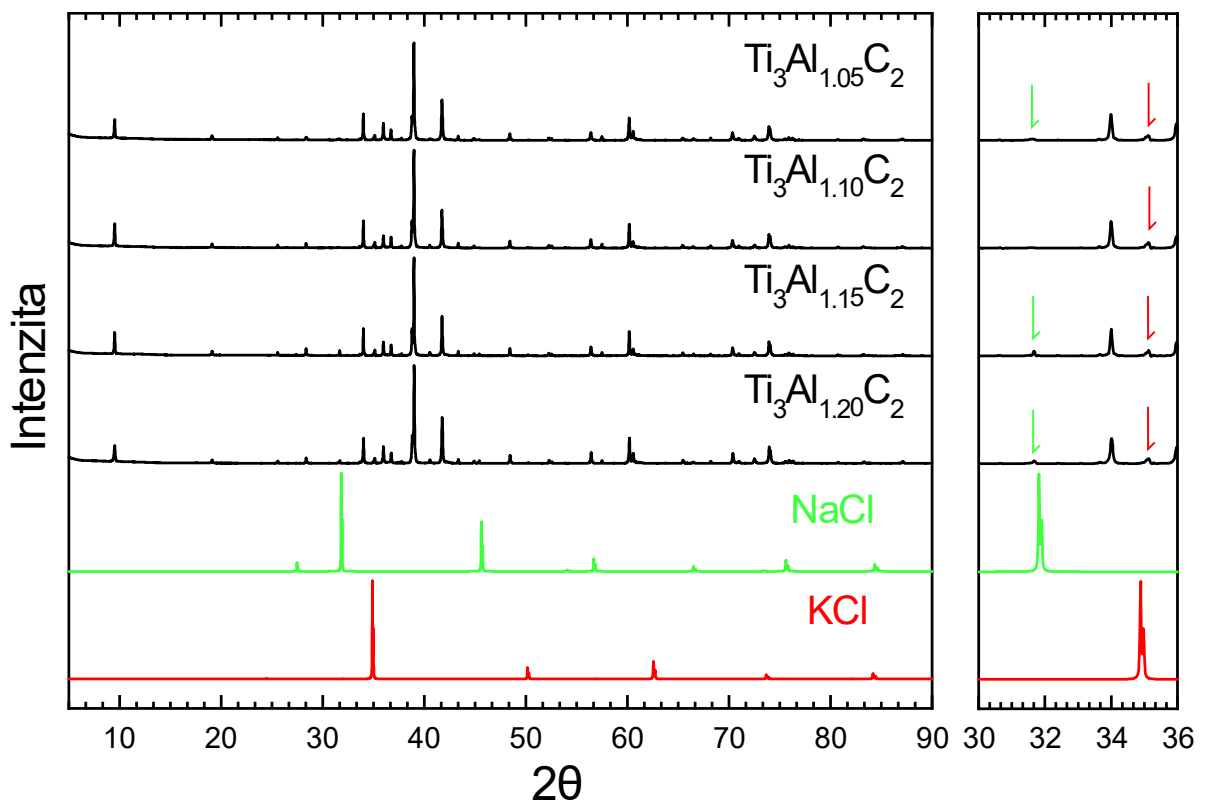
Obrázek 22. SEM snímky vzorku ze syntézy MAX 006 při různých zvětšeních.

Tabulka 1. Výsledky XRD analýzy vzorku ze syntézy MAX 006.

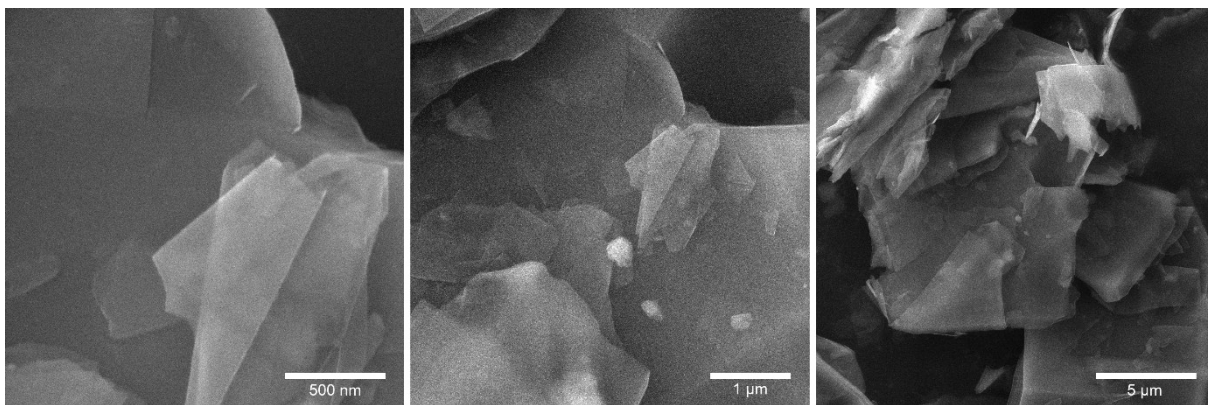
MAX 006	
x_{Al}	1,00
Ti_3AlC_2 [%]	42,2
Ti_2AlC [%]	15,7
TiC [%]	42,2

Tabulka 2. Výsledky XRD analýzy vzorků ze syntézy MAX 008. Tyto výsledky byly přepočteny na 100 % po odečtení obsahu soli pro lepší porovnatelnost s výsledky ze syntézy MAX 006.

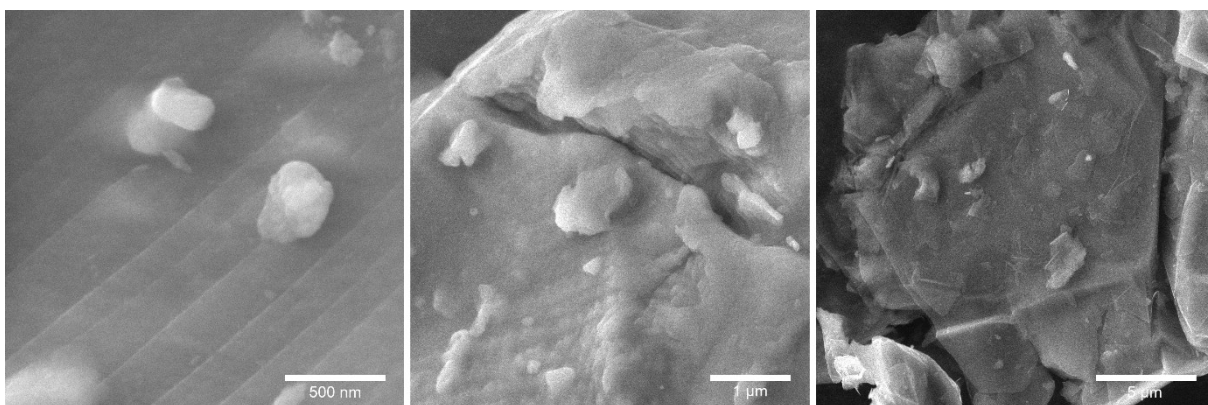
MAX 008				
x_{Al}	1,05	1,1	1,15	1,2
Ti_3AlC_2 [%]	70	72,1	72,4	69,4
TiC [%]	18,2	15	14,1	18,7
Al_2O_3 [%]	11,8	12,9	13,5	11,9



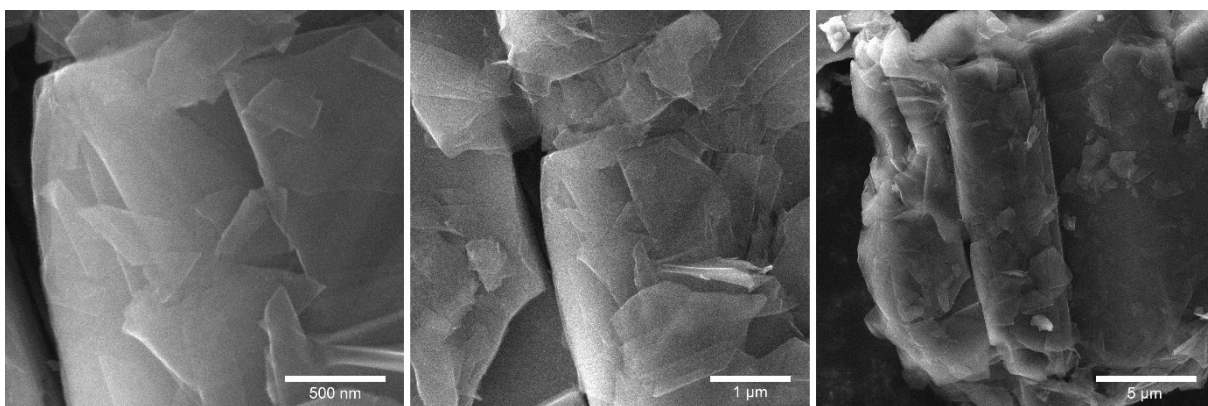
Obrázek 23. Porovnání výsledky XRD analýzy jednotlivých vzorků ze syntézy MAX 008. Je zde barevně vyznačen obsah soli.



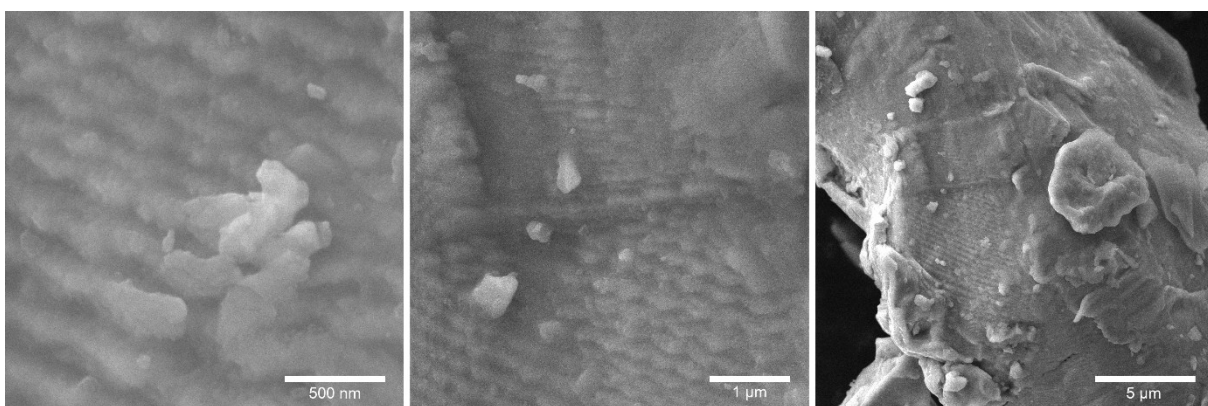
Obrázek 24. SEM snímky vzorku ze syntézy MAX 008 s 5% nadbytkem Al při různých zvětšeních.



Obrázek 25. SEM snímky vzorku ze syntézy MAX 008 s 10% nadbytkem Al při různých zvětšeních.



Obrázek 26. SEM snímky vzorku ze syntézy MAX 008 s 15% nadbytkem Al při různých zvětšeních.

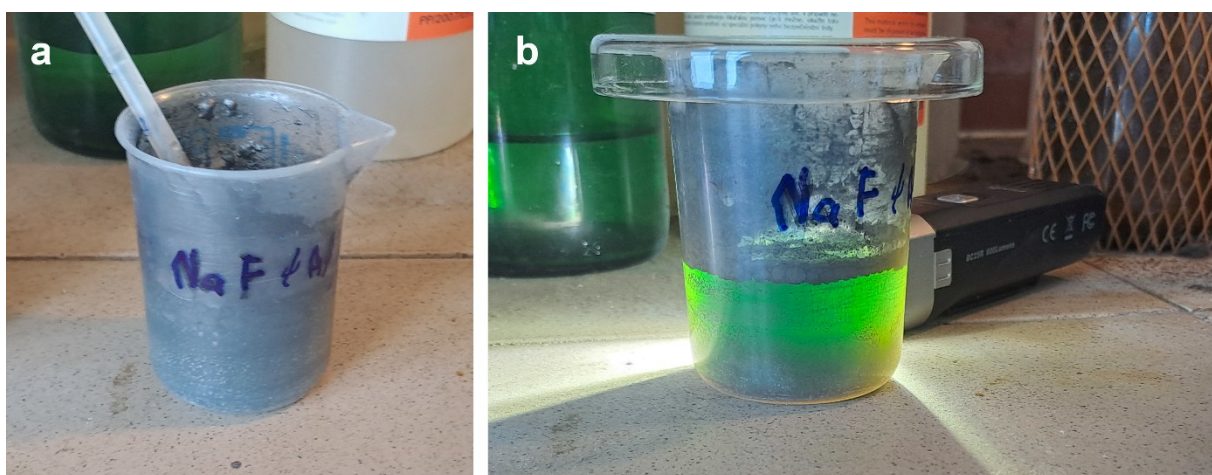


Obrázek 27. SEM snímky vzorku ze syntézy MAX 008 s 20% nadbytkem Al při různých zvětšeních.

2.2.2 Leptání ve vodném roztoku

V obou roztocích docházelo při přidávání prášků MAX fáze k silnému bublání roztoků, což to bylo způsobeno vývinem vodíku. To odpovídá mechanismu reakce, jež byla popsána v teoretické části. Nutno dodat, že prvotní vývin vodíku hned po přidání MAX fáze byl velice prudký. Po vyprchání takto vzniklých bublin (cca 1 minuta) vývin vodíku výrazně zmírnil a další velké bubliny již nebyly pozorovány.

Ze začátku v kádinkách nebyla míchadla, takže částice mohly volně sedimentovat. Po pár minutách sedimentace vykazovaly roztoky při prosvícení silným zdrojem světla zelenou barvu (viz obrázek 28b), což odpovídalo teorii [5].



Obrázek 28 a) Kelímek s leptacím roztokem. b) Kelímek po prosvícení silným zdrojem světla.

Po odfiltrování a vysušení vzniklých prášků bylo ověřeno jejich složení pomocí rentgenové difrakce a SEM analýzy.

V obou případech EDX analýza ukázala, že vzorky neobsahovaly Ti (viz tabulka 3), což naznačuje, že kromě odleptání vrstev Al došlo i k odleptání vrstev Ti.

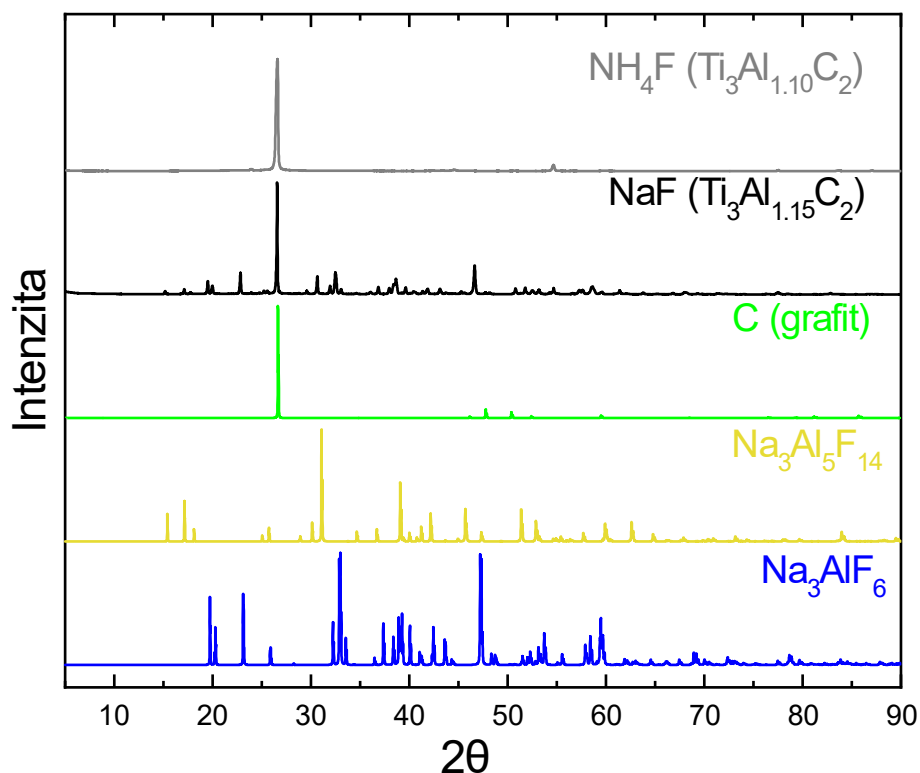
Z EDX a XRD analýzy (obrázek 29) vzorku z roztoku NH_4F i z jeho SEM snímků (obrázek 30) vyplývá, že obsahoval zejména vrstvy tvořené uhlíkem.

EDX analýzou bylo zjištěno, že vzorek z roztoku NaF obsahoval Al a Na. Jelikož se na jeho SEM snímcích vyskytovaly kromě vrstev tvořených uhlíkem i krychličky jiné fáze (viz obrázek 31), dá se předpokládat, že při reakci vznikly málo rozpustné sloučeniny Na, Al a F, které byly XRD analýzou (obrázek 29) identifikovány jako kryolit ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) a chiolit ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$). Z toho vyplývá, že z důvodu tvorby málo rozpustných sloučenin není NaF optimální fluorid pro leptání MXenů.

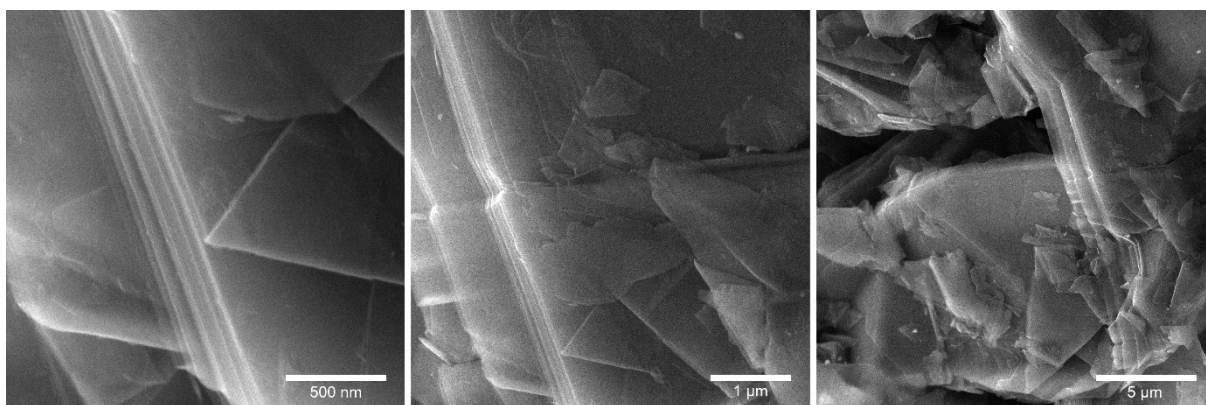
Z výše uvedených výsledků lze usuzovat, že použité leptací činidlo bylo příliš silné. Je otázkou, jestli byl prvotní vývin vodíku způsoben pouze rapidním leptáním nečistot přítomných v prášku a MAX fáze byly leptány postupně, anebo jestli došlo k rapidnímu odleptání nečistot i vrstev Al a Ti v MAX fázi, a dále již žádné reakce neprobíhaly. Toto zjištění je důležité pro budoucí postup při leptání. Prvotní možností je snížení délky leptání či koncentrace leptacího činidla.

Tabulka 3. Výsledky EDX analýzy leptaných vzorků.

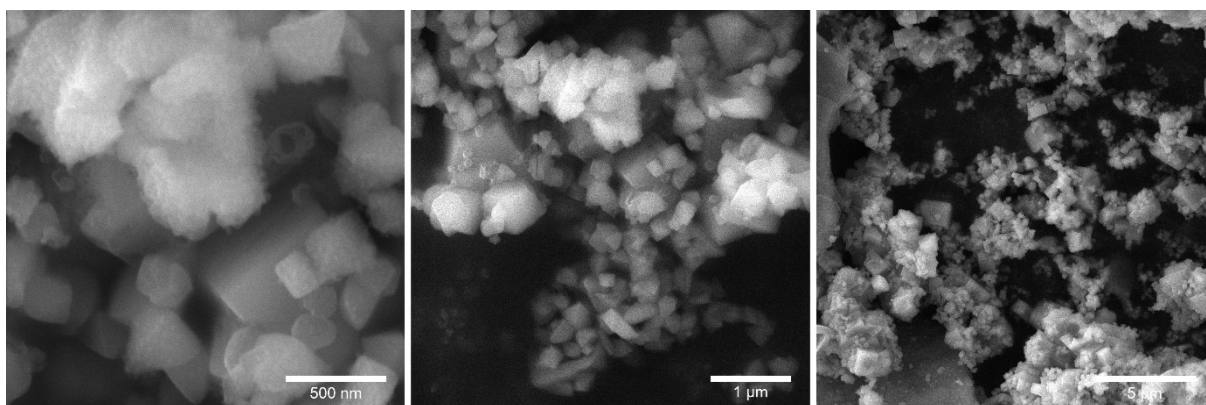
	NH ₄ F	NaF
C [%]	99,27	25,49
O [%]	0,28	0,93
F [%]	0,44	46,61
Na [%]	-	16,4
Al [%]	-	10,58
Ti [%]	-	-



Obrázek 29. Výsledky XRD analýzy leptaných vzorků.



Obrázek 30. SEM snímky vzorku leptaného v roztoku NH_4F .



Obrázek 31. SEM snímky vzorku leptaného v roztoku NaF .

2.3 Charakterizace vzorků

Pro kontrolu složení po MAX fázi po syntéze i MX fázi po leptání byla provedena rentgenová difrakce. Rentgenový difraktogram ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) práškového vzorku byl změřen na difraktometru D8 ADVANCE.DAVINCI (Bruker AXS, Německo) s Bragg-Brentano Θ - Θ goniometrem (poloměr goniometru 280 mm) vybaveným LynxEye XE-T detektorem. Měření bylo prováděno při teplotě místnosti v úhlovém rozmezí od 5° do 90° s krokem $0,01^\circ$ a časem načítání intenzity 0,8 s.

Rastrovací elektronová mikroskopie SEM byla provedena pomocí elektronového mikroskopu LYRA 3 (Tescan, Česká republika) bez dodatečného zvodivění. Pro informaci o prvkové homogenitě vzorku byla současně provedena i SE-BSE analýza.

3 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo provést základní rešerši o MXenech se zaměřením na $Ti_3C_2T_x$ a jeho prekurzor Ti_3AlC_2 , provést syntézu Ti_3AlC_2 , provést následné leptání na $Ti_3C_2T_x$ a charakterizovat připravené materiály.

V rámci teoretické části této práce byly popsány struktura, metody přípravy a metody leptání MAX fází se zaměřením Ti_3AlC_2 . Rovněž byly popsány základní vlastnosti, struktura a metody zpracování MXenů se zaměřením na $Ti_3C_2T_x$. V neposlední řadě byla věnována pozornost bottom-up metodám přípravy MXenů.

V experimentální části jsou prezentovány výsledky přípravy Ti_3AlC_2 metodami syntéza z prášků za vysoké teploty a molten salt shielded synthesis. Nejlepšího výtěžku Ti_3AlC_2 bylo dosaženo při syntéze MAX 008 pomocí metody molten salt shielded synthesis u vzorku, jehož reakční směs obsahovala 15% nadbytek Al. Obecně při provedených syntézách představovaly největší komplikace únik Al z reakční směsi a nedoběhnutí reakce do konce. V budoucích syntézách by tedy bylo vhodné věnovat pozornost řešení těchto problémů, například pomocí lepší izolace reakcí či hledáním optimální teploty a délky syntézy.

Dále jsou v experimentální části prezentovány výsledky leptání Ti_3AlC_2 v různých roztocích. Bohužel ani v jednom případě nebylo leptání úspěšné. Nejpravděpodobnější příčinou toho je použití příliš agresivního leptacího prostředí. Jednou z cest pro budoucí přípravu MXenu založeného na Ti_3AlC_2 by mohlo být použití méně koncentrovaného leptacího roztoku. Dále by si určitě zasloužily pozornost i jiné metody než leptání ve vodném roztoku. Kromě toho by taktéž bylo vhodné najít taková leptací činidla, při jejichž použití by nehrozil vznik vedlejších produktů, jež by mohly znehodnotit připravený MXen.

4 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ANASORI, Babak, Maria R. LUKATSKAYA a Yury GOGOTSI. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials* [online]. 2017, **2**(2), 16098. ISSN 2058-8437. Dostupné z: doi:10.1038/natrevmats.2016.98
- [2] NAGUIB, Michael, Vadym N. MOCHALIN, Michel W. BARSOUM a Yury GOGOTSI. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials. *Advanced Materials* [online]. 2014, **26**(7), 992–1005. ISSN 0935-9648, 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201304138
- [3] LIM, Kang Rui Garrick, Mikhail SHEKHIREV, Brian C. WYATT, Babak ANASORI, Yury GOGOTSI a Zhi Wei SEH. Fundamentals of MXene synthesis. *Nature Synthesis* [online]. 2022, **1**(8), 601–614. ISSN 2731-0582. Dostupné z: doi:10.1038/s44160-022-00104-6
- [4] KAMYSBAYEV, Vladislav, Alexander S. FILATOV, Huicheng HU, Xue RUI, Francisco LAGUNAS, Di WANG, Robert F. KLIE a Dmitri V. TALAPIN. Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes. *Science* [online]. 2020, **369**(6506), 979–983. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.aba8311
- [5] MURALI, G., Jishu RAWAL, Jeevan Kumar Reddy MODIGUNTA, Young Ho PARK, Jong-Hoon LEE, Seul-Yi LEE, Soo-Jin PARK a Insik IN. A review on MXenes: new-generation 2D materials for supercapacitors. *Sustainable Energy & Fuels* [online]. 2021, **5**(22), 5672–5693. ISSN 2398-4902. Dostupné z: doi:10.1039/D1SE00918D
- [6] WANG, Fei, Shujuan WANG, Feng TIAN, Fuqian WANG, Xuwen XIA, Qi ZHANG, Zhongya PANG, Xing YU, Guangshi LI, Hsien-Yi HSU, Shen HU, Li Ji, Qian XU, Yufeng ZHAO, Xingli ZOU a Xionggang LU. Advances in molten-salt-assisted synthesis of 2D MXenes and their applications in electrochemical energy storage and conversion. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2023, **470**, 144185. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2023.144185
- [7] LAKMAL, Arunoda, Pratiksha B. THOMBRE a Christopher E. SHUCK. Solid-Solution MXenes: Synthesis, Properties, and Applications. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2024, **57**(20), 3007–3019. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/acs.accounts.4c00387
- [8] WEI, Yiqing, Zizhen ZHOU, Jie LIU, Bin ZHANG, Guiwen WANG, Guang HAN, Guoyu WANG, Xiaoyuan ZHOU a Xu LU. MXene as charge reservoir promotes the thermoelectric performance of layered metal selenide SnSe₂. *Acta Materialia* [online]. 2022, **241**, 118369. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2022.118369
- [9] ZHANG, Teng, Christopher E. SHUCK, Kateryna SHEVCHUK, Mark ANAYEE a Yury GOGOTSI. Synthesis of Three Families of Titanium Carbonitride MXenes. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2023, **145**(41), 22374–22383. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.3c04712
- [10] WANG, Jingfeng, Jiabei HE, Dongxiao KAN, Kaiyun CHEN, Mengshan SONG a Wangtu HUO. MXene Film Prepared by Vacuum-Assisted Filtration: Properties and

- Applications. *Crystals* [online]. 2022, **12**(8), 1034. ISSN 2073-4352. Dostupné z: doi:10.3390/cryst12081034
- [11] BHUSHAN, Bharat. *Springer handbook of nanotechnology*. Berlin: Springer, 2004. ISBN 978-3-540-01218-4.
- [12] ZHANG, Zhuo, Xiaoming DUAN, Dechang JIA, Yu ZHOU a Sybrand VAN DER ZWAAG. On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2021, **41**(7), 3851–3878. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.002
- [13] OVODOK, E. A., M. I. IVANOVSKAYA, S. K. POZNYAK, A. M. MALTANOVA, I. I. AZARKO, M. MICUSIK, M. OMASTAVA a A. ANISKEVICH. Synthesis of Ti₃AlC₂ max phase under vacuum, its structural characterization and using for Ti₃C₂T_x MXene preparation. *Thin Solid Films* [online]. 2023, **771**, 139759. ISSN 0040-6090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2023.139759
- [14] DASH, Apurv, Robert VASSEN, Olivier GUILLON a Jesus GONZALEZ-JULIAN. Molten salt shielded synthesis of oxidation prone materials in air. *Nature Materials* [online]. 2019, **18**(5), 465–470. ISSN 1476-1122, 1476-4660. Dostupné z: doi:10.1038/s41563-019-0328-1
- [15] LIU, Zetan, Jingkun XU, Xiaoqing XI, Weijia LUO a Ji ZHOU. Molten salt dynamic sealing synthesis of MAX phases (Ti₃AlC₂, Ti₃SiC₂ et al.) powder in air. *Ceramics International* [online]. 2023, **49**(1), 168–178. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2022.08.325
- [16] CHEN, Jinjin, Qianqian JIN, Youbing LI, Hui SHAO, Pengcheng LIU, Ying LIU, Pierre-Louis TABERNA, Qing HUANG, Zifeng LIN a Patrice SIMON. Molten Salt-Shielded Synthesis (MS³) of MXenes in Air. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS* [online]. 2023, **6**(2), e12328. ISSN 2575-0356, 2575-0356. Dostupné z: doi:10.1002/eem2.12328
- [17] NAGUIB, Michael, Murat KURTOGLU, Volker PRESSER, Jun LU, Junjie NIU, Min HEON, Lars HULTMAN, Yury GOGOTSI a Michel W. BARSOUM. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂. *Advanced Materials* [online]. 2011, **23**(37), 4248–4253. ISSN 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201102306
- [18] WANG, Dong, Jianguo SI, Shuai LIN, Ranran ZHANG, Yanan HUANG, Jie YANG, Wenjian LU, Xuebin ZHU a Yuping SUN. Achieving Macroscopic V₄C₃T_x MXene by Selectively Etching Al from V₄AlC₃ Single Crystals. *Inorganic Chemistry* [online]. 2020, **59**(5), 3239–3248. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/acs.inorgchem.9b03625
- [19] HENDAOU, A., M. ANDASMAS, A. AMARA, A. BENALDJIA, P. LANGLOIS a D. VREL. SHS of high-purity MAX compounds in the Ti-Al-C system. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* [online]. 2008, **17**(2), 129–135. ISSN 1061-3862, 1934-788X. Dostupné z: doi:10.3103/S1061386208020088
- [20] ZHOU, Aiguo, Chang-An WANG a Yong HUNAG. [No title found]. *Journal of Materials Science* [online]. 2003, **38**(14), 3111–3115. ISSN 00222461. Dostupné z: doi:10.1023/A:1024777213910

- [21] SIEBERT, Jan Paul, Lothar BISCHOFF, Maren LEPPLE, Alexander ZINTLER, Leopoldo MOLINA-LUNA, Ulf WIEDWALD a Christina S. BIRKEL. Sol–gel based synthesis and enhanced processability of MAX phase Cr₂GaC. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2019, **7**(20), 6034–6040. ISSN 2050-7534. Dostupné z: doi:10.1039/C9TC01416K
- [22] KIM, Yong-Jae, Seon Joon KIM, Darae SEO, Yoonjeong CHAE, Mark ANAYEE, Yonghee LEE, Yury GOGOTSI, Chi Won AHN a Hee-Tae JUNG. Etching Mechanism of Monoatomic Aluminum Layers during MXene Synthesis. *Chemistry of Materials* [online]. 2021, **33**(16), 6346–6355. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.1c01263
- [23] LI, Youbing, Hui SHAO, Zifeng LIN, Jun LU, Liyuan LIU, Benjamin DUPLOYER, Per O. Å PERSSON, Per EKLUND, Lars HULTMAN, Mian LI, Ke CHEN, Xian-Hu ZHA, Shiyu DU, Patrick ROZIER, Zhifang CHAI, Encarnacion RAYMUNDO-PIÑERO, Pierre-Louis TABERNA, Patrice SIMON a Qing HUANG. A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte. *Nature Materials* [online]. 2020, **19**(8), 894–899. ISSN 1476-4660. Dostupné z: doi:10.1038/s41563-020-0657-0
- [24] MA, Guoliang, Hui SHAO, Jin XU, Ying LIU, Qing HUANG, Pierre-Louis TABERNA, Patrice SIMON a Zifeng LIN. Li-ion storage properties of two-dimensional titanium-carbide synthesized via fast one-pot method in air atmosphere. *Nature Communications* [online]. 2021, **12**(1), 5085. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-021-25306-y
- [25] MESHKIAN, Rahele, Lars-Åke NÄSLUND, Joseph HALIM, Jun LU, Michel W. BARSOUM a Johanna ROSEN. Synthesis of two-dimensional molybdenum carbide, Mo₂C, from the gallium based atomic laminate Mo₂Ga₂C. *Scripta Materialia* [online]. 2015, **108**, 147–150. ISSN 1359-6462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2015.07.003
- [26] ZHOU, Jie, Xianhu ZHA, Xiaobing ZHOU, Fanyan CHEN, Guoliang GAO, Shuwei WANG, Cai SHEN, Tao CHEN, Chunyi ZHI, Per EKLUND, Shiyu DU, Jianming XUE, Weiqun SHI, Zhifang CHAI a Qing HUANG. Synthesis and Electrochemical Properties of Two-Dimensional Hafnium Carbide. *ACS Nano* [online]. 2017, **11**(4), 3841–3850. ISSN 1936-0851, 1936-086X. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.7b00030
- [27] URBANKOWSKI, Patrick, Babak ANASORI, Kanit HANTANASIRISAKUL, Long YANG, Lihua ZHANG, Bernard HAINES, Steven J. MAY, Simon J. L. BILLINGE a Yury GOGOTSI. 2D molybdenum and vanadium nitrides synthesized by ammoniation of 2D transition metal carbides (MXenes). *Nanoscale* [online]. 2017, **9**(45), 17722–17730. ISSN 2040-3364, 2040-3372. Dostupné z: doi:10.1039/C7NR06721F
- [28] OYEHAN, Tajudeen A., Babatunde Abiodun SALAMI, Abdulrahman A. ABDULRASHEED, Hambali Umar HAMBALI, Afeez GBADAMOSI, Eugenia VALSAMI-JONES a Tawfik A. SALEH. MXenes: Synthesis, properties, and applications for sustainable energy and environment. *Applied Materials Today* [online]. 2023, **35**, 101993. ISSN 23529407. Dostupné z: doi:10.1016/j.apmt.2023.101993

- [29] DRUFFEL, Daniel L., Matthew G. LANETTI, Jack D. SUNDBERG, Jacob T. PAWLIK, Madeline S. STARK, Carrie L. DONLEY, Lauren M. MCRAE, Katie M. SCOTT a Scott C. WARREN. Synthesis and Electronic Structure of a 3D Crystalline Stack of MXene-Like Sheets. *Chemistry of Materials* [online]. 2019, **31**(23) [vid. 2025-05-06]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemmater.9b03722
- [30] WANG, Di, Chenkun ZHOU, Alexander S. FILATOV, Wooje CHO, Francisco LAGUNAS, Mingzhan WANG, Suriyanarayanan VAIKUNTANATHAN, Chong LIU, Robert F. KLIE a Dmitri V. TALAPIN. Direct synthesis and chemical vapor deposition of 2D carbide and nitride MXenes. *Science* [online]. 2023, **379**(6638), 1242–1247. Dostupné z: doi:10.1126/science.add9204
- [31] DOWNES, Marley, Christopher E. SHUCK, Bernard MCBRIDE, Jeffrey BUSA a Yury GOGOTSI. Comprehensive synthesis of Ti₃C₂T_x from MAX phase to MXene. *Nature Protocols* [online]. 2024, **19**(6), 1807–1834. ISSN 1754-2189, 1750-2799. Dostupné z: doi:10.1038/s41596-024-00969-1
- [32] LING, Zheng, Chang E. REN, Meng-Qiang ZHAO, Jian YANG, James M. GIAMMARCO, Jieshan QIU, Michel W. BARSOUM a Yury GOGOTSI. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2014, **111**(47), 16676–16681. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1414215111
- [33] VURAL, Mert, Abdon PENA-FRANCESCH, Joan BARS-POMES, Huihun JUNG, Hemanth GUDAPATI, Christine B. HATTER, Benjamin D. ALLEN, Babak ANASORI, Ibrahim T. OZBOLAT, Yury GOGOTSI a Melik C. DEMIREL. Inkjet Printing of Self-Assembled 2D Titanium Carbide and Protein Electrodes for Stimuli-Responsive Electromagnetic Shielding. *Advanced Functional Materials* [online]. 2018, **28**(32), 1801972. ISSN 1616-301X, 1616-3028. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201801972
- [34] ZHANG, Chuanfang (John), Lorcan MCKEON, Matthias P. KREMER, Sang-Hoon PARK, Oskar RONAN, Andrés SERAL-ASCASO, Sebastian BARWICH, Cormac Ó COILEÁIN, Niall MCEVOY, Hannah C. NERL, Babak ANASORI, Jonathan N. COLEMAN, Yury GOGOTSI a Valeria NICOLOSI. Additive-free MXene inks and direct printing of micro-supercapacitors. *Nature Communications* [online]. 2019, **10**(1), 1795. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-019-09398-1
- [35] SOJKA, Antonín, Petr JANÍČEK, Jan ZICH, Jiří NAVRÁTIL, Pavlína RULEOVÁ, Tomáš PLECHÁČEK, Vladimír KUČEK, Karel KNÍŽEK a Čestmír DRAŠAR. Extrinsic doping and its necessary preconditions. *Computational Materials Science* [online]. 2024, **243**, 113138. ISSN 09270256. Dostupné z: doi:10.1016/j.commatsci.2024.113138
- [36] ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
- [37] X-ray Diffraction (XRD) | Anton Paar Wiki. *Anton Paar* [online]. [vid. 2025-05-27]. Dostupné z: <https://wiki.anton-paar.com/cz-cs/x-ray-diffraction-xrd/>
- [38] NANAKOUDIS, Antonis. What is SEM? Scanning Electron Microscopy Explained. *Advancing Materials* [online]. 15. listopad 2019 [vid. 2025-05-28]. Dostupné

z: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/>

- [39] *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy | EDS Analysis - CZ* [online]. [vid. 2025-05-28]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/uk/en/home/materials-science/elemental-analysis.html>
- [40] BROSTRÖM, Markus, Sonja ENESTAM, Rainer BACKMAN a Kari MÄKELÄ. Condensation in the KCl–NaCl system. *Fuel Processing Technology* [online]. 2013, **105**, 142–148. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2011.08.006
- [41] BENCHAKAR, Mohamed, Lola LOUPIAS, Cyril GARNERO, Thomas BILYK, Cláudia MORAIS, Christine CANAFF, Nadia GUIGNARD, Sophie MORISSET, Hanna PAZNIAK, Simon HURAND, Patrick CHARTIER, Jérôme PACAUD, Vincent MAUCHAMP, Michel W. BARSOUM, Aurélien HABRIOUX a Stéphane CÉLÉRIER. One MAX phase, different MXenes: A guideline to understand the crucial role of etching conditions on Ti₃C₂T_x surface chemistry. *Applied Surface Science* [online]. 2020, **530**, 147209. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2020.147209

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1. Struktura MAX fází a příslušných MXenů o různých n	11
Obrázek 2. a) Vrstva Ti_3C_2 bez terminací, b) I- $Ti_3C_2(OH)_2$, c) II- $Ti_2C(OH)_2$ d) III- $Ti_3C_2(OH)_2$, e,f) pohledy shora na I- $Ti_3C_2(OH)_2$ a II- $Ti_2C(OH)_2$	13
Obrázek 3. Schematický popis přípravy MXenů.....	14
Obrázek 4. Schematický popis metody MS^3	16
Obrázek 5. Schéma postupného leptání.	18
Obrázek 6. Porovnání leptání roztokem $LiF + HCl$ a roztokem HF	19
Obrázek 7. Mapování Gibbsovy volné energie při 700 °C pro volbu Lewisovy kyseliny podle redox potenciálu A prvku v MAX fázi.....	20
Obrázek 8. Schéma popisující leptání Ti_3AlC_2 v tavenině pomocí $CuCl_2$	21
Obrázek 9. Schématický popis One-pot syntézy MXenu $Ti_3C_2T_x$	21
Obrázek 10. Růst částic Ti_2CCl_2 na povrchu Ti fólie metodou CVD.	23
Obrázek 11. Porovnání variant VAF s a bez přidání elektrolytických iontů do roztoku.	25
Obrázek 12. MXenový film. A) Samostojící MXenový film. B) Demonstrace ohebnosti MXenového filmu jeho složením do vlašťovky.	25
Obrázek 13. MSK natištěný MXenovým inkoustem na papírovém substrátu.	26
Obrázek 14. Popis složek rentgenového záření a schematický popis vzniku.	27
Obrázek 15. Schematický popis Braggova zákona.....	28
Obrázek 16. Druhy interakcí dopadajícího elektronového paprsku se vzorkem.	29
Obrázek 17. a) Pouhíkovaná ampule. b) Aparatura pro přípravu pouhíkovaných ampulí.	31
Obrázek 18. Proces přípravy vzorku pro metodu MS^3	32
Obrázek 19. Očištění vzorků z MS^3 od soli.....	32
Obrázek 20. a) Nylonová membrána (bílá). b) Aparatura pro filtraci, pohled ze strany. c) Aparatura pro filtraci, pohled shora.	33
Obrázek 21. XRD analýza vzorku ze syntézy MAX 006.	34
Obrázek 22. SEM snímky vzorku ze syntézy MAX 006 při různých zvětšeních.	35
Obrázek 23. Porovnání výsledky XRD analýzy jednotlivých vzorků ze syntézy MAX 008 ...	35
Obrázek 24. SEM snímky vzorku ze syntézy MAX 008 s 5% nadbytkem Al.	36
Obrázek 25. SEM snímky vzorku ze syntézy MAX 008 s 10% nadbytkem Al.	36
Obrázek 26. SEM snímky vzorku ze syntézy MAX 008 s 15% nadbytkem Al.	36
Obrázek 27. SEM snímky vzorku ze syntézy MAX 008 s 20% nadbytkem Al.	36

Obrázek 28. a) Kelímek s leptacím roztokem. b) Kelímek po prosvícení silným zdrojem světla.	37
Obrázek 29. Výsledky XRD analýzy leptaných vzorků.	38
Obrázek 30. SEM snímky vzorku leptaného v roztoku NH ₄ F.	39
Obrázek 31. SEM snímky vzorku leptaného v roztoku NaF.	39
Tabulka 1. Výsledky XRD analýzy vzorku ze syntézy MAX 006.	35
Tabulka 2. Výsledky XRD analýzy vzorků ze syntézy MAX 008. Tyto výsledky byly přepočteny na 100 % po odečtení obsahu soli pro lepší porovnatelnost s výsledky ze syntézy MAX 006.	35
Tabulka 3. Výsledky EDX analýzy leptaných vzorků.	38