

Streszczenie pracy doktorskiej

Synteza, funkcjonalizacja i fotokatalityczne właściwości dwuwymiarowych krystalicznych węglików tytanu

mgr inż. Tomasz Wojciechowski

Zakład Katalizy i Chemii Metaloorganicznej

Wydział Chemiczny

Politechnika Warszawska

Od czasu odkrycia grafenu i jego unikatowych właściwości wzrosło zainteresowanie materiałami dwuwymiarowymi (2D). Dzięki swojej strukturze i większej powierzchni właściwej w porównaniu do materiałów warstwowych, wykazują one unikalne właściwości elektroniczne, mechaniczne, optyczne czy magnetyczne. W ciągu ostatnich lat pojawiły się pierwsze doniesienia o nowej grupie materiałów 2D charakteryzujących się anizotropową strukturą krystaliczną podobną do grafenu. Są to węgliki, azotki i węglikoazotki lekkich metali przejściowych. Otrzymano je po raz pierwszy w 2011 roku z faz MAX i nazwano fazami MXenes. Nazwa `fazy MAX` pochodzi od stechiometrii związku $M_{n+1}AX_n$, gdzie M jest lekkim metalem przejściowym np. Ti, A jest metalem z grupy 13 lub 14 układu okresowego pierwiastków, a X to węgiel lub azot, $n=1, 2, 3, 4$, a nawet 5. W fazach MAX warstwy $M_{n+1}X_n$ ułożone są naprzemiennie z warstwami atomów A. Fazy MAX charakteryzują się mocnymi kowalencyjnymi wiązaniami chemicznymi pomiędzy atomami M-X w płaszczyznach 2D ale pomiędzy płaszczyznami wiązania są słabe. Najczęściej są to oddziaływania Van der Waalsa, wiązania wodorowe czy oddziaływania elektrostatyczne. MXenes mogą być otrzymywane z materiału wyjściowego – faz MAX na drodze chemicznego trawienia, w wyniku którego ze struktury krystalicznej faz MAX usuwana jest warstwa metalu A (np. glinu). Trawienie to odbywa się przy użyciu stężonego HF, bądź też za pomocą HF wytworzonego *in situ* w reakcji HCl z solami fluorkowymi. Fazy MXenes na swojej powierzchni posiadają takie grupy terminalne jak: -OH, =O, -F. Ich obecność na powierzchni faz MXenes daje możliwość modyfikacji poprzez przyłączenie innych pierwiastków i związków. Dzięki temu materiały te

mogą sprostać wielu ważnym problemom dzisiejszego świata np. mogą usuwać zanieczyszczenia ze środowiska i dezynfekować wodę.

W ostatnich latach na znaczeniu zyskuje metoda fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń przy użyciu fotokatalizatorów półprzewodnikowych i energii UV-Vis. Metoda ta jest wykorzystywana do rozkładu związków organicznych z wody, gleby i powietrza w procesie fotodegradacji do prostych substancji nieorganicznych. Pojawienie się faz MXenes jako nowej rodziny materiałów 2D stwarza nowe możliwości zastosowania ich w fotokatalizie.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania aktywności fotokatalitycznej fazy Ti_2C otrzymanej na drodze chemicznego trawienia fazy Ti_2AlC za pomocą stężonego HF. Metoda ta pozwoliła na otrzymanie materiału o najmniej zanieczyszczonej powierzchni, co jest istotne z punktu widzenia zastosowania w fotokatalizie. Otrzymaną fazę Ti_2C zmodyfikowano za pomocą 3% TiO_2 oraz przy użyciu metali szlachetnych i ich tlenków takich jak: Ag_2O , Ag , PdO , Pd , Au . Aktywność fotokatalityczną tak otrzymanych materiałów zbadano w reakcjach fotodegradacji kwasu salicylowego. Stwierdzono, że nanokompozyty na bazie Ti_2C wykazują wysoką aktywność w reakcji fotodegradacji kwasu salicylowego już po 3 godzinach. Eksperymentalne badania energetycznej przerwy wzbronionej wykazały, że zawiera się ona w przedziale 0,90-1,34, eV co świadczy o półprzewodnikowych właściwościach tych materiałów. Wielkość przerwy energetycznej w niewielkim stopniu wpływała na aktywność fotokatalityczną otrzymanych nanokompozytów na bazie Ti_2C MXene, co wskazuje na inne czynniki takie jak budowa, wielkość i rodzaj nanocząstek również mające wpływ na aktywność fotokatalityczną.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano mechanizm fotokatalityczny, w którym stwierdzono, że fotoindukowane elektrony z pasma przewodnictwa TiO_2 migrują do metalicznego Ti_2C , co wydłuża żywotność elektronów i dziur. Nieoczekiwanie modyfikacja MXene nanocząstkami metali szlachetnych nie przyniosła oczekiwanej znacząco wyższej fotoaktywności. Przyczyną może być utlenianie metali szlachetnych za pomocą rodników OH^\cdot z wytworzeniem dodatnich centrów M^+ przyciągających fotogenerowane elektrony, co powoduje niekorzystną z punktu widzenia fotokatalizy rekombinację ładunku i odbudowę atomów M.

Tomasz Wojciechowski

Warszawa 30.06.2022

Krzyczki Szumne 29

05-190 Nasielsk

twojciechowski@ch.pw.edu.pl

Słowa kluczowe: fazy MXenes; materiały dwuwymiarowe; fazy MAX; fotokataliza; trawienie chemiczne