

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239048**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424902**

(22) Data zgłoszenia: **07.03.2018**

(51) Int.Cl.
C01B 32/921 (2017.01)
C01G 15/00 (2006.01)
C01F 7/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(54) **Sposób otrzymywania dwuwymiarowego krystalicznego węgla tytanu Ti_3C_2 modyfikowanego powierzchniowo**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
09.09.2019 BUP 19/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
02.11.2021 WUP 31/21

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
TOMASZ WOJCIECHOWSKI,
Krzyczki Szumne, PL
AGNIESZKA JASTRZĘBSKA, Nadarzyn, PL
DARIUSZ BASIAK, Halinów, PL
WANDA ZIEMKOWSKA, Legionowo, PL
MAŁGORZATA WOLSKA-PIETKIEWICZ,
Warszawa, PL
ANITA ROZMYŚŁOWSKA, Suwałki, PL
ANDRZEJ OLSZYNA, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:
recz. pat. Piotr Godlewski

PL 239048 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania dwuwymiarowego krystalicznego węgliku tytanu Ti_3C_2 modyfikowanego powierzchniowo do potencjalnych zastosowań w katalizie, fotokatalizie i medycynie.

Odkrycie grafenu i badania jego niezwykłych właściwości spowodowały, że na świecie pojawiło się ogromne zainteresowanie materiałami 2D [K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004), 666]. Od kilku lat badana jest nowa rodzina materiałów 2D obejmująca karbidki, azotki i karbidkoazotki metali przejściowych. Te nowe materiały są produkowane metodą usuwania warstw metalicznego pierwiastka z krystalicznych warstwowych 3D materiałów zwanych fazami MAX. Nazwa tych faz pochodzi od ich składu wyrażonego wzorem $M_{n+1}AX_n$, gdzie M jest lekkim metalem przejściowym (np. tytanem), A jest metalem grup głównych 13 i 14 w tablicy pierwiastków (np. glin), $n = 1, 2, 3, \dots$, natomiast X reprezentuje węgiel i azot [M.W. Barsoum, $M_{n+1}AX_n$ phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates, *Prog. Solid State Chem.* 28 (2000) 201–281]. W fazach MAX warstwy $M_{n+1}X_n$ są umiejscowione na przemian z warstwami metalu A. Cechą charakterystyczną są mocne wiązania M-X o charakterze kowalencyjno-metaliczno-jonowym i znacznie słabsze wiązania M-A. Obecność słabszych wiązań M-A umożliwia selektywne usunięcie warstw pierwiastka A i otrzymanie dwuwymiarowych materiałów o składzie $M_{n+1}X_n$ [M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 , *Adv. Mater.* 23 (2011) 4248; I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, Graphene-like nanocarbidides and nanonitrides of d metals (MXenes): synthesis, properties and simulation, *Micro & Nano Lett.* 8 (2013) 59]. Eksfoliacja faz MAX biegnie pod wpływem kwasu fluorowodorowego HF o różnym stężeniu a także w obecności fluorku litu LiF w kwasie solnym HCl [M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide Clay with High Volumetric Capacitance, *Nature* 516 (2014) 78.]. Po rozerwaniu wiązań M-A powierzchnia dwuwymiarowych materiałów $M_{n+1}X_n$ zostaje wysycona poprzez przyłączenie grup OH, F i O. Obecność tych terminalnych grup umożliwia dalszą funkcjonalizację powierzchni materiałów poprzez przyłączenie kowalencyjnie lub koordynacyjnie innych atomów związków organicznych, nieorganicznych i metaloorganicznych. Funkcjonalizację prowadzi się w celu zmiany właściwości dwuwymiarowych materiałów $M_{n+1}X_n$.

Chociaż pierwsza informacja o syntezie węglików tytanu 2D pojawiła się 2011 roku, to badania wykazały duże potencjalne możliwości zastosowania tych materiałów jako kondensatory [M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P. L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide. *Science* 341 (2013) 1502], baterie [X. Wang, S. Kajiyama, H. Iinuma, E. Hosono, S. Oro, I. Moriguchi, M. Okubo, A. Yamada, Pseudocapacitance of MXene Nanosheets for High-Power Sodium-Ion Hybrid Capacitors. *Nat. Commun.* 6 (2015) 6544], filtry do wody [C. E. Ren, K. B. Hatzell, M. Alhabeb, Z. Ling, K. A. Mahmoud, Y. Gogotsi, Charge- and Size-Selective Ion Sieving Through Ti_3C_2Tx MXene Membranes, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4026], katalizatory [Z. W. Seh, K. D. Fredrickson, B. Anasori, J. Kibsgaard, A. L. Strickler, M. R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, T. F. Jaramillo, A. Vojvodic, Two-Dimensional Molybdenum Carbide (MXene) as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 589], antybakteryjne powłoki [K. Rasool, M. Helal, A. Ali, C. E. Ren, Y. Gogotsi, K. A. Mahmoud, Antibacterial Activity of Ti_3C_2Tx MXene. *ACS Nano* 10 (2016) 3674] i przezroczyste elektrody przewodzące [K. Hantanasirisakul, M.-Q. Zhao, P. Urbankowski, J. Halim, B. Anasori, S. Kota, C. E. Ren, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Fabrication of Ti_3C_2Tx MXene Transparent Thin Films with Tunable Optoelectronic Properties. *Adv. Electron. Mater.* (2) 2016, 1600050].

Najprostszą modyfikacją jest wprowadzenie pomiędzy warstwy węglików tytanu jonów metali, związków organicznych lub nawet polimerów. Proces ten nazywa się interkalacją i polega na fizycznym umieszczeniu jonów lub cząstek między płatkami dwuwymiarowych węglików tytanu. Interkalujące cząstki, cząsteczki związków i jony mogą oddziaływać z grupami funkcyjnymi OH, F i O na powierzchni warstw Ti_3C_2 ale nie tworzą mocnych wiązań kowalencyjnych i koordynacyjnych z tymi grupami a raczej są to dużo słabsze oddziaływania dalekiego zasięgu. Stwierdzono, że interkalacja jonami metali znacznie zwiększa pojemność wolumetryczną elektrody [M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P. L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide. *Science* 341 (2013)

1502]. Z kolei wprowadzenie nanorurek węglowych pomiędzy warstwy Ti_3C_2 zabezpiecza je przed zęszczeniu warstw [M.-Q. Zhao, C. E. Ren, Z. Ling, M. R. Lukatskaya, C. Zhang, K. L. Van Aken, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Flexible MXene/Carbon Nanotube Composite Paper with High Volumetric Capacitance. *Adv. Mater.* 27 (2015) 339]. Interkalacja dwuwymiarowego materiału Ti_3C_2 związkami organicznymi takimi jak mocznik, hydrazyna, DMF, DMSO pozwoliła na delaminację warstw i otrzymanie dwuwymiarowych struktur Ti_3C_2 w postaci płatków, które zastosowane w bateriach litowo-jonowych poprawiły ich wydajność [O. Mashtalir, M. Naguib, V. N. Mochalin, Y. Dall'Agnese, M. Heon, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Intercalation and Delamination of Layered Carbides and Carbonitrides. *Nat. Commun.* 4 (2013) 1716. O. Mashtalir, M. R. Lukatskaya, A. Kolesnikov, E. Raymundo-Piñero, M. Naguib, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Effect of Hydrazine Intercalation on Structure and Capacitance of 2D Titanium Carbide (MXene). *Nanoscale* 8 (2016) 9128]. Ti_3C_2 posłużył jako prekursor hybrydowych materiałów C/ TiO_2 składających się z cienkich warstw węgla pokrytych nanotlenkiem tytanu. Materiał ten uzyskano w czasie obróbki cieplnej Ti_3C_2 w atmosferze CO_2 . Stwierdzono, że bardzo dobrze absorbuje on promieniowanie mikrofalowe i w związku z tym inne karbidki tytanu 2D mogą być także prekursorami podobnych materiałów absorbujących [M. Han, X. Yin, X. Li, B. Anasori, L. Zhang, L. Cheng, Y. Gogotsi, Laminated and Two-Dimensional Carbon-Supported Microwave Absorbers Derived from MXenes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 20038].

Gogotsi i współpracownicy [M. Boota, M. Pasini, F. Galeotti, W. Porzio, M.-Q. Zhao, J. Halim, Y. Gogotsi, Interaction of Polar and Nonpolar Polyfluorenes with Layers of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene): Intercalation and Pseudocapacitance, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2731] przeprowadzili proces interkalacji polimerów pomiędzy warstwy karbidku tytanu. Wybrali trzy rodzaje polimerów: niepolarny poli(9,9-dioctylofluoren, polarny zawierający azot poli({9,9'-bis[3''-(N,N-dimetyloamino)propylo]-2,7-fluoren]-alt-2,7-(9,9'-dioctylofluoren i jonowy poli([2,7-(9,9'-dioctyl)fluoren]-alt-{2,7-[9,9'-bis(bromek 5''-trimetylamonu)heksylo]fluoren. Badania wykazały, że oddziaływanie cząstek interkalujących z powierzchnią karbidku tytanu bezpośrednio wpływa na ilość zainterkalowanej substancji. Ze względu na słabe oddziaływania polimeru niepolarnego z powierzchnią, karbidek tytanu zawierał tylko 2% wprowadzonego polimeru między warstwami materiału, natomiast polimer polarny lepiej oddziałujący z powierzchnią stanowił aż 10% w kompozycji polimer/karbidek. Należy spodziewać się, że mocne związanie związków chemicznych i cząstek za pomocą wiązań kowalencyjnych i koordynacyjnych z grupami OH, F i O na powierzchni karbidku tytanu pozwoli na trwałą funkcjonalizację powierzchni. Ponadto równomierne rozłożenie grup funkcyjnych na powierzchni karbidku gwarantuje równomierną funkcjonalizację powierzchni. Bezpośrednie domieszkowanie karbidku tytanu nanocząstkami domieszkującymi nie zapewni równomiernego pokrycia jej powierzchni, ponieważ gotowe nanocząstki łączą się z powierzchnią słabszymi siłami dalekiego zasięgu. Nanocząstki słabo związane z powierzchnią mogą ulec łatwo wymyciu.

Cechą charakterystyczną związków metali grupy 13 układu okresowego R_3M (gdzie R = podstawnik alkilowy lub aromatyczny, M = Al, Ga, In) jest reakcja ze związkami zawierającymi grupy funkcyjne z aktywnym wodorem takie jak OH i COOH. W wyniku reakcji tworzą się kowalencyjne wiązania M-O i wydzielają się alkan. Ponadto związki R_3M łączą się wiązaniami koordynacyjnymi z grupami pozbawionymi aktywnego wodoru takimi jak grupa ketonowa C=O, epoksy -O-, i eterowe atomy tlenu i nie wydzielają się alkan. Zarówno wiązania kowalencyjne jak i koordynacyjne są najmocniejszymi znanymi wiązaniami chemicznymi. Przedstawione powyżej charakterystyczne reakcje związków R_3M mogą być wykorzystane do trwałego przyłączenia metali grupy 13 do powierzchni materiałów posiadających grupy funkcyjne. Jastrzębska i współpracownicy [A. Jastrzębska, J. Jureczko, J. Karcz, A. Kunicki, W. Ziemkowska, A. Olszyna, Controlled synthesis of graphene oxide/alumina nanocomposites using a new dry sol-gel method of synthesis, *Chem. Papers* 71 (2017) 579] pokazali, że związek glikoorganiczny Et_3Al reaguje z grupami OH i COOH obecnymi na powierzchni dwuwymiarowych płatków tlenku grafenu z utworzeniem wiązań kowalencyjnych Al-O i wydzielaniem etanu. Et_3Al przyłącza się również do powierzchni tlenku grafenu wiązaniami koordynacyjnymi łącząc się z atomami tlenu grup ketonowych i epoksydowych. Tak przyłączony związek glinu następnie poddawano utlenieniu i hydrolizie i obrabiano termicznie w $280^\circ C$ uzyskując tlenek grafenu o powierzchni modyfikowanej nanotlenkiem glinu.

Stwierdzono, że domieszkowanie nanomateriałów jonami glinu zmienia właściwości tych materiałów. Xiang i współpracownicy [J.-l. Luo, S.-f. Wang, W. Liu, C.-x. Tian, J.-w. Wu, X.-t. Zu, W.-l. Zhou, X.-d. Yuan, X. Xiang, Influence of different aluminum salts on the photocatalytic properties of Al doped TiO_2 nanoparticles towards the degradation of AO7 dye, *Sci. Rep.* 7 (2017) 8108] opisali syntezę nano

TiO₂ domieszkowanego jonami glinu, w której jako prekursora TiO₂ użyto Ti(SO₄)₂, natomiast prekursorami jonów glinu były różne sole glinu. Dodatek glinu znacznie polepszał fotokatalityczne właściwości TiO₂ w reakcji rozkładu barwnika żółcieni pomarańczowej zmniejszając wysoką wartość przerwy energetycznej anatazu co pozwala na lepsze wykorzystanie energii światła widzialnego. Dodatek jonów glinu hamował wzrost ziarn TiO₂ i proces aglomeracji, zwiększał czystość fazową anatazu i podwyższał temperaturę transformacji anatazu w rutil co jest korzystne z punktu widzenia właściwości fotokatalitycznych materiału. Jastrzębska i współpracownicy [A. M. Jastrzębska, J. Karcz, R. Letmanowski, D. Zabost, E. Ciecierska, J. Zdunek, E. Karwowska, M. Siekierski, A. Olszyna, A. Kunicki, Synthesis of the RGO/Al₂O₃ core-shell nanocomposite flakes and characterization of their unique electrostatic properties using zeta potential measurements, Appl. Surface Sci. 362 (2016) 577] zauważyli, że osadzenie nanocząstek Al₂O₃ na powierzchni płatków zredukowanego tlenku grafenu RGO zmienia właściwości elektrostatyczne tlenku grafenu. W neutralnym środowisku w wodzie destylowanej krzywe potencjału zeta otrzymane dla kompozytu RGO/Al₂O₃ różnią się od krzywych dla GO i Al₂O₃. Pomimo całkowitego pokrycia powierzchni płatków RGO nanocząstkami Al₂O₃ właściwości elektrostatyczne kompozytu RGO/Al₂O₃ nie są takie same jak właściwości Al₂O₃. Należy spodziewać się, że także kompozyt Ti₃C₂/Al₂O₃ może mieć inne właściwości niż materiały wchodzące w jego skład.

Tlenki galu i indu są szeroko stosowane w elektronice, ogniwach, katalizie i medycynie a literatura na temat ich zastosowań jest bardzo bogata. Dodatek tych tlenków do innych materiałów zmienia właściwości tych materiałów i możliwości ich zastosowania. Poniżej podano kilka ostatnio opublikowanych przykładów modyfikacji nanomateriałów nanotlenkami galu i indu. Nanotlenek tytanu TiO₂ domieszkowany Ga₂O₃ otrzymany metodą pirolizy w płomieniu prekursorów obydwu tlenków okazał się dobrym katalizatorem utleniającej dehydrogenacji etanu do etylenu, która jest znacznie lepszą metodą otrzymywania etylenu z etanu niż termiczna dehydrogenacja ze względu na możliwość kontroli procesu, zmniejszenie reakcji ubocznych i niższą temperaturę procesu. Autorzy [R. Koirala, R. Buechel, F. Krumeich, S. E. Pratsinis, A. Baiker, Oxidative Dehydrogenation of Ethane with CO₂ over Flame-Made Ga-Loaded TiO₂, ACS Catal. 5 (2015) 690] stwierdzili, że wydajność procesu otrzymywania etylenu z etanu zależy od zawartości galu w kompozycie TiO₂/Ga₂O₃ i jest najlepsza jeśli ta zawartość wynosi 10% wagowych. Ponadto zawartość galu wpływa na inne właściwości katalizatora. Im większa zawartość galu tym bardziej odporny jest katalizator na spiekanie a jednocześnie tym szybciej ulega koksowaniu ze względu na większą liczbę mocnych centrów kwasowych.

Badania nad ulepszeniem elektrod w ogniwach litowo-jonowych doprowadziły do odkrycia, że można kontrolować skład faz nanotlenku galu poprzez eksfoliację tego tlenku na płatkach RGO mokrą metodą zol-żel [S. B. Patil, I. Y. Kim, J. L. Gunjekar, S. M. Oh, T. Eom, H. Kim, S.-J. Hwang, Phase Tuning of Nanostructured Gallium Oxide via Hybridization with Reduced Graphene Oxide for Superior Anode Performance in Li-Ion Battery: An Experimental and Theoretical Study, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 18679]. Krystaliczna struktura i morfologia nano Ga₂O₃ zależą od stosunku RGO/ Ga₂O₃. Autorzy stwierdzili, że otrzymany przez nich kompozyt zawierający mieszane fazy α , β i γ tlenku galu i zastosowany w elektrodach ogniw jonowo litowych wykazuje bardzo dobrą zdolność do rozładowania i posiada dobrą charakterystykę cykliczności i szybkości. Kontrola składu elektrod uzyskana poprzez interakcję z RGO jest więc ważna dla optymalizacji aktywności tych elektrod.

Ze względu na szeroką przerwę energetyczną ok. 5 eV tlenek galu jest przezroczysty w zakresie UV i dlatego jest pożądanym materiałem w elektronice, optoelektronice i magnetoelektronice. Kumar i współpracownicy [S. S. Kumar, E. J. Rubio, M. Noor-A-Alam, G. Martinez, S. Manandhar, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, C.V. Ramana, Structure, Morphology, and Optical Properties of Amorphous and Nanocrystalline Gallium Oxide Thin Films, J. Phys. Chem. C 117 (2013), 4194] zbadali, że struktura i optyczne właściwości cienkich warstw z tlenku galu osadzanych metodą napyłania jonowego zależą od temperatury napyłania. W niższych temperaturach do 300°C osadza się amorficzny Ga₂O₃ posiadający mniejszą przerwę energetyczną ok 4,66 eV, natomiast powyżej 500°C powstaje nanokrystaliczny Ga₂O₃ o przerwie energetycznej do 5,17 eV. Zmiana temperatury osadzania pozwala więc na kontrolę struktury i właściwości cienkich warstw Ga₂O₃.

Związki galu wykazują powinowactwo z niektórymi tkankami, w szczególności pomagają przy odnowie kości i usuwaniu guzów. Ganguly i współpracownicy [B. N. Ganguly, V. Verma, D. Chatterjee, B. Satpati, S. Debnath, P. Saha, Study of Gallium Oxide Nanoparticles Conjugated with β -Cyclodextrin: An Application To Combat Cancer, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 17127] połączyli te właściwości galu z właściwościami cyklodekstryn uzyskując skoniugowane nanocząstki Ga(OH)O/cyklodekstryna tworzące wodne dyspersje. Cyklodekstryny z jednej strony są czynnikiem kompleksującym cząsteczki

Ga(OH)O a z drugiej zapewniają dobrą rozpuszczalność w wodzie i tym samym są dobrym nośnikiem leku. Autorzy zbadali *in vitro* działanie biologiczne tych skoniugowanych nanocząstek na złośliwych komórkach linii HeLa obserwując po 72 godzinach efekt całkowitego zahamowania mnożenia się komórek. Otrzymany nanomateriał posiada duży potencjał jako narzędzie do diagnozy a także jako lek w usuwaniu niektórych typów komórek rakowych w organizmie.

Obecnie trwają intensywne poszukiwania materiałów do tzw. zielonej elektroniki opartej na tlenkowych materiałach półprzewodzących. Materiały te muszą mieć szerokie zastosowanie i być otrzymywane w niskich temperaturach co bardzo zmniejsza koszty. Tlenki galu i indu idealnie pasują do koncepcji zielonej elektroniki. Xu i współpracownicy [W. Xu, H. Cao, L. Liang, J.-B. Xu, Aqueous Solution-Deposited Gallium Oxide Dielectric for Low-Temperature, Low-Operating-Voltage Indium Oxide Thin-Film Transistors: A Facile Route to Green Oxide Electronics, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 14720] opracowali metodę otrzymywania cienkowarstwowych izolatorów z Ga₂O₃ i cienkowarstwowych dielektryków z mieszanych tlenków Ga₂O₃ i In₂O₃. Metoda jest tania, ponieważ temperatura wyżarzania wynosi maksymalnie 250°C a otrzymane materiały mogą znaleźć szerokie zastosowanie do budowy cienkowarstwowych tranzystorów.

Tlenek indu często wchodzi w skład materiałów, które są katalizatorami bądź fotokatalizatorami reakcji organicznych. Nanowstążki In₂O₃ pokryte warstwą węgla o grubości 5 nm są fotokatalizatorami redukcji dwutlenku węgla CO₂ do tlenku węgla CO i metanu CH₄ [Y.-X. Pan, Y. You, S. Xin, Y. Li, G. Fu, Z. Cui, Y.-L. Men, F.-F. Cao, S.-H. Yu, J. B. Goodenough, Photocatalytic CO₂ Reduction by Carbon-Coated Indium-Oxide Nanobelts, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 4123]. Powłoka węglowa ułatwia absorpcję światła widzialnego, polepsza odseparowanie wyindukowanych par elektron-dziura i chemisorpcję CO₂, zwiększa liczbę protonów pochodzących z rozszczepienia cząsteczek wody biorących udział w redukcji CO₂ i ułatwia fotokatalityczną redukcję CO₂ do CO i CH₄. Jest to przykład materiału, w którym składniki synergicznie działają wzajemnie wzmacniając efekt katalityczny.

Nanocząstki tlenku indu impregnowanego skandem użyto jako katalizatora w reakcji konwersji etanolu do propenu, acetaldehydu, octanu etylu, aldehydu krotonowego, kwasu octowego, acetonu i 2-propanolu [M. Iwamoto, M. Tanaka, S. Hirakawa, S. Mizuno, M. Kurosawa, Pulse and IR Study on the Reaction Pathways for the Conversion of Ethanol to Propene over Scandium-Loaded Indium Oxide Catalysts, *ACS Catal.* 4 (2014) 3463].

Nanotlenek indu wykorzystuje się często w chemicznych sensorach, biosensorach i optycznych detektorach. Ostatnio nano In₂O₃ w postaci nanowstążek zastosowano w bardzo czułych biosensorach do biomolekularnej detekcji ludzkiego antygenu p24 wirusa typu HIV-1 [N. Aroonyadet, X. Wang, Y. Song, H. Chen, R. J. Cote, M. E. Thompson, R. H. Datar, C. Zhou, Highly Scalable, Uniform, and Sensitive Biosensors Based on Top-Down Indium Oxide Nanoribbons and Electronic Enzyme-Linked Immunosorbent Assay, *Nano Lett.* 15 (2015) 1943].

Karbidki tytanu 2D modyfikowano dotychczas jedynie nanocząstkami i nanomateriałami takimi jak: SnO₂ [W. Zheng, P. Zhang, W. Tian, Y. Wang, Y. Zhang, J. Chen, ZM. Sun, Microwave-assisted synthesis of SnO₂-Ti₃C₂ nanocomposite for enhanced supercapacitive performance, *Mater. Lett.* 209 (2017) 122–125, F. Wang, Z. Wang, J. Zhu, H. Yang, X. Chen, L. Wang, C. Yang, Facile synthesis SnO₂ nanoparticle-modified Ti₃C₂ MXene nanocomposites for enhanced lithium storage application, *J Mater Sci* 52 (2017) 3556–3565], TiO₂[C. Peng, H. Wang, H. Yu F. Peng, (111) TiO_{2-x}/Ti₃C₂: Synergy of active facets, interfacial charge transfer and Ti³⁺ doping for enhance photocatalytic activity, *Mater. Res. Bull.*, 89 (2017) 16–25, M. Xue, Z. Wang, F. Yuan, X. Zhang, W. Wei, H. Tang, C. Lid, Preparation of TiO₂/Ti₃C₂T_x hybrid nanocomposites and their tribological properties as base oil lubricant additives, *RSC Adv.*, 7 (2017), 4312–4319, C. (J.) Zhang, S. J. Kim, M. Ghidui, M.-Q. Zhao, M. W. Barsoum, V. Nicolosi, Y. Gogotsi, Layered Orthorhombic Nb₂O₅@Nb₄C₃T_x and TiO₂@Ti₃C₂T_x Hierarchical Composites for High Performance Li-ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 4143–4151; H. Tang, S. Zhuang, Z. Bao, C. Lao, Y. Mei, Two-Step oxidation of Mxene in the synthesis of layer-stacked anatase titania with enhanced lithium-storage performance, *ChemElectroChem*, 3 (2016) 871–876; C. Peng, X. Yang, Y. Li, H. Yu, H. Wang, F. Peng, Hybrids of two-dimensional Ti₃C₂ and TiO₂ exposing {001} facets toward enhanced photocatalytic activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 6051–6060; F. Wang, C. H. Yang, M. Duan, Y. Tang, J. F. Zhu, TiO₂ nanoparticle modified organ-like Ti₃C₂ MXene nanocomposite encapsulating hemoglobin for a mediator-free biosensor with excellent performances, *Biosens Bioelectron.* 74 (2015) 1022–1028; Y. Gao, L. Wang, A. Zhou, Z. Li, J. Chen, H. Bala, Q. Hu, X. Cao, Hydrothermal synthesis of TiO₂/Ti₃C₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 150 (2015) 62–64; H. Ghassemi, W. Harlow, O. Mashtalir, M. Beidaghi, M. R. Lukatskaya, Y. Gogotsi M. L.

Taheri, In situ environmental transmission electron microscopy study of oxidation of two-dimensional Ti_3C_2 and formation of carbon-supported TiO_2 , *J. Mater. Chem. A.*, 35 (2014) 14339–14343.] Nb_2O_5 [C. (J.) Zhang, S. J. Kim, M. Ghidui, M.-Q. Zhao, M. W. Barsoum, V. Nicolosi, Y. Gogotsi, Layered Orthorhombic $Nb_2O_5@Nb_4C_3T_x$ and $TiO_2@Ti_3C_2T_x$ Hierarchical Composites for High Performance Li-ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 4143–4151.], Cu_2O [H. Zhang, H. Dong, X. Zhang, Y. Xu, J. Fransaer, Cu_2O Hybridized Titanium Carbide with Open Conductive Frameworks for Lithium-ion Batteries, *Electrochimica Acta* 202 (2016) 24–31; Y. Gao, L. Wang, Z. Li, A. Zhou, Q. Hu, X. Cao, Preparation of MXene- Cu_2O nanocomposite and effect on thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Solid State Sci.* 35 (2014) 62–65.] **rod** [M. Ming, Y. Ren, M. Hu, Y. Zhang, T. Sun, Y. Ma, X. Li, W. Jiang, D. Gao, J. Bi, G. Fan, Promoted effect of alkalization on the catalytic performance of Rh/alk- $Ti_3C_2X_2$ ($X = O, F$) for the hydrodechlorination of chlorophenols in base-free aqueous medium, *Appl. Catal. B: Environ.* 210 (2017) 462–469] **ruten** [X. Li, G. Fan, C. Zeng, Synthesis of ruthenium nanoparticles deposited on graphene-like transition metal carbide as an effective catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride, *Internat. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 14927–14934], układ bimetaliczny ruten/nikiel [X. Li, C. Zeng, G. Fan, Ultrafast hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane catalyzed by highly efficient bimetallic RuNi nanoparticles stabilized on $Ti_3C_2X_2$ ($X = OH$ and/or F), *Internat. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 3883–3891.] Mn_3O_4 [Q. Xue, Z. Pei, Y. Huang, M. Zhu, Z. Tang, H. Li, Y. Huang, N. Li, H. Zhang, C. Zhi, Mn_3O_4 nanoparticles on layer-structured Ti_3C_2 MXene towards the oxygen reduction reaction and zinc-air batteries, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 20818–20823.] MnO_2 [R. B. Rakhi, B. Ahmed, D. Anjum, H. N. Alshareef, Direct Chemical Synthesis of MnO_2 Nanowhiskers on Transition-Metal Carbide Surfaces for Supercapacitor Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 18806–18814.] Sb_2O_3 [X. Guo, X. Xie, S. Choi, Y. Zhao, H. Liu, C. Wang, S. Chang, G. Wang, $Sb_2O_3/MXene$ ($Ti_3C_2T_x$) hybrid anode materials with enhanced performance for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 12445–12452] NiO_2 [Q. X. Xia, J. Fu, J. M. Yun, R. S. Mane, K. H. Kim, High volumetric energy density annealed-MXene nickel oxide/MXene asymmetric supercapacitor, *RSC Adv.*, 7 (2017) 11000–11011] MXene V_2CO_2 modyfikowany metalami przejściowymi Fe, Co, Ni [C. Ling, L. Shi, Y. Ouyang, Q. Chen, J. Wang, Transition Metal-Promoted V_2CO_2 (MXenes): A New and Highly Active Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1600180–1600187.] wodorotlenek Ni/Al [Y. Wang, H. Dou, J. Wang, B. Ding, Y. Xu, Z. Chang, X. Hao, Three-dimensional porous MXene/layered double hydroxide composite for high performance supercapacitors, *J. Power Sources* 327 (2016) 221–228], nanorurki węglowe [Y. Liu, W. Wang, Y. Ying, Y. Wang, X. Peng, Binder-free layered $Ti_3C_2/CNTs$ nanocomposite anodes with enhanced capacity and long-cycle life for lithium-ion batteries, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 7123.], niebieski fosforen [Z. Guo, N. Miao, J. Zhou, B. Sa, Z. Sun, Strain-mediated type-I/type-II transition in MXene/Blue phosphorene van der Waals heterostructures for flexible optical/electronic devices, *J. Mater. Chem. C*, 5 (2017) 978–984.

Znanych jest wiele kompozytów, w których wykorzystano do modyfikacji tlenki glinu, galu i indu uzyskując materiały o nowych właściwościach. Jednak dotychczasowy stan wiedzy wskazuje na brak metody otrzymywania karbidków tytanu 2D modyfikowanych powierzchniowo nanocząstkami tlenków metali grupy 13 układu okresowego.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania krystalicznego dwuwymiarowego węgliku tytanu Ti_3C_2 modyfikowanego powierzchniowo tlenkiem metalu grupy 13 układu okresowego wybranego z grupy glin, gal i ind, charakteryzujący się tym, że w atmosferze azotu lub argonu do ciekłego rozpuszczalnika organicznego wybranego z grupy węglowodorów zawierających od 5 do 18 atomów węgla lub eterów zawierających od 4 do 16 atomów węgla lub halogenowęglowodorów zawierających od 1 do 18 atomów węgla dodaje się węgiel tytanu i związek metaloorganiczny R_3M , gdzie R oznacza podstawnik alkilowy i/lub aromatyczny o ilości atomów węgla od 1 do 15 a M oznacza metal grupy 13 układu okresowego wybrany z grupy glin, gal i ind, przy czym używany związek metaloorganiczny R_3M , gdzie R i M mają podane powyżej znaczenie posiada zdolność reagowania z grupami OH i tworzenia wiązań koordynacyjnych z grupami F i O a stosowany rozpuszczalnik jest odwodniony i odtleniony, następnie węgiel tytanu z roztworem związku metaloorganicznego ogrzewa się w zakresie temperatur od pokojowej do $200^\circ C$ w ciągu 0,5–24 godzin i po reakcji rozpuszczalnik usuwa się poprzez dekantację z nad osadu zmodyfikowanego węgliku tytanu i przemywa się rozpuszczalnikiem tym samym, w którym prowadzono reakcję lub innym, z osadu usuwa się resztę rozpuszczalnika w próżni i wystawia się na działanie powietrza lub tlenu a tak otrzymany materiał stosuje się bez dalszej obróbki lub poddaje się obróbce termicznej w suszarce lub piecu, przy czym stosuje się związki w następujących wzajemnych proporcjach wagowych:

krystaliczny dwuwymiarowy węgiel tytanu Ti_3C_2 :związek metaloorganiczny glinu od 1:1 do 1:1,66, krystaliczny dwuwymiarowy węgiel tytanu Ti_3C_2 :związek metaloorganiczny galu od 1:1 do 1:2,26, krystaliczny dwuwymiarowy węgiel tytanu Ti_3C_2 :związek metaloorganiczny indu od 1:1 do 1:3,14. Korzystnie grupą alkilową jest grupa metylowa lub etylowa.

Korzystnie jako rozpuszczalnik używa się toluen, korzystnie ogrzewając węgiel tytanu ze związkiem metaloorganicznym w temperaturze wrzenia toluenu ok. $110^{\circ}C$, korzystnie przez 2 godziny.

Korzystnie utlenianie/hydrolizę związku metaloorganicznego przyłączonego do powierzchni węgla tytanu prowadzi się poprzez wystawienie próbki na działanie powietrza o względnej wilgotności 30–70% i korzystnie poddaje się obróbce termicznej w temperaturze $100^{\circ}C$ w ciągu 0,5 godz.

Prowadząc proces według wynalazku otrzymuje się warstwy węgla tytanu równomiernie pokryte nanocząstkami tlenku metalu. Dla takiego materiału można przyjąć zapis Ti_3C_2/M_2O_3 (M = metal grupy 13 układu okresowego wybrany z grupy glin, gal i ind. Przykładowe zdjęcia SEM pokazują warstwy węgla tytanu przed modyfikacją (Fig. 1a) i zdjęcia materiałów Ti_3C_2/Al_2O_3 (Fig. 1b) Ti_3C_2/Ga_2O_3 (Fig. 1c), Ti_3C_2/In_2O_3 (Fig. 1d). Na zdjęciach kompozytów Ti_3C_2/Al_2O_3 i Ti_3C_2/In_2O_3 widać warstwy węgla tytanu pokryte równomiernie nanocząstkami Al_2O_3 i In_2O_3 , natomiast nanocząstki Ga_2O_3 znajdują się na powierzchni węgla tytanu w niewielkiej ilości. Świadczy to o tym, że stopień pokrycia powierzchni karbidu tytanu jonami metalu zależy od rodzaju związku metaloorganicznego będącego prekursorem jonów metalu. Związki R_3Ga tworzą słabsze wiązania koordynacyjne z grupami F i O w porównaniu ze związkami glinu i indu ze względu na to, że mają tendencję do występowania w postaci monomerycznej, podczas gdy związki glinu i indu zawsze występują w postaci zasocjowanej lub w kompleksach z donorami elektronów. Słabsze wiązania galu z powierzchniowymi grupami są przyczyną usuwania związków galu z powierzchni w trakcie mycia rozpuszczalnikiem.

Badania EDS wykazały znaczny wzrost ilości atomów glinu na powierzchni warstw Ti_3C_2 modyfikowanych nanotlenkiem glinu w porównaniu z niemodyfikowanym Ti_3C_2 (Fig. 2 i 3, Tabela 1 i 2).

T a b e l a 1 Wyniki EDS otrzymane z pomiaru powierzchni warstw niemodyfikowanego Ti_3C_2

pierwiastek	seria	C[at%]	C[wag%]	C błąd[wag%]
tytan	K-seria	40.48	66.09	6.34
Fluor	K-seria	23.96	15.52	7.31
tlen	K-seria	16.57	9.04	5.08
węgiel	K-seria	15.93	6.53	3.43
glin	K-seria	3.06	2.81	0.53

T a b e l a 2 Wyniki EDS otrzymane z pomiaru powierzchni warstw niemodyfikowanego Ti_3C_2/Al_2O_3

pierwiastek	seria	C[at%]	C[wag%]	C błąd[wag%]
tytan	K-seria	16.23	35.89	1.29
Fluor	K-seria	25.04	21.97	3.42
tlen	K-seria	30.69	20.68	3.62
węgiel	K-seria	12.45	22.44	3.43
glin	K-seria	5.03	6.27	0.38
krzem	K-seria	0.51	0.66	0.06
chlor	k-seria	0.05	0.08	0.03

Świadczy to o tym, że powierzchnia Ti_3C_2 została zmodyfikowana związkami glinu. Badania EDS potwierdziły obecność galu na powierzchni Ti_3C_2/Ga_2O_3 , jednak występuje on w ilości 2.08% wag. (Fig. 4, Tabela 3).

T a b e l a 3. Wyniki EDS otrzymane z pomiaru powierzchni warstw Ti_3C_2 modyfikowanego nanotlenkiem galu Ti_3C_2/Ga_2O_3

pierwiastek	seria	C[at%]	C[wag%]	C błąd[wag%]
tytan	K-seria	29.30	56.30	6.86
Fluor	K-seria	17.36	13.23	7.91
tlen	K-seria	14.29	9.17	6.33
węgiel	K-seria	37.07	17.87	9.90
glin	K-seria	1.24	1.35	0.36
gal	K-seria	0.74	2.08	0.65

wszystkich pierwiastków na powierzchni. Ind występuje na powierzchni Ti_3C_2/In_2O_3 w ilości 5.92% wag (Fig. 5, Tabela 4).

T a b e l a 4. Wyniki EDS otrzymane z pomiaru powierzchni warstw Ti_3C_2 modyfikowanego nanotlenkiem indu Ti_3C_2/In_2O_3

pierwiastek	seria	C[at%]	C[wag%]	C błąd[wag%]
tytan	K-seria	37.95	56.30	1.29
Fluor	K-seria	15.11	10.50	1.79
tlen	K-seria	31.52	17.31	2.89
węgiel	K-seria	20.88	8.61	1.43
glin	K-seria	1.70	1.57	0.12
ind	K-seria	23.32	5.92	0.84
magnez	K-seria	0.41	0.34	0.05
krzem	K-seria	0.23	0.22	0,04
chlor	K-seria	0.14	0.17	0.04

Badania termogravimetryczne Ti_3C_2 wskazują na ubytek masy 8,6% do 200°C a całkowity ubytek masy w zakresie od temperatury pokojowej do 1000°C wynosi 26,8%, natomiast dla Ti_3C_2/Al_2O_3 ubytki masy są mniejsze i wynoszą odpowiednio 6,9% i 23,6% wag., co świadczy o trwałym związaniu grup powierzchniowych przez glin i zabezpieczeniu ich przed oderwaniem się od powierzchni węgla tytanu. Tlenek glinu jest nietłoty i dlatego ubytek masy dla Ti_3C_2/Al_2O_3 jest mniejszy w porównaniu z ubytkiem dla Ti_3C_2 . Dla Ti_3C_2/Ga_2O_3 , podobnie jak dla Ti_3C_2/Al_2O_3 , ubytek masy do 200°C jest mniejszy niż dla Ti_3C_2 i wynosi 3,7% a w temperaturze 1000°C osiąga wartość 23,2% prawie taką samą jak Ti_3C_2/Al_2O_3 . Z kolei dla Ti_3C_2/In_2O_3 krzywa termogravimetryczna ma inny przebieg. W zakresie do 1000°C można wyróżnić przynajmniej 4 ubytki masy a całkowity ubytek przy 1000°C wynosi 45,9% wag. Tak duży ubytek masy świadczy o istnieniu na powierzchni Ti_3C_2/In_2O_3 dużej ilości grup organicznych, które nie przereagowały z wilgocią i tlenem z powietrza. Jest to zgodne z obserwacją, że związki alkilowe indu są mniej reaktywne niż związki glinu i galu.

Istota wynalazku objaśniona jest w przykładach wykonania:

P r z y k ł a d 1. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm³ toluenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Al (1 cm³, 0,83 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia toluenu 110°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ toluenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 2. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm³ toluenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Ga (1 cm³, 1,07 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia toluenu 110°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ toluenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 3. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 toluenu dodano w temperaturze pokojowej Me_3Al (1 cm^3 , 0,75 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia toluenu 110°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 toluenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/InI_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 4. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 toluenu dodano w temperaturze pokojowej Me_3Al (1 cm^3 , 0,75 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia toluenu 110°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 toluenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 5. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 toluenu dodano w temperaturze pokojowej Me_3Ga (1 cm^3 , 1,13 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia toluenu 110°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 toluenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 6. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 toluenu dodano w temperaturze pokojowej Me_3In (1 cm^3 , 1,57 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia toluenu 110°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 toluenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/In_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 7. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 heksanu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Al (1 cm^3 , 0,83 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia heksanu 68°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 heksanu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 8. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 heksanu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Ga (1 cm^3 , 1,07 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia heksanu 68°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 heksanu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 9. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 heksanu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Al (1 cm^3 , 0,83 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia heksanu 68°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 heksanu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 10. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 chloroformu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Al (1 cm^3 , 0,83 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia chloroformu 61°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 chloroformu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 11. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 chloroformu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Ga (1 cm^3 , 1,07 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia chloroformu 61°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 chloroformu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 12. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 chloroformu dodano w temperaturze pokojowej Et_3In (1 cm^3 , 1,38 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia chloroformu 61°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 chloroformu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/In_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 13. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 toluenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Al (1 cm^3 , 0,83 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia toluenu 110°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 toluenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 14. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 toluenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Ga (1 cm^3 , 1,07 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia toluenu 110°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 toluenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 15. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 toluenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3In (1 cm^3 , 1,38 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia toluenu 110°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 toluenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/In_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 16. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 eteru dietylowego dodano w temperaturze pokojowej Et_3Al (1 cm^3 , 0,83 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia eteru 36°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 eteru. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 17. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 eteru dietylowego dodano w temperaturze pokojowej Et_3Ga (1 cm^3 , 1,07 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia eteru 36°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 eteru. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 18. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 eteru dietylowego dodano w temperaturze pokojowej Et_3In (1 cm^3 , 1,38 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia eteru 36°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 eteru. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 2–7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/In_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 19. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 tetrahydrofuranu dodano w temperaturze pokojowej $i-Bu_3Al$ (1 cm^3 , 0,79 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia tetrahydrofuranu 66°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 tetrahydrofuranu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 20. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 tetrahydrofuranu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g $i-Bu_3Ga$ i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia tetrahydrofuranu $66^\circ C$ pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 tetrahydrofuranu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze $100^\circ C$ przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 21. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 tetrahydrofuranu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g $i-Bu_3In$ i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia tetrahydrofuranu $66^\circ C$ pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 tetrahydrofuranu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze $100^\circ C$ przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/In_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 22. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 cyklo-heksanu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g $i-Pr_3Al$ i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia cyklo-heksanu $81^\circ C$ pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 cyklo-heksanu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze $100^\circ C$ przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 23. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 cyklo-heksanu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g $i-Pr_3Ga$ i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia cyklo-heksanu $81^\circ C$ pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 cyklo-heksanu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze $100^\circ C$ przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 24. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 cyklo-heksanu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g $i-Pr_3In$ i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia cyklo-heksanu $81^\circ C$ pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 cyklo-heksanu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze $100^\circ C$ przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/In_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 25. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C w 5 cm^3 n-dekanu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g $t-Bu_3Al$ i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze $100^\circ C$ pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 n-dekanu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze $100^\circ C$ przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 26. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 n-dekanu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g $t-Bu_3Ga$ i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze $100^\circ C$ pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 n-dekanu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze $100^\circ C$ przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 27. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 n-dekanu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g $t-Bu_3In$ i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze $100^\circ C$ pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 n-dekanu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze $100^\circ C$ przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/In_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 28. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm³ eteru dibutyłowego dodano w temperaturze pokojowej Et_3Al (1 cm³, 0,83 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia eteru dibutyłowego 140°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ eteru dibutyłowego. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 29. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm³ eteru dibutyłowego dodano w temperaturze pokojowej Et_3Ga (1 cm³, 1,07 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia eteru dibutyłowego 140°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ eteru dibutyłowego. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 30. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm³ eteru dibutyłowego dodano w temperaturze pokojowej Et_3In (1 cm³, 1,38 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia eteru dibutyłowego 140°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ eteru dibutyłowego. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni. Otrzymano Ti_3C_2/In_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 31. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm³ chlorku metylenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Al (1 cm³, 0,83 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia chlorku metylenu 39°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ chlorku metylenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 70°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 32. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm³ chlorku metylenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Ga (1 cm³, 1,07 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia chlorku metylenu 39°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ chlorku metylenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 70°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 33. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm³ chlorku metylenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3In (1 cm³, 1,38 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia chlorku metylenu 39°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ chlorku metylenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 70°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti_3C_2/In_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 34. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2/A w 5 cm³ jodku metylu MeI dodano w temperaturze pokojowej Et_3Al (1 cm³, 0,83 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia jodku metylu MeI 42°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ jodku metylu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 35. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm³ jodku metylu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Ga (1 cm³, 1,07 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia jodku metylu 42°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ jodku metylu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 36. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 jodku metylu dodano w temperaturze pokojowej Et_3In (1 cm^3 , 1,38 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia jodku metylu 42°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 jodku metylu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. Otrzymano Ti_3C_2/In_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 37. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 chlorobenzenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Al (1 cm^3 , 0,83 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia chlorobenzenu 131°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 chlorobenzenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 38. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 chlorobenzenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Ga (1 cm^3 , 1,07 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia chlorobenzenu 131°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 chlorobenzenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 39. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 chlorobenzenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3In (1 cm^3 , 1,38 g) i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia chlorobenzenu 131°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 jodku metylu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. Otrzymano Ti_3C_2/In_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 40. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 toluenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Al (1 cm^3 , 0,83 g) i pozostawiono 24 godziny w temperaturze pokojowej mieszając. Następnie zdekantowano ciecz i usunięto i przemyto osad 5 cm^3 toluenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 70°C w ciągu 0,5 godz. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 41. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 toluenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3Ga (1 cm^3 , 1,07 g) i pozostawiono 24 godziny w temperaturze pokojowej mieszając. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto i przemyto osad 5 cm^3 toluenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 70°C w ciągu 0,5 godz. Otrzymano Ti_3C_2/Ga_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 42. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 toluenu dodano w temperaturze pokojowej Et_3In (1 cm^3 , 1,38 g) i pozostawiono 24 godziny w temperaturze pokojowej mieszając. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto i przemyto osad 5 cm^3 toluenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 70°C w ciągu 0,5 godz. Otrzymano Ti_3C_2/In_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 43. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 chlorobenzenu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g $(C_6H_5)_3Al$ i ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze wrzenia chlorobenzenu 131°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm^3 chlorobenzenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. Otrzymano Ti_3C_2/Al_2O_3 w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 44. Do zawiesiny 0,50 g Ti_3C_2 w 5 cm^3 chlorobenzenu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g $(C_6H_5)_3Ga$ i ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze wrzenia chlorobenzenu 131°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano

ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ chlorobenzenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. Otrzymano Ti₃C₂/Ga₂O₃ w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 45. Do zawiesiny 0,50 g Ti₃C₂ w 5 cm³ chlorobenzenu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g (C₆H₅)₃In i ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze wrzenia chlorobenzenu 131°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ chlorobenzenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. Otrzymano Ti₃C₂/In₂O₃ w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 46. Do zawiesiny 0,50 g Ti₃C₂ w 5 cm³ tetrahydrofuranu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g (C₆H₅CH₂)₃Al i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia tetrahydrofuranu 66°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ tetrahydrofuranu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti₃C₂/Al₂O₃ w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 47. Do zawiesiny 0,50 g Ti₃C₂ w 5 cm³ tetrahydrofuranu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g (C₆H₅CH₂)₃Ga i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia tetrahydrofuranu 66°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ tetrahydrofuranu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti₃C₂/Ga₂O₃ w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 48. Do zawiesiny 0,50 g Ti₃C₂ w 5 cm³ tetrahydrofuranu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g (C₆H₅CH₂)₃In i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia tetrahydrofuranu 66°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ tetrahydrofuranu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti₃C₂/In₂O₃ w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 49. Do zawiesiny 0,50 g Ti₃C₂ w 5 cm³ bromobenzenu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g (C₆H₅CH₂)₃Al i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia bromobenzenu 156°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ bromobenzenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti₃C₂/Al₂O₃ w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 50. Do zawiesiny 0,50 g Ti₃C₂ w 5 cm³ bromobenzenu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g (C₆H₅CH₂)₃Ga i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia bromobenzenu 156°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ bromobenzenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti₃C₂/Ga₂O₃ w postaci czarnego osadu.

P r z y k ł a d 51. Do zawiesiny 0,50 g Ti₃C₂ w 5 cm³ bromobenzenu dodano w temperaturze pokojowej 0,50 g (C₆H₅CH₂)₃In i ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze wrzenia bromobenzenu 156°C pod chłodnicą zwrotną. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej zdekantowano ciecz i usunięto a następnie przemyto osad 5 cm³ bromobenzenu. Operacje wykonywano w atmosferze gazu obojętnego. Osad wysuszono pod próżnią i wystawiono na działanie wilgoci i tlenu z powietrza na okres 7 dni a następnie wygrzewano w piecu w temperaturze 100°C przez 0,5 godziny. Otrzymano Ti₃C₂/In₂O₃ w postaci czarnego osadu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania krystalicznego dwuwymiarowego węgliku tytanu Ti_3C_2 modyfikowanego powierzchniowo tlenkiem metalu grupy 13 układu okresowego wybranym z grupy glin, gal i ind, **znamienny tym**, że w atmosferze azotu lub argonu do ciekłego rozpuszczalnika organicznego wybranego z grupy węglowodorów zawierających od 5 do 18 atomów węgla lub eterów zawierających od 4 do 16 atomów węgla lub halogenowęglowodorów zawierających od 1 do 18 atomów węgla dodaje się węgiel tytanu i związek metaloorganiczny R_3M , gdzie R oznacza podstawnik alkilowy i/lub aromatyczny o ilości atomów węgla od 1 do 15 a M oznacza metal grupy 13 układu okresowego wybrany z grupy glin, gal i ind, przy czym używany związek metaloorganiczny R_3M , gdzie R i M mają podane powyżej znaczenie posiada zdolność reagowania z grupami OH i tworzenia wiązań koordynacyjnych z grupami F i O a stosowany rozpuszczalnik jest odwodniony i odtleniony, następnie węgiel tytanu z roztworem związku metaloorganicznego ogrzewa się w zakresie temperatur od pokojowej do $200^{\circ}C$ w ciągu 0,5–24 godzin i po reakcji rozpuszczalnik usuwa się poprzez dekantację z nad osadu zmodyfikowanego węgliku tytanu i przemywa się rozpuszczalnikiem tym samym, w którym prowadzono reakcję lub innym, z osadu usuwa się resztę rozpuszczalnika w próżni i wystawia się na działanie powietrza lub tlenu a tak otrzymany materiał stosuje się bez dalszej obróbki lub poddaje się obróbce termicznej w suszarce lub piecu, przy czym stosuje się związki w następujących wzajemnych proporcjach wagowych:
krystaliczny dwuwymiarowy węgiel tytanu Ti_3C_2 :związek metaloorganiczny glinu od 1:1 do 1:1,66,
krystaliczny dwuwymiarowy węgiel tytanu Ti_3C_2 :związek metaloorganiczny galu od 1:1 do 1:2,26,
krystaliczny dwuwymiarowy węgiel tytanu Ti_3C_2 :związek metaloorganiczny indu od 1:1 do 1:3,14.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że grupa alkilowa jest grupą metylową lub etylową.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik używa się toluen a ogrzewanie węgliku tytanu ze związkiem metaloorganicznym prowadzi się w temperaturze wrzenia toluenu przez 2 godziny.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie/hydrolizę związku metaloorganicznego przyłączonego do powierzchni węgliku tytanu prowadzi się poprzez wystawienie próbki na działanie powietrza o względnej wilgotności 30–70% i poddaje się obróbce termicznej w temperaturze $100^{\circ}C$ w ciągu 0,5 godz.

Rysunki

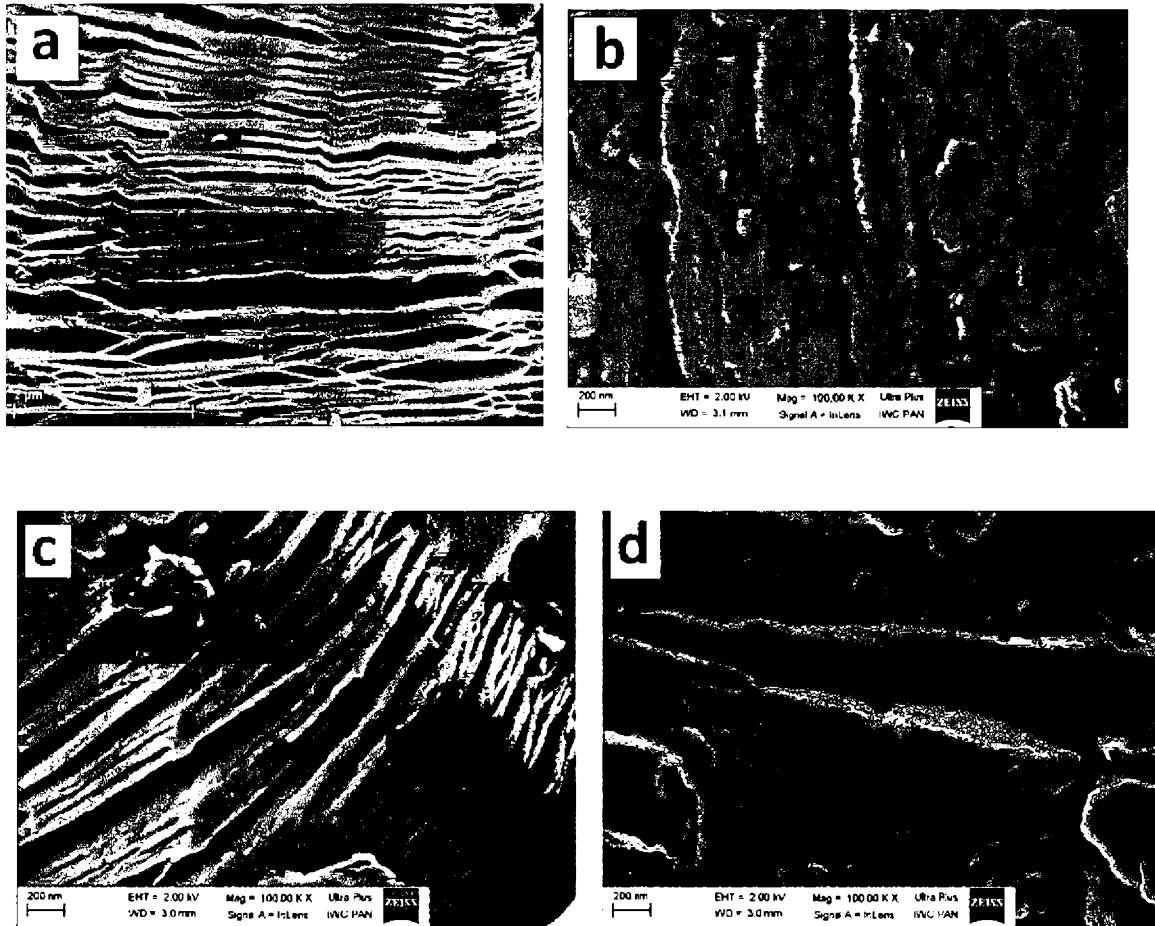


Fig. 1

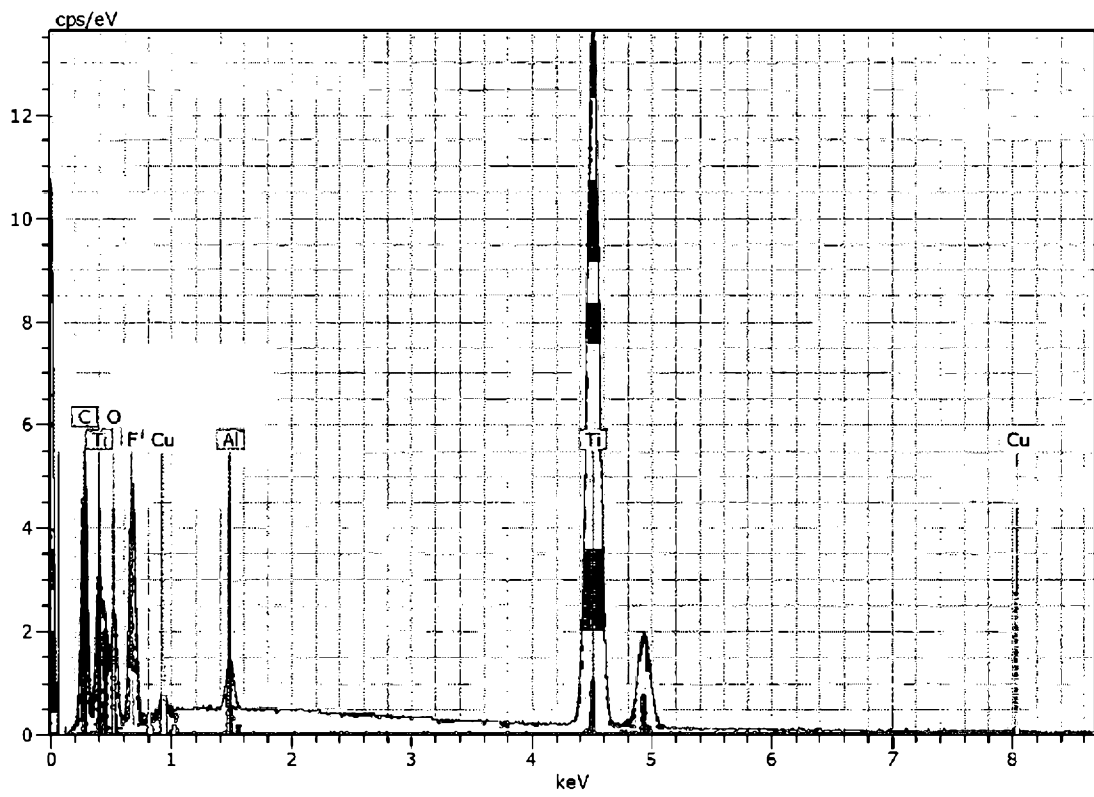


Fig. 2.

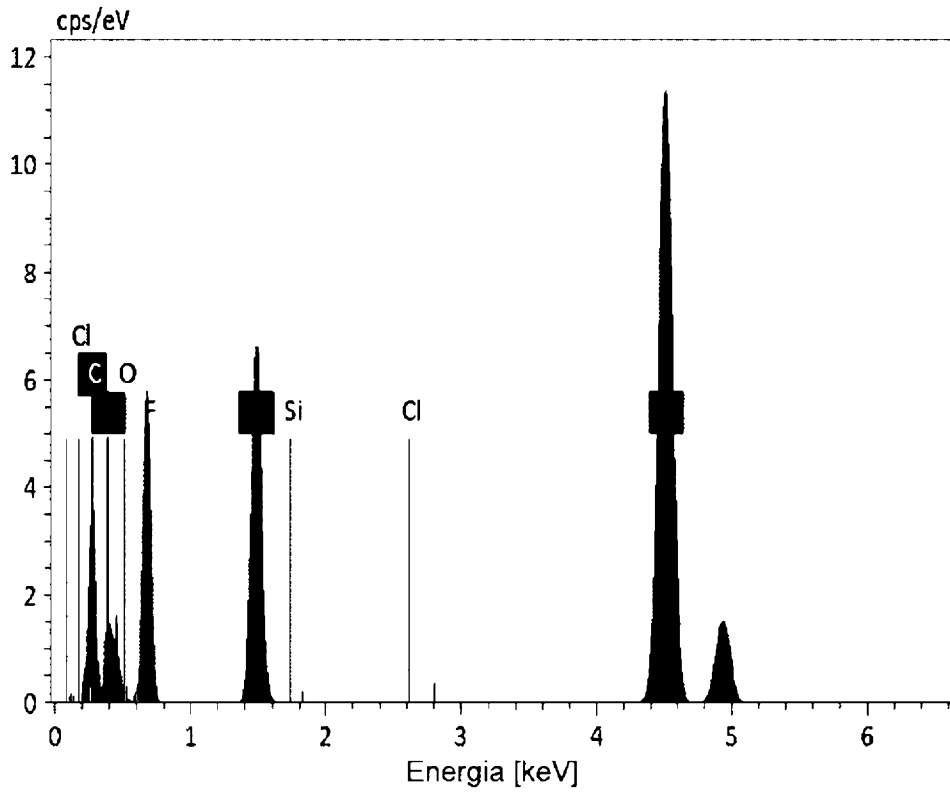


Fig. 3

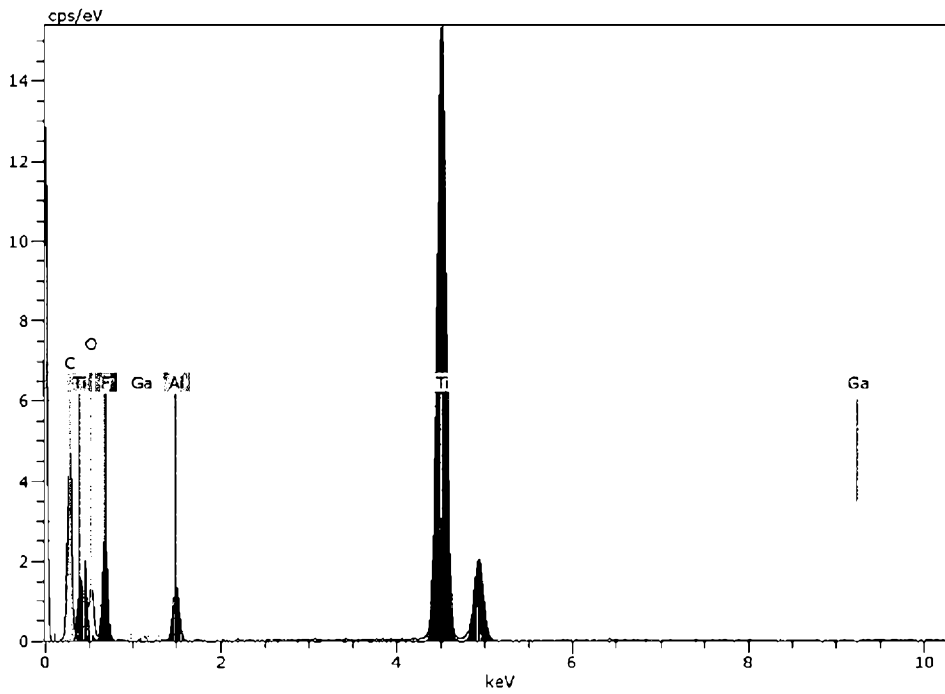


Fig. 4.

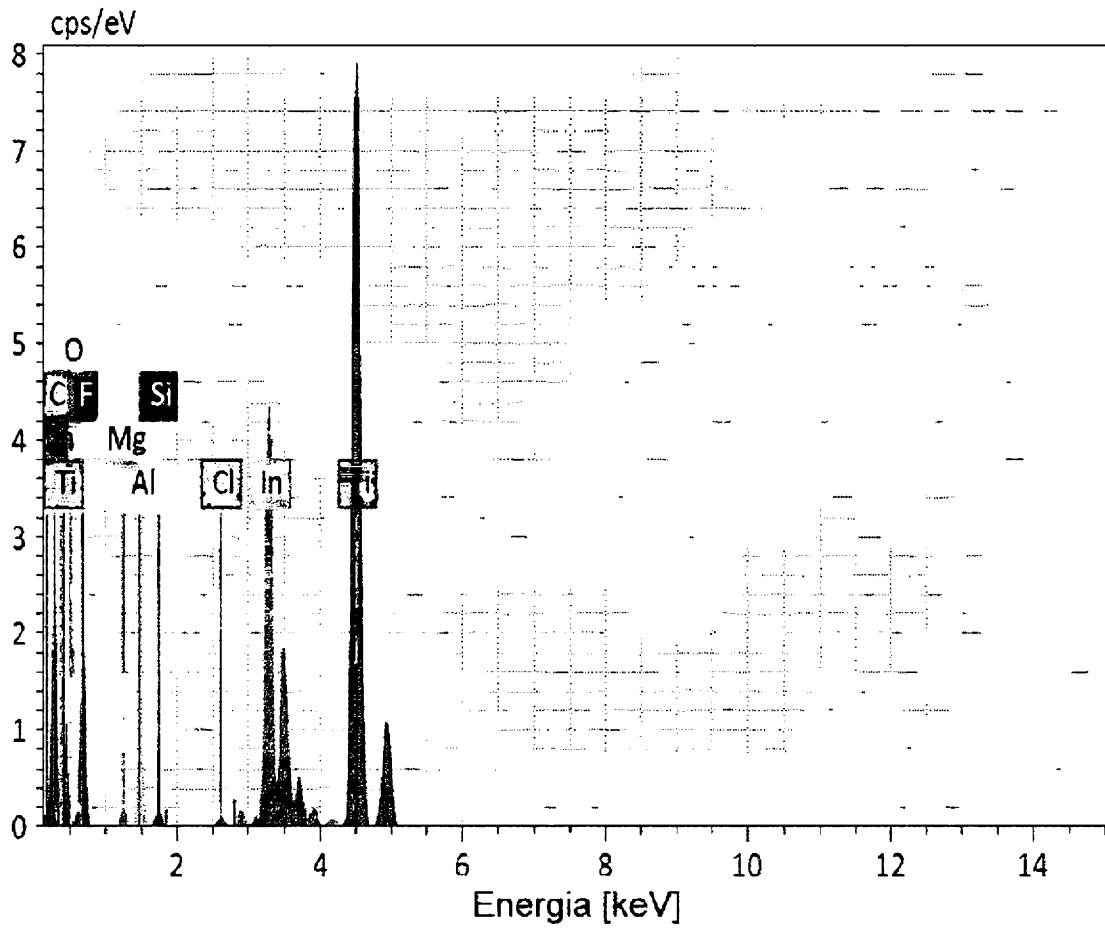


Fig. 5