

Exfolierbarkeit diverser übergangsmetallbasierter MAX-Phasen

Exfoliability of various transition metal-based MAX phases



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor -Ingenieur

(Dr.-Ing.)

Dissertation

von

Minh Hai Tran, M.Sc.

Erstgutachterin: Prof. Dr. Christina S. Birkel

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Barbara Albert

Darmstadt 2021

Tag der Einreichung: 25.05.2021

Tag der mündlichen Prüfung: 12.07.2021

Minh Hai Tran: Exfolierbarkeit diverser Übergangsmetallbasierter MAX-Phasen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2021

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-185071

Tag der mündlichen Prüfung: 12.07.2021

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>





Für meine Familie und mich.

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von April 2017 bis Juli 2020 im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Barbara Albert durch die Betreuung von Frau Prof. Dr. Christina S. Birkel am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Finanziell unterstützt wurde diese Arbeit von der DFG, dem Hessischen Ministerium für Wissenschaft und Kunst im Rahmen des LOEWE Projekts iNAPO, sowie der Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder wurden auf Fachtagungen vorgestellt:

Publikationen

M. H. Tran, T. Schäfer, A. Shahraei, M. Dürschnabel, L. Molina-Luna, U. I. Kramm, C. S. Birkel, ACS Applied Energy Materials **2018**, 1, 3908.

M. H. Tran, R. Brilmayer, L. Liu, H. Zhuang, C. Hess, A. Andrieu-Brunsen, C. S. Birkel, ACS Applied Nano Materials **2020**, 3, 4069.

M. H. Tran, A. M. Malik, M. T. Duerrschnabel, A. Regoutz, P. K. Thakur, T.-L. Lee, D. Perera, L. Molina-Luna, K. Albe, J. Rohrer, C. S. Birkel, Dalton Transactions **2020**, 49, 12215.

Konferenzbeiträge

M. Tran, T. Schäfer, C. S. Birkel, *Adding a new member to the MXene family: $V_4C_3T_x$* ; 14th Ceramics Congress (CIMTEK 2018), 04. – 08. Juni **2018**, Perugia, Italien.

M. Tran, L. Bischoff, J. P. Siebert, A. Zintler, L. Molina-Luna, C. S. Birkel, *Sol-gel assisted synthesis and exfoliation of Cr_2GaC* ; 11th International Workshop on Advanced Materials (IWAM 2019), 24. – 26. Februar **2019**, Ras Al Khaimah, Vereinigte Arabische Emirate.

M. Tran, R. Brilmayer, L. Lui, H. Zhuang, C. Hess, A. Andrieu-Brunsen, C. S. Birkel, *Synthesis of a smart hybrid MXene with switchable conductivity*; MXene at the Frontier of the 2D Materials World Beilstein Nanotechnology Symposium 2019, 15. - 17. Oktober **2019**, Mainz, Deutschland.

Danksagung

Für die Anfertigung dieser Arbeit möchte ich all denjenigen danken, die mich in dieser Zeit mit Rat und Tat unterstützt haben. Im Folgenden möchte ich mich bei einigen Personen besonders bedanken.

An erster Stelle möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Christina S. Birkel und Frau Prof. Dr. Barbara Albert für die Ermöglichung und Durchführung der vorliegenden Dissertationen bedanken.

Außerdem danke ich Frau Dr. Kathrin Hofmann für Hilfestellungen zu den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen.

Des Weiteren danke ich Alexander Zintler, Prof. Dr. Leopoldo Molina-Luna und Dr. Michael T. Dürschnabel für die Unterstützung bei den Analysen am Transmissionselektronenmikroskop und die gute Zusammenarbeit.

Zudem gilt mein Dank Robert Brilmayer, Adnan Khalil und Frau Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen für die erfolgreiche Kooperation und die harmonische Gemeinschaft im gemeinsamen Flur.

Bei dem gesamten Arbeitskreis von Fr. Prof. Albert bedanke ich mich für die tolle Zeit, die anregenden Gespräche und alle außerdienstlichen Aktivitäten. Besonders bei Dr. Christin Hamm, Dr. Andreas Reitz, Dr. Lothar Bischoff, Dr. Anne-Marie Zieschang, Anna Müller, Niels Kubitza und Daniel Haas möchte ich mich bedanken.

All den betreuten Absolventen, Praktikanten und wissenschaftlichen Hilfskräften (Timo Schäfer, Claire Förster, Ezra Koh, Manh Nguyen, Corinna Müller, Franziska Heck, Leonhard Iser, Niels Kubitza, Thomas Stipp) danke ich für die tatkräftige Unterstützung und ihren Beitrag zum Gelingen dieser Dissertation.

Abschließend möchte ich einen großen Dank an meine Familie und Freunde aussprechen, die mich während des gesamten Studiums immer unterstützt haben und einen maßgeblichen Einfluss hatten, dass ich es bis hierhergeschafft habe. Vor allem möchte ich mich noch bei Anna Müller und David Thomas bedanken, die mir stets zur Seite gestanden und in schweren Zeiten den Rücken gestärkt haben.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iv
Inhaltsverzeichnis	v
1.....Einleitung	1
2.....Allgemeiner Teil	3
2.1.Theoretische Grundlagen	3
2.1.1. MAX-Phasen	3
2.1.2. MXene	5
2.2.Präparative Methoden	10
2.2.1. Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre	10
2.2.2. Synthese im Mikrowellenlaborofen	10
2.2.3. Sol-Gel Synthese	13
2.2.4. Arbeiten mit Flusssäure	14
2.3.Charakterisierungsmethoden	14
2.3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	14
2.3.2. Rasterelektronenmikroskopie	16
2.3.3. Transmissionselektronenmikroskopie	18
2.3.4. Energiedispersive Röntgenspektroskopie	19
2.3.5. Röntgenphotoelektronenspektroskopie	20
2.3.6. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie	21
2.3.7. Thermoanalyse	23
2.3.8. Elektrochemische Untersuchung	24
3.....Spezieller Teil	25
3.1.Titanbasierte MAX-Phasen und MXene	25
3.1.1. Stand der Literatur	25
3.1.2. Substitution einer Ti_2AlC MAX-Phase	26
3.1.2.1. Synthese von $Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$	26
3.1.2.2. Charakterisierung und Diskussion der $Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$ MAX-Phase	27
3.1.2.3. Exfolierung von $Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$	32
3.1.2.4. Charakterisierung und Diskussion der exfolierten $Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$	32
3.1.2.5. Zusammenfassung der Substitution von Ti_2AlC mit Sn	37
3.1.2.6. Synthese von $(Ti_{1-y}Cr_y)_2AlC$	38
3.1.2.7. Charakterisierung und Diskussion der $Ti_{2-y}Cr_yAlC$ MAX-Phase	39
3.1.2.8. Exfolierung von $(Ti_{1-y}Cr_y)_3AlC_2$	44
3.1.2.9. Charakterisierung und Diskussion des $Ti_{2-y}Cr_yCT_x$ MXens	45
3.1.2.10. Zusammenfassung der Substitution von Ti mit Cr in Ti_2AlC	50
3.1.3. MXen-Hybrid Materialien	51
3.1.3.1. Genehmigung	51
3.1.3.2. Stand der Literatur zu MXen-Hybrid-Materialien	51
3.1.3.3. Synthese eines Ti_2CT_x -Hybrid-Materials	53

3.1.3.4.	Charakterisierung des Ti_2CT_x -Hybrid-Materials	56
3.1.3.5.	Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des Ti_2CT_x -Hybrid-Materials	61
3.1.3.6.	Zusammenfassung Ti_2CT_x -PDMAEMA MXen-Hybridmaterial	66
3.1.4.	Zusammenfassung von titanbasierten MAX-Phasen und MXenen	67
3.2.	Vanadiumbasierte MAX-Phasen und MXene	68
3.2.1.	Genehmigung	68
3.2.2.	Stand der Literatur zu vanadiumhaltigen MAX-Phasen und MXenen	68
3.2.3.	Exfolierung von V_4AlC_3	69
3.2.4.	Charakterisierung von $V_4C_3T_x$	70
3.2.5.	Elektrokatalytische Aktivität von $V_4C_3T_x$	75
3.2.6.	Zusammenfassung der Synthese von V_4AlC_3 und $V_4C_3T_x$	77
3.3.	Chrombasierte MAX-Phasen und MXene	79
3.3.1.	Genehmigung	79
3.3.2.	Stand der Literatur zu chromhaltigen MAX-Phasen und MXenen	79
3.3.3.	Synthese und Exfolierung von Cr_2AlC	80
3.3.3.1.	Charakterisierung von Cr_2AlC und der mit Flusssäure behandelten Probe	81
3.3.4.	Synthese von Cr_2GaC über verschiedene Methoden	84
3.3.4.1.	Festkörpersynthese von Cr_2GaC	84
3.3.4.2.	Sol-Gel-Synthese von Cr_2GaC	85
3.3.4.3.	Charakterisierung von Cr_2GaC und Vergleich der Synthesemethoden	86
3.3.5.	Behandlung der Cr_2GaC MAX-Phase mit verschiedenen Exfolierungsmittel	90
3.3.5.1.	Behandlung von Cr_2GaC mit Flusssäure	91
3.3.5.2.	Behandlung von Cr_2GaC mit Natriumhydroxid	98
3.3.5.3.	Behandlung von Cr_2GaC mit Salzsäure	102
3.3.5.4.	Behandlung von Cr_2GaC mit EDTA	104
3.3.6.	Zusammenfassung von chrombasierten MAX-Phasen und MXenen	107
4.....	Zusammenfassung und Ausblick	109
5.....	Literaturverzeichnis	1
	Erklärung gemäß §8(1) Promotionsordnung	I
	Erklärung gemäß §9 Promotionsordnung	II

1. Einleitung

Seit der Entdeckung von zweidimensionalen-Materialien (2D-Materialien) wurde umfangreiche Forschung über die Synthese, Entwicklung und Anwendungen dieser neuen Materialklasse durchgeführt.^[1-4] Ein Vertreter der 2D-Materialien, Graphen, wurde 2004 von K. Novoselov erstmals isoliert. Hierfür erhielt er zusammen mit A. Geim den Nobelpreis für Physik.^[5] Aufgrund der einzigartigen Merkmale von 2D-Materialien gegenüber Volumenmaterialien hinsichtlich ihrer elektronischen, optischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften, wuchs das allgemeine Interesse an diesem Forschungsgebiet rasch an. Die Klasse der 2D-Materialien wird auf Grund ihrer außergewöhnlichen Kombination von Eigenschaften häufig als Schlüsselmaterial für die Energiewende beschrieben.^[4, 6] Ein Problem dieser Materialklasse ist jedoch die geringe quantitative Ausbeute und die schwierige Skalierbarkeit der Synthese, die für eine Anwendung im industriellen Maßstab noch weiterer Forschung bedarf. Im Zuge der zahlreichen Untersuchungen konnte zudem eine Vielzahl an neuen 2D-Materialien mit verschiedenen Zusammensetzungen und strukturellen Unterschieden synthetisiert werden. Dazu gehören Modifizierungen von Graphen, elementare Allotrope (Borophen, Germanen, Silicen, Phosphoren), 2D-Verbindungen (h-Bornitrid, Borocarbonitride), Übergangsmetall-dichalcogenide (TMDC), metallorganische Gerüstverbindungen (MOF), geschichtete Doppelhydroxide (LDH), 2D-Übergangsmetalloxide (TMO) sowie Übergangsmetallcarbide und -nitride (MXene).^[2-4, 6-7] Innerhalb der 2D-Materialien gehören MXene zu einer außergewöhnlich vielseitigen Klasse hinsichtlich ihrer Auswahl an möglichen Übergangsmetallen. Durch die Variation der MXen Komposition sind rund 30 stöchiometrische MXen Verbindungen und eine Vielzahl weiterer theoretischer MXene vorhergesagt sowie unzählige feste Lösungen bekannt.^[8-9] MXene zeichnen sich durch ihre überdurchschnittliche thermische^[10] und mechanische^[11] Stabilität und ihre hohe elektrischen Leitfähigkeit^[12-13] und elektrochemische Kapazität^[14] aus. Dazu besitzen MXene einstellbare plasmonische Eigenschaften^[15] und weisen als dünne Schichten sowohl optische Transparenz^[16] als auch Elektrochromie^[17] auf. Zudem bilden MXene in polaren Lösungsmitteln wie Wasser und Alkoholen stabile kolloidale Suspensionen.^[18] Die außergewöhnlichen Eigenschaften der MXene und die leichte Verarbeitbarkeit dieser Materialien führen dazu, dass MXene vielversprechende Materialien für die Anwendung in der Energiespeicherung, Elektrotechnik, Katalyse, Biomedizin und Umweltschutz sind.^[19-24]

In dieser Arbeit wurde das Exfolierungsverhalten verschiedener MAX-Phasen, welche als Vorstufe für die „Top-Down“-Synthese von MXenen eingesetzt werden, untersucht. Hierfür wurden in der literaturbekannten Ti_2AlC MAX-Phase verschiedene Elemente substituiert und anschließend zum MXen umgesetzt. Zusätzlich wurde die Herstellung eines MXen-Polymer-Hybrid-Materials untersucht. Dazu wurde das Ti_2CT_x -MXen synthetisiert und über zwei weitere Arbeitsschritte ein thermoresponsives Polymer auf der Oberfläche des MXens polymerisiert. Des Weiteren wurde eine Vanadiumbasierte 413-MAX-Phase exfoliert sowie ein neues MXen hergestellt und elektrokatalytische Eigenschaften dieser

Phase untersucht. Die Exfolierung von chromhaltigen MAX-Phasen ist bisher wenig untersucht, obwohl zahlreiche theoretische Berechnungen gezeigt haben, dass sie interessante Eigenschaften aufweisen.^[25-27] Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit diverse chrombasierte MAX-Phasen synthetisiert und mit verschiedenen Exfolierungsmitteln behandelt. Ziel dabei war es ein chromhaltiges MXen zu erhalten und eine vollständige Charakterisierung durchzuführen. Alle synthetisierten Materialien wurde mittels diffraktometrischen, mikroskopischen und spektroskopischen Analysemethoden untersucht.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Theoretische Grundlagen

2.1.1. MAX-Phasen

Die ersten MAX-Phasen wurden bereits 1960 durch Nowotny *et al.* erstmals synthetisiert und als H-Phasen beschrieben.^[28] Nowotny *et al.* untersuchte damals über 100 neue Carbide und Nitride. Die H-Phasen blieben unbeachtet bis 1996 die Arbeitsgruppe von Barsoum *et al.* eine nahezu phasenreine Synthese von Ti_3SiC_2 gelang.^[29] Die Verbindung zeigte eine interessante Kombination aus metallischen und keramischen Eigenschaften. Unter anderem konnte eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, Zerspanbarkeit, sowie thermische Schock- und Oxidationsresistenz festgestellt werden.^[29] Weitere Forschungsarbeiten an dieser Verbindungsklasse zeigten, dass auch beim Austausch der Elemente die Kristallstruktur erhalten blieb. Daraus folgte eine Phasenbeschreibung durch Barsoum als $\text{M}_{1+n}\text{AX}_n$ ($n = 1, 2$ oder 3), wobei ursprünglich M als ein frühes Übergangsmetall, A als ein Hauptgruppenelement und X entweder als Kohlenstoff oder Stickstoff definiert wurde.

Die $\text{M}_{1+n}\text{AX}_n$ -Phasen kristallisieren in einer hexagonalen Kristallstruktur in der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Dabei bilden die M -Atome kantenverknüpfte Oktaeder aus, in denen die X -Atome in den Oktaederlücken vorliegen. Die A -Atome liegen als kantenverknüpfte M_6A trigonale Prismen zwischen den MX -Schichten vor. Die verschiedenen MAX-Phasen werden allgemein als 211-, 312- und 413-Phasen bezeichnet und unterscheiden sich in der Anzahl an M -Schichten zwischen den A -Schichten. Bei der 211-Phase sind jeweils zwei M_6X -Schichten zwischen den A -Schichten angeordnet. Dementsprechend sind bei der 312-Phase drei M_6X -Schichten und bei der 413-Phase vier M_6X -Schichten vorhanden. Eine Darstellung der Elementarzelle und der zuvor beschriebenen Zusammenhänge ist in Abbildung 1 dargestellt.

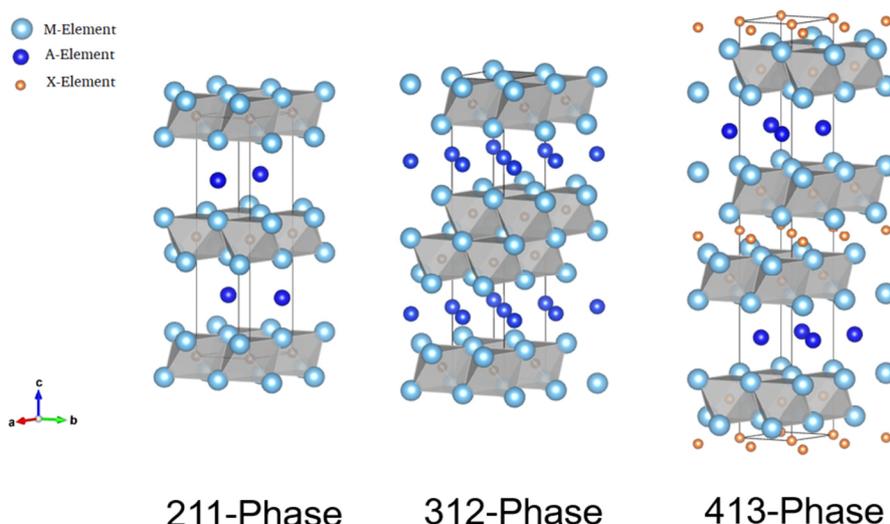


Abbildung 1: Darstellung der Kristallstruktur von verschiedenen $\text{M}_{1+n}\text{AX}_n$ -Phasen mit $n = 1, 2, 3$.

Höhere MAX-Phasen ($n > 3$) existieren, wurden aber bisher nur als Nebenphase in der Synthese von 211- und 312-MAX-Phase erhalten.^[30-31] Zheng *et al.* konnte 2010 erstmals eine 514-MAX-Phase ($(\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_5\text{AlC}_4$) als Hauptphase synthetisieren. Jedoch waren im synthetisierten Pulver Verunreinigungen der 211- und 413-MAX-Phase vorhanden.^[32] In aktuellen Forschungsarbeiten konnte an der Drexel Universität von Deysher *et al.* die Synthese einer 514-MAX-Phase (Mo_4VAlC_4) ohne Verunreinigung durch andere MAX-Phasen durchgeführt werden.^[33] Das Pulverdiffraktogramm zeigte minimale Verunreinigungen in Form von binären Carbiden (Mo_2C , Al_4C_3 und VC) und Oxiden (Al_2O_3).

Die Materialklasse der MAX-Phasen umfasst nach dem Stand eines Übersichtsartikels von Sokol *et al.* im Jahr 2019 ungefähr ~ 155 verschiedenen MAX-Phasen.^[34] Darin enthalten sind 14 Übergangsmetallelemente und 16 Hauptgruppenelemente, welche in die Struktur der MAX-Phasen eingebaut werden konnten. Jüngere Untersuchungen zeigten, dass neben den klassischen MAX-Phasen, welche über die Hälfte (~ 83) aller MAX-Phasen ausmachen, auch quaternäre Mischphasen als MAX-Phasen synthetisiert werden können. Die Verteilung der Elemente war zunächst als statistisch beschrieben. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass einige Elementkombinationen zu einer gewissen Ordnung im Kristallgitter führen. Diese MAX-Phasen wurden als *o*-MAX-Phasen (*out-of-plane ordered* MAX phases) bezeichnet.^[35] Die Ordnung in *o*-MAX-Phasen kann als eine „Sandwich“-Struktur beschrieben werden. Wenn bei einer allgemeinen Summenformel für *o*-MAX-Phasen von $(\text{M}'\text{M}'')_{1+n}\text{AlC}_n$ ($n = 2, 3$) ausgegangen wird, liegen eine bzw. zwei M'-Schicht(en) zwischen M''-Schichten. Die Art der Schichtung bildet einen MX-Block und wiederholt sich durchgehend. Die 211-MAX-Phase kann aufgrund der Wyckoff-Position ausschließlich die 4f Wyckoff-Position besetzen und kann keine *o*-MAX-Phasen ausbilden. Eine schematische Darstellung einer *o*-MAX-Phase am Beispiel von $\text{Mo}_2\text{ScAlC}_2$ ist in Abbildung 2 gezeigt.

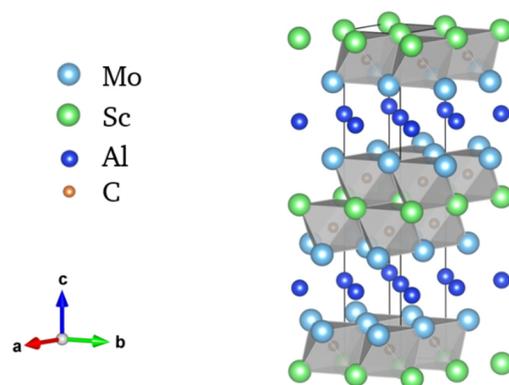


Abbildung 2: Darstellung der Kristallstruktur einer *o*-MAX-Phase am Beispiel von $\text{Mo}_2\text{ScAlC}_2$.

Auch bei 211-MAX-Phasen kann es bei quaternären Systemen zu einer Ausordnung in der Kristallstruktur kommen. Das Verhältnis der Übergangsmetalle beträgt dabei immer 2:1 und kann somit als

$(M'_{2/3}M''_{1/3})_2AX$ zusammengefasst werden. Anders als bei den *o*-MAX-Phasen sind die Übergangsmetalle in einer *MX*-Monolage an bestimmten Positionen angeordnet. Die M' -Atome arrangieren sich in einer hexagonalen Form um ein M'' -Atom als Mittelpunkt. Das Hauptgruppenelement *A* liegt in einer Art Kagome-Gitter vor. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3 gezeigt. Um diese MAX-Phasen zu kategorisieren, wurden sie als *i*-MAX-Phasen (*in-plane ordered* MAX phases) bezeichnet. Hierbei ist nicht die spezielle Anordnung der Übergangsmetalle außergewöhnlich, sondern auch die Symmetrie der *i*-MAX-Phasen. Sie kristallisieren nicht in der typischen hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$, sondern im monoklinen ($C2/c$) oder orthorhombischen ($Cmcm$) Kristallsystem.

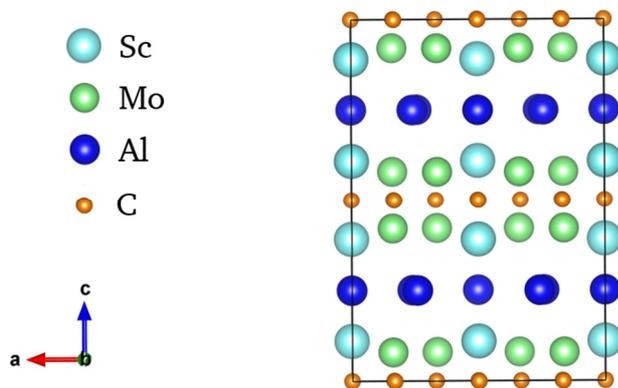
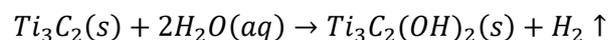
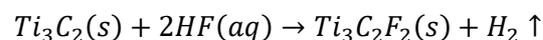
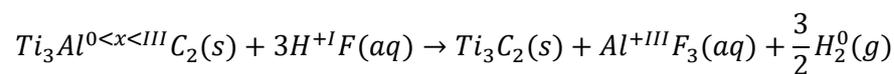


Abbildung 3: Darstellung der Kristallstruktur einer *i*-MAX-Phase am Beispiel von $(Mo_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$.^[36]

2.1.2. MXene

Übergangsmetallcarbide und -nitride sind für ihre hohe mechanische und chemische Stabilität bekannt und werden vor allem als Hartstoffe eingesetzt.^[37-38] Die Entdeckung ihrer möglichen katalytischen Aktivität erschloss weitere Anwendungsgebiete.^[39-41] Seit der Entdeckung des ersten MXens ($Ti_3C_2T_x$)^[42] im Jahr 2011 wurden basierend darauf viele weitere Verbindungen im gleichen Kristallsystem synthetisiert und führten zu einer rasch anwachsenden Gruppe an zweidimensionalen Materialien.^[43-44] Die allgemeine Summenformel der MXene kann als $M_{n+1}X_nT_x$ beschrieben werden. Als *M* werden die Übergangsmetalle gekennzeichnet, während *X* für Kohlenstoff oder Stickstoff steht. Mit *n* wird die Schichtanzahl der MXene beschrieben, die zwischen 1 – 3 variieren kann. Auf diese Weise kann entweder M_2XT_x , $M_3X_2T_x$ oder $M_4X_3T_x$ erhalten werden. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, konnte aus neusten Forschungsarbeiten durch die Synthese einer M_5AX_4 -Phase das erste MXen mit *n* = 5 ($M_5X_4T_x$, als $Mo_4VC_4T_x$) hergestellt werden.^[33] Durch die Synthesebedingungen von MXenen werden verschiedene Oberflächengruppen (meistens -OH, -O, -F) erzeugt und als T_x zusammengefasst. Die terminalen Gruppen sind stark von den Herstellungsparameter abhängig und können die erhaltenen Eigenschaften erheblich beeinflussen.^[45-47] Die meisten literaturbekanntesten MXene (96 %) werden durch das selektive

Herauslösen von Aluminium aus MAX-Phasen synthetisiert.^[9, 12] Das selektive Herauslösen wird als Exfolierung bezeichnet. Als Exfolierungsmittel wird hauptsächlich Flusssäure eingesetzt, wobei besondere Schutzmaßnahmen erforderlich sind.^[12, 44, 48] Dabei kann Flusssäure direkt eingesetzt oder mit fluoridischen Salzen *in situ* gebildet werden. Der Einsatz solcher Salze kann das Gefährdungspotential reduzieren. Auf diese Weise konnte durch die Hydrolyse von Natriumhydrogendifluorid, Kaliumhydrogendifluorid oder Ammoniumhydrogendifluorid bereits erfolgreich Ti_3AlC_2 zu $Ti_3C_2T_x$ exfoliert werden.^[49-50] Weiterhin ist die Verwendung einer Lithiumfluorid/Salzsäure Lösung für die Exfolierung möglich.^[51] Selten eingesetzte Methoden sind die Verwendung von Salzschnmelzen^[52] und die hydrothermale Behandlung.^[53] Bei allen genannten Verfahren wird hauptsächlich Aluminium aus MAX-Phasen entfernt, da es im Vergleich zu Silicium, Germanium oder Gallium (siehe Kapitel 2.1.1) das niedrigste Redoxpotential besitzt und leichter entfernt werden kann.^[9, 54] Die folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht die Redoxreaktion für die Flusssäure Exfolierung von Ti_3AlC_2 mit anschließender Oberflächenfunktionalisierung. Die Oxidationszahl von Aluminium wird mit $0 < x < III$ angegeben, da durch die unterschiedlichen Bindungen in der MAX-Phase keine eindeutige Aussage getroffen werden kann.



Alhabe et al. gelang durch die Mischung von Flusssäure mit einem Oxidationsmittel die Exfolierung von Silicium aus einer Ti_3SiC_2 MAX-Phase.^[55] Zusätzlich zeigte Halim et al. bei der Synthese eines Mo_2CT_x MXenes aus Mo_2Ga_2C , dass auch Gallium mittels Flusssäure herausgelöst werden kann.^[56] Eine noch weniger erforschte Methode ist die „Bottom-Up“-Methode mit der dünne Schichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung, gepulster Laserablation oder über die Salz-Templat Methode abgeschieden werden.^[9, 57] Mit diesen Methoden lassen sich MXene ohne Oberflächenfunktionalisierungen herstellen. Ein Nachteil dieser Methoden ist die geringe Menge, welche synthetisiert werden kann. Zudem konnte bislang lediglich Mo_2C als zweidimensionale Schicht abgeschieden werden, welche je nach Methode eine hexagonal dicht gepackte oder orthorhombische Kristallstruktur aufwies.^[57-58] Aus dem Grund ist die „Top-Down“-Methode die gängigste Methode, um MXene herzustellen, wobei hauptsächlich MAX-Phasen als Vorstufen eingesetzt werden. Darüber hinaus konnten bereits andere schichtartige ternäre Carbide, welche keine MAX-Phasen-Struktur aufweisen, erfolgreich zum jeweiligen MXen umgesetzt werden. Dadurch konnte beispielsweise Mo_2CT_x ^[56, 59] aus Mo_2Ga_2C , $Zr_3C_2T_x$ ^[60] aus $Zr_3Al_3C_5$ und $Hf_3C_2T_x$ ^[61] aus $Hf_3(Al,Si)_4C_6$ synthetisiert werden. In Abhängigkeit der Synthesebedingung (Exfolierungskomponenten, Konzentration, Temperatur, Waschprozess) ist die

Oberfläche der MXene mit unterschiedlichen Verhältnissen an OH, O und F belegt. Durch eine höhere Konzentration an HF werden höhere Anteile an Fluor auf der Oberfläche erzeugt.^[62] Im Weiteren führen aggressive Exfolierungsmittel zu Defekten in der Struktur.^[63] Außerdem konnte beobachtet werden, dass die Auswahl des Übergangsmetalls zusätzlich einen Einfluss auf die erzeugten Oberflächengruppen besitzt. Im Vergleich zu Ti_2CT_x besitzt Mo_2CT_x einen geringeren Anteil an Fluor-Gruppen, obwohl die Exfolierung für Mo_2CT_x höhere HF-Konzentrationen benötigt.^[56] Nach der Exfolierung von MAX-Phasen verändert sich die gepackte Schichtstruktur in die typische ziehharmonikaartige Schichtstruktur von MXenen, welche bereits in Lithium-Ionen-Batterien und in Adsorptionsanwendungen getestet werden. Durch einen zusätzlichen Prozessschritt, die Delaminierung, können zweidimensionale MXen-Schichten (*single flakes*) erhalten werden. Im Prozess der Delaminierung ist ein Interkalationsschritt enthalten. Bei der Interkalation werden Metallkationen wie beispielsweise Li^+ , Na^+ und Ca^{2+} oder organische Moleküle wie DMSO, Hydrazin und TMAOH verwendet, um die Schichten zu separieren.^[14, 64] Anschließend können die getrennten Schichten durch Schütteln oder Behandlung mittels Ultraschall zu einzelne Schichten delaminiert werden. Eine schematische Darstellung der Exfolierung und anschließenden Delaminierung mit Interkalationsschritt ist in Abbildung 4 abgebildet.

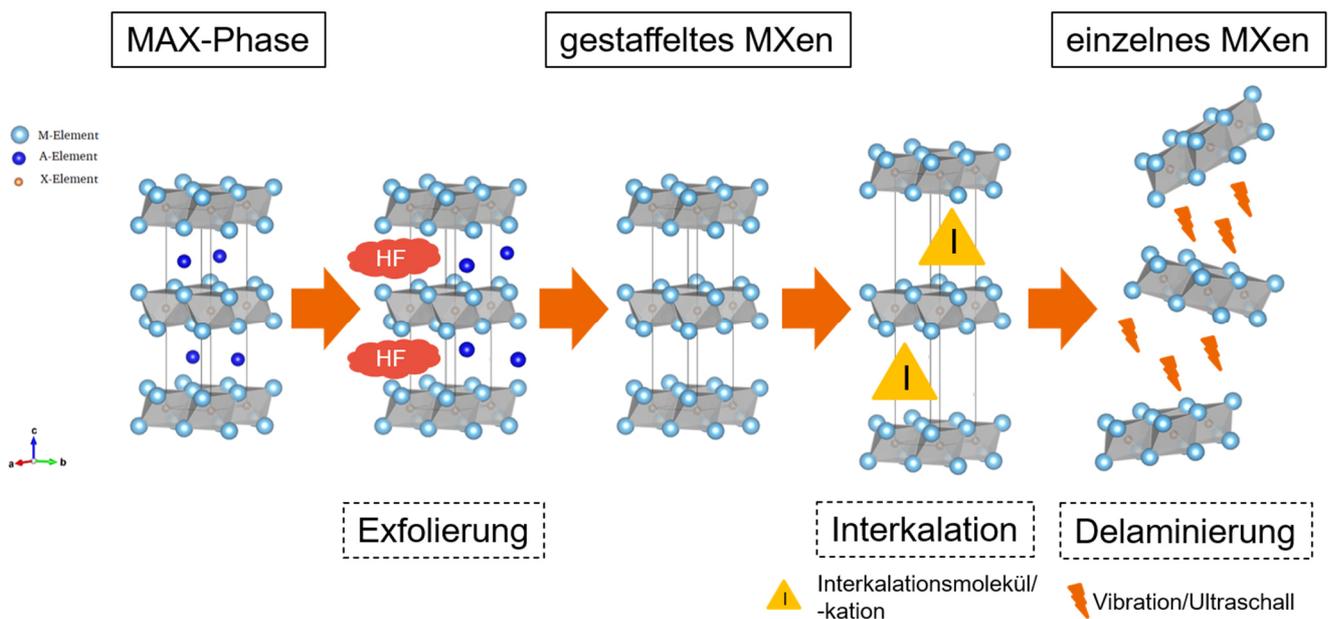


Abbildung 4: Einzelne Schritte bei der „Top-Down“-Synthese eines MXens ausgehend von einer MAX-Phase. Zusätzlich sind die Schritte der Interkalation und Delaminierung gezeigt, um einzelne 2D-Schichten des MXens zu erhalten.

Die Verbindung von Übergangsmetallcarbiden in einer 2D Struktur führt zu einer einzigartigen Kombination der Eigenschaften und einem breiten Anwendungsspektrum. MXene besitzen eine gute mechanische Festigkeit,^[65-66] interessante Oberflächenchemie^[45, 47, 67] und sind überwiegend metallische Leiter.^[12, 68-69] An einer einzelnen Schicht von $Ti_3C_2T_x$ wurde mittels Rasterkraftmikroskop (atomic force microscopy) ein Elastizitätskoeffizient von $326 \pm 29 \text{ N m}^{-1}$ bestimmt, welcher $330 \pm 30 \text{ GPa}$ entspricht.^[70] Im Vergleich zu anderen 2D Materialien ist $Ti_3C_2T_x$ nach Graphen und hexagonalem

Bornitrid das dritthärteste 2D-Material.^[70] In Abhängigkeit der Oberflächenfunktionalisierung zeigen theoretische Rechnungen, dass einige MXene auch halbleitende Eigenschaften aufweisen können.^[71-72] Bei der theoretischen Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von MXenen wurde von Khazaei *et al.* herausgefunden, dass MXene aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungen im entarteten Zustand eine Bandlücke in die Mischstruktur aus $M'_{2}M''C_{2}O_{2}$ ($M' = Mo, W$; $M'' = Ti, Zr, Hf$) induziert werden kann und sie dadurch Eigenschaften eines topologischen Isolators aufweisen.^[73] Für einige, vor allem chrom- und manganhaltige MXene, wie beispielsweise $Cr_{2}CO_{x}F_{2-x}$ und $Ti_{2}Mn_{2}C_{2}T_{x}$, wurde theoretisch vorhergesagt, dass sie ferromagnetischen Eigenschaften aufweisen können.^[48, 72, 74-75] Zudem sind MXene nach der Exfolierung hydrophil^[48] und lassen sich in Wasser sowie in vielen polaren Lösungsmitteln (Ethanol, DMSO, DMF) dispergieren.^[18] Aufgrund des stark negativen Zeta-Potentials bilden MXene stabile kolloidalen Lösungen und können zu Tinten verarbeitet werden, welche für die Herstellung von dünnen Filmen über Filtration,^[76] Drucken,^[77] Sprüh-,^[78] Dreh-,^[79] und Tauchbeschichtung^[80] verwendet werden können.^[9, 12] Zudem ist eine Kombinationen von MXenen mit Polymeren möglich. Die dadurch erzeugten Hybrid- und Komposit-Materialien zeigen verbesserte Eigenschaften und ermöglichen neue Anwendungsgebiete. Dieses Themengebiet wird in einem späteren Kapitel (3.1.2.8) nochmal ausführlicher beschrieben. Die Kombination aus den beschriebenen Eigenschaften und der Verarbeitbarkeit von MXenen macht die Stoffklasse zu vielseitig einsetzbaren Materialien. Im Zuge dessen wurden seit der Entdeckung dieser Materialklasse zahlreiche Forschungsarbeiten durchgeführt und enorme Fortschritte zur Synthese, Charakterisierung und Anwendung erzielt.^[8-9, 22] Die Anwendungsmöglichkeit von MXenen umfasst eine außerordentliche Breite an Themengebiete, welche zusammengefasst in Abbildung 5 dargestellt sind.^[8-9, 19, 22-23, 81]

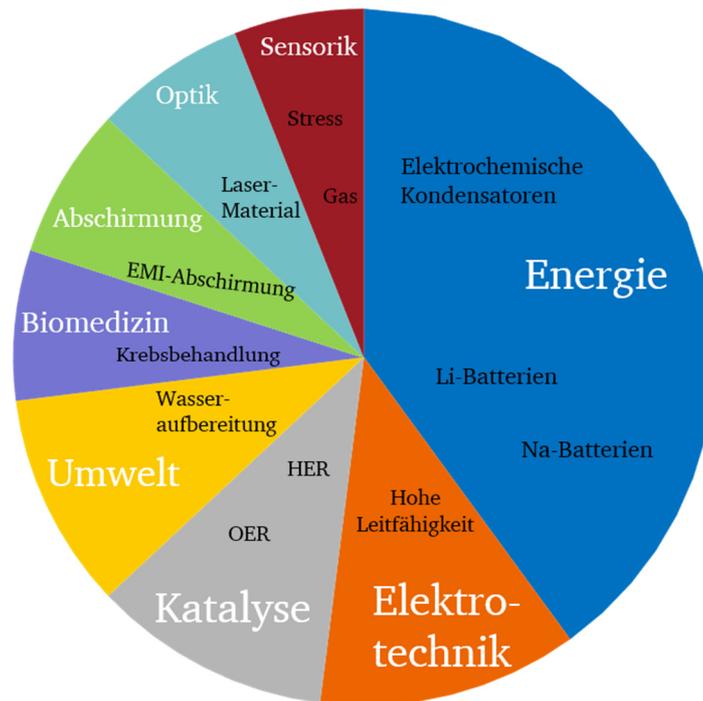


Abbildung 5: Forschungsgebiete und mögliche Anwendungen von MXenen.

Insbesondere wurde der Bereich der Energiespeicherung in Batterien oder elektrochemischen Kondensatoren intensiv untersucht.^[19, 40, 48, 82] Rund 50 % aller Veröffentlichungen über MXene behandeln energierelevante Themen.^[8-9] Dies liegt vor allem an der hohen elektrischen Leitfähigkeit, der terminalen Gruppen auf der Oberfläche und der Möglichkeit zwischen den Schichten Metallkationen einzulagern (Interkalation). Die hohe elektrische Leitfähigkeit und die Interkalation von Kationen ermöglichen den schnellen Transport von Elektronen durch das Material. Zudem wird durch die terminale Oberflächenfunktionalisierung mit Sauerstoff eine Übergangsmetalloxidartige Oberfläche erzeugt, welche redoxaktiv ist.

All dies zeigt, dass MXene aufgrund ihrer einzigartigen Kombination von Eigenschaften ein enormes Potential besitzen. Die Zahl der jährlichen Veröffentlichungen über MXene steigt exponentiell (siehe Abbildung 6). Laut den Angaben von B. Anasori und Y. Gogotsi sind ca. 70 % der etwa 1000 Veröffentlichungen über $Ti_3C_2T_x$, das erste MXen, erschienen. Über 70 stöchiometrische MXen-Zusammensetzungen sind bekannt, jedoch konnten erst ~ 30 MXene experimentell synthetisiert werden.^[8-9] All dies zeigt, dass das Forschungsgebiet bei Weitem noch nicht ausgeschöpft ist.

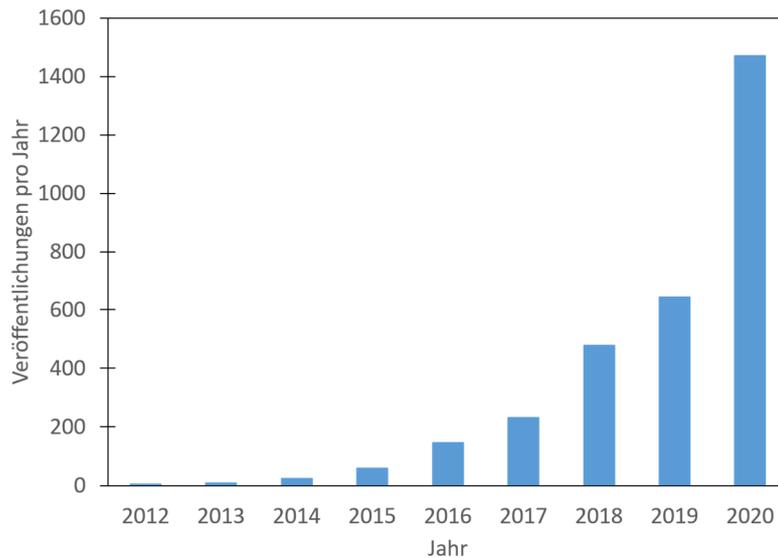


Abbildung 6: Anzahl der pro Jahr veröffentlichten Arbeiten über MXene.

2.2. Präparative Methoden

2.2.1. Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

Die für die Synthese der MAX-Phasen verwendeten Metallpulver sind oxidationsempfindlich und müssen vor Sauerstoff und Wasser geschützt werden. Dazu werden alle Präparationsschritte unter Schutzgas durchgeführt. Im Fall der vorliegenden Arbeit wird als Schutzgas Argon (Air Liquide, 4.6, 99,996 %) verwendet. Die Schutzgasatmosphäre wird durch Verwendung eines Handschuhkastens und einer Schutzgasanlage gewährleistet. Für den Transport und die Reaktion werden die im Handschuhkasten präparierten Presslinge in Quarzglasampullen überführt. Sie werden durch einen entsprechenden Quick-Fit-Aufsatz gasdicht verschraubt. An einem Knallgasbrenner wird die Quarzglasampulle an der gewünschten Stelle verjüngt und über den Quick-Fit-Aufsatz mit der Schutzgasanlage verbunden. Die Quarzglasampulle wird anschließend evakuiert und mit Hilfe eines Handbrenners abgeschmolzen und verschlossen. Nach der Reaktion sind die erhaltenen Produkte bei moderaten Temperaturen oxidationsstabil und können an Luft weiterverarbeitet werden. Das verwendete Quarzglasrohr hat einen Innendurchmesser von 19 mm und eine Wandstärke von 1,5 mm.

2.2.2. Synthese im Mikrowellenlaborofen

Die Synthese von intermetallischen und keramischen Verbindungen erfordert in den meisten Fällen hohe Temperaturen. Bei der klassischen Festkörperreaktion werden fein verriebene Pulvergemische erzeugt und diese in Form eines Presslings mehrere Stunden bis hin zu Wochen in einem Ofen erhitzt. In der vorliegenden Arbeit wird für die Temperaturbehandlung ein Mikrowellenlaborofen verwendet. Diese Reaktion gehört zu den feldaktivierten Synthesemethoden, wie auch das Spark-Plasma-Sintern (SPS). Der Mikrowellenlaborofen ist im Vergleich zur konventionellen Methode schneller und energieeffizienter.^[83-85] Mikrowellenstrahlung wurde zunächst ausschließlich für die Kommunikation

verwendet, bis Experimente zeigten, dass durch Mikrowellen bestimmte Materialien erhitzt werden konnte.^[86] Die Anwendungen waren damals auf das Erwärmen und Auftauen von Essen, die Trocknung von Holz und die Vulkanisation von Gummireifen sowie die Behandlung von Klärschlamm, chemischen Überresten aus der Petrochemie oder Kohlenstoff limitiert.^[86] Durch die Weiterentwicklung des Mikrowellenheizens wurde diese Methode für die thermische Behandlung von Keramiken, Polymeren, metallbasierten Materialien und modernen Kompositen stetig beliebter.^[86] Bei der Temperaturbehandlung mit Mikrowellenstrahlung werden drei Kategorien von Materialien unterschieden, die verschiedene Effekte infolge der Bestrahlung mit Mikrowellen aufzeigen.^[83] Dabei kann das eingesetzte Material für die Mikrowellenstrahlung durchlässig sein, diese absorbieren oder reflektieren. Die meisten metallischen Materialien reflektieren Mikrowellenstrahlung. Zudem kann es durch die limitierte Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung im Material zur Entwicklung von Elektronenwolken kommen. Infolgedessen wird ein Plasma erzeugt und es kommt zur Funkenbildung auf der Oberfläche. Mikrowellentransparente Materialien, wie beispielsweise Quarzglas, Teflon und bestimmte Keramiken (z.B. Korund) weisen keine Interaktion mit Mikrowellenstrahlung auf und werden als Reaktionsbehälter für die Mikrowellensynthese verwendet. Für die Mikrowellensynthese können Materialien eingesetzt werden, welche Mikrowellenstrahlung absorbieren, in Energie umwandeln und dadurch rasche Aufheizraten erzeugen. Dazu gehören auch einige anorganische Komponenten, wie beispielsweise Kohlenstoff, Aluminium, einige Chalkogenide und Übergangsmetalloxide oder -halogenide.^[83] Bei einer unzureichenden Absorption von Mikrowellenstrahlung kann ein Suszeptor bei der Synthese eingesetzt werden und dadurch eine zusätzliche Heizquelle im Reaktionssystem erhalten werden, da dieser stark mit der Mikrowellenstrahlung koppelt. Die mikrowellenunterstützte Synthese von anorganischen Materialien kann über eine direkte Reaktion der elementaren Komponenten, eine Zersetzung oder Kombination von Mehrkomponentensystemen, carbothermische Reduktion oder Nitridierung durchgeführt werden. Durch die Mikrowellensynthese konnte bereits eine Vielzahl an Materialien hergestellt werden. Zu den industriell wichtigsten Materialien gehören Oxide, Carbide und Nitride.^[87]

Bei Mikrowellen handelt es sich um elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge zwischen 0,01 und 1 m und einer Frequenz zwischen 0,3 und 300 GHz. Somit sind sie energetisch zwischen Radio- und Infrarotwellen einzuordnen. Für die Benutzung von Mikrowellen zum Heizen sind laut Gesetzgebung lediglich die Frequenzen 915 MHz sowie 2,45, 5,58 und 20,2 - 21,2 GHz zulässig, da sonst Störungen im Kommunikationsnetzwerk auftreten können. Ausgehend von der Erwärmung von Wasser hat sich eine Mikrowellenleistung von 2,45 GHz etabliert, dies entspricht einer Wellenlänge von 12,5 cm.^[85, 88-89] Elektromagnetische Wellen dieser Frequenz können auf den menschlichen Organismus schädigend wirken, sodass Mikrowellen ausschließlich in gekapselten Systemen zum Einsatz kommen.

Der allgemeine Aufbau eines Mikrowellenofens kann in drei Hauptbestandteile gegliedert werden. Das wichtigste Bauteil ist der Mikrowellengenerator. Darüber hinaus wird ein Übertragungsmodul für die Mikrowellenstrahlung und das Mikrowellengehäuse benötigt. Der Mikrowellengenerator besteht aus einem Hochspannungsnetzteil und einem Magnetron. Bei einem Magnetron handelt es sich um eine Hochleistungsvakuumpumpe. An der Innenseite dieser Röhre befinden sich eine zyklische Anode aus Kupfer und eine beheizte axial liegende Kathode aus Wolfram. Die Kathode ist mit einem Emittermaterial beschichtet, sodass, durch direktes oder auch indirektes Heizen der Kathode auf etwa $\sim 1750\text{ }^{\circ}\text{C}$, Elektronen emittiert werden können. Diese Elektronen werden durch das elektrische und magnetische Feld in Richtung der Anode gelenkt. Durch die spezielle Lochspalt-Form der Anode (Abbildung 7) wird in jedem Resonanzhohlraum (Resonator) ein abgestimmter Schwingkreis erzeugt. Dabei ist die Hohlraumwand die induktive Komponente und der Spalt die kapazitive Komponente. Die erzeugte Resonanzfrequenz wird durch die Größe von Loch und Spalt bestimmt, weswegen das Magnetron nur bei einer festen Frequenz arbeiten kann. Von der Geometrie des Magnetrons ist auch die maximal mögliche Leistung und die elektrische Effizienz abhängig.

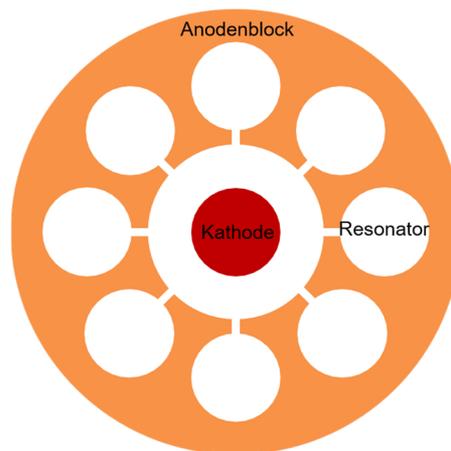


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Magnetrons in Draufsicht mit Kathode, Anodenblock und den Hohlraumresonatoren. In dieser Arbeit wird eine MARS 6TM Labormikrowelle der Firma CEM Corporation (50-1800 W) verwendet. Dadurch können, in Abhängigkeit der Leistung, Temperaturen zwischen $500\text{--}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht werden. Zudem ist es möglich voreingestellte Abläufe für den Mikrowellenprozess zu programmieren und automatisiert ablaufen zu lassen. Für die Synthese werden die Proben in einem Al_2O_3 -Tiegel mit Aktivkohle (Suszeptormaterial) eingebettet und dieser in einem Isolationshaus aus gepressten Aluminiumoxidfaserplatten gestellt. Das Isolationshaus dient zur Wärmedämmung und dem Schutz des Mikrowellenlaborofens während der Reaktion. Dafür werden drei quadratische Platten, welche aus Boden, Mittelteil mit einer Aushöhlung und einem Deckel mit einem kleinen Loch vorbereitet. Bei starker Abnutzung wurde ein neues baugleiches Isolationshaus gebaut. Für die Synthesen wird das Isolationshaus zentral im Mikrowellenofenraum platziert, damit Einflüsse von lokalen Hotspots vermieden und reproduzierbare Ergebnisse gewährleistet werden können. Der Reaktionsverlauf wurde

mittels IR-Thermometer (IR-Thermometer optris CTlaser 3MH, Optris GmbH) verfolgt. Das Thermometer wurde senkrecht über der Probe fixiert und durch eine kleine Öffnung ($\varnothing = 3,5 \text{ cm}$) im Isolationshaus auf den Suszeptor ausgerichtet. Ein Schema des Aufbaus ist in Abbildung 8 dargestellt.

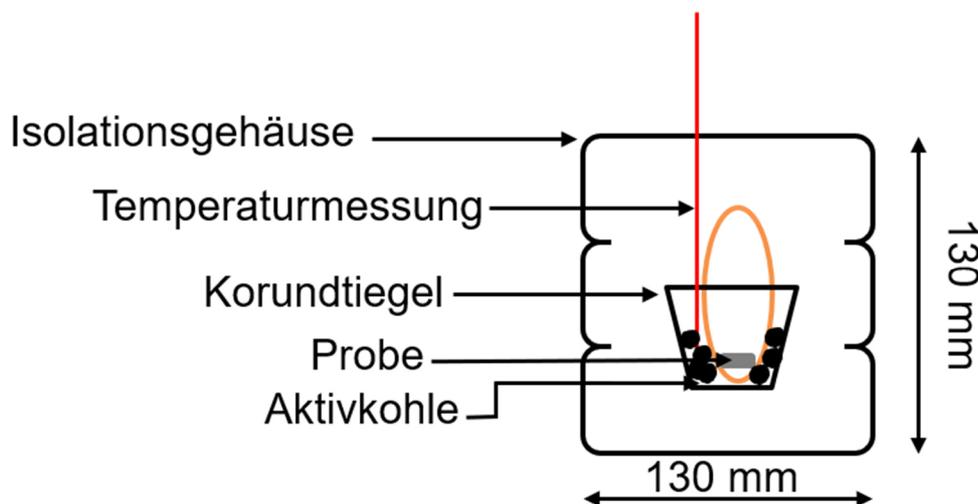


Abbildung 8: Schematischer Aufbau für die Reaktion im Mikrowellenlaborofen.

2.2.3. Sol-Gel Synthese

Das Sol-Gel Verfahren ist eine Methode zur Synthese anorganischer Materialien, welche über eine nasschemische Route verläuft. Die Vorteile dieser Methode liegen in der hohen Homogenität der Reaktanden und den milden Reaktionsbedingungen. Zudem besteht, durch Variation der Präkursoren und Additive, die Möglichkeit die Porosität und Oberflächeneigenschaften gezielt zu beeinflussen. Das Verfahren besitzt ein breites Anwendungsspektrum von der Herstellung hochreiner Gläser, Oxidkeramiken aus Metall-Alkoxiden bis wässriger Hydrogele für den Lebensmittelbereich und in der Medizin.^[90] Die Sol-Gel Synthese kann in drei Grundschritte zusammengefasst werden. In einem ersten Schritt wird eine kolloidale Suspension, das sogenannten Sol, hergestellt. Im nachfolgenden Schritt, der Gelierung, wird aus dem Sol ein hochporöses dreidimensional Netzwerk gebildet. Die häufigste verwendete Methode für die Gelierung ist die Hydrolyse und Kondensation von Hydroxid-Einheiten. Eine weitere Möglichkeit ist die Destabilisierung durch Änderung des pH-Wertes oder Verdampfen des Lösemittels. Eine wenig untersuchte Möglichkeit ist die chemische Modifizierung der Sol-Partikel, die die Herstellung von Materialien mit hybridischen Eigenschaften ermöglicht. Dazu werden organisch modifizierte Sole verwendet. Im letzten Schritt werden die erhaltenen Gele physikalisch oder chemisch nachbehandelt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Bei der Trocknung des Gels können, in Abhängigkeit der verwendeten Methode, verschiedene Effekte auftreten.^[91] Durch das Verdampfen des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur und Atmosphärendruck werden Xerogele erhalten. Charakteristisch für die Herstellung eines Xerogels ist das Schrumpfen bzw. Kollabieren der Struktur. Im Gegensatz dazu kann bei Aerogelen das Volumen des Gels beibehalten werden. Dazu werden die Gele bei überkritischen

Bedingungen getrocknet. Eine weitere Möglichkeit besteht darin durch Gefriertrocknung Kryogele zu erhalten. Im Anschluss der Trocknung kann optional ein Kalzinierungsschritt durchgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird Cr_2GaC , nach der von J. P. Siebert im Arbeitskreis Birkel entwickelten Sol-Gel Methode für MAX-Phasen, synthetisiert.^[92] Dazu werden die Metalle als Nitratsalze und Citronensäure als Chelatbildner eingesetzt. Die Gelierung wird hierbei durch Erhitzen des Sols eingeleitet. Zur Synthese der MAX-Phase wird anschließend in einem Rohofen thermisch nachbehandelt. Bei der Kalzinierung werden zunächst Metalloxide gebildet, welche jedoch im weiteren Verlauf zunächst, carbothermisch durch den Überschuss der Citronensäure, reduziert und dann zum Carbid umgesetzt werden.

2.2.4. Arbeiten mit Flusssäure

Flusssäure ist eine stark ätzende Flüssigkeit, welche besondere Schutzvorkehrungen erfordert. Bereits kleine Mengen dieser Säure reichen aus, um Verätzungen zu erzeugen. Hierbei treten Symptome auch erst Stunden nach der Exposition auf. Die Haut bietet der Säure keinerlei Barriere, sodass es bei Exposition/Kontakt mit der Säure zu tiefen Gewebeerstörungen/Nekrosen kommt. Zusätzlich werden körpereigene Magnesium- und Calciumionen gebunden, was zu einer akuten lebensbedrohlichen Stoffwechselstörung führen kann. Die massive Einwirkung oder eine verzögerte Behandlung können zum Tod der Betroffenen führen. Das Einatmen von gasförmigem Fluorwasserstoff führt bei kleineren Konzentrationen zu starkem Hustenreiz und kann bei höheren Konzentrationen zu schweren Verätzungen der Atemorgane führen. Wenn eine Substitution von reiner Flusssäure nicht möglich ist, können verschiedene Schutzmaßnahmen am Arbeitsplatz getroffen werden. Die Handhabung sollte ausschließlich mit Laborgefäßen aus Plastik unter einem Laborabzug stattfinden, da Glasgeräte für die Säure durchlässig sind. Eine Auffangwanne kann das Austreten von Flusssäure in den Abzug verhindern. Zur Neutralisierung wird eine CaCl_2 -Lösung verwendet, welche stets griffbereit sein sollte (beispielsweise als Spritzflasche). Kontaminierte Geräte können nach Benutzung in einer vorbereiteten Wanne mit einer CaCl_2 -Lösung neutralisiert werden. Um bei Exposition schnellstmöglich eine Erstbehandlung durchzuführen, sollten Arbeiten mit Flusssäure zu zweit durchgeführt werden. Zusätzlich sollte Calciumgluconat-Gel bei Hautkontakt und ein Aerosolspray bei Exposition der Atemwege bereitgelegt werden. Außerdem ist eine persönliche Schutzausrüstung zu verwenden. Für die Arbeiten werden ein Laborkittel, ein Gesichtsschutzschirm, eine Schürze aus PVC, Überschuhauben aus PE-Folie und für Flusssäure geeignete Handschuhe (beispielsweise Butoject[®]) verwendet.

2.3. Charakterisierungsmethoden

2.3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die kristallografische Charakterisierung von kristallinen Festkörpern ist die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD, *X-ray powder diffractometry*) die wichtigste Analysenmethode. Das

Grundprinzip der Röntgendiffraktometrie beruht darauf, dass Röntgenstrahlung an Elektronen in einer kristallografischen Netzebene gebeugt werden. Dabei wird Röntgenstrahlung als elektromagnetische Welle betrachtet. Diese Wellen können aufgrund konstruktiver Interferenz verstärkt oder durch destruktive Interferenz ausgelöscht werden. Bei Beugung an einer Netzebene kommt es zu konstruktiver Interferenz, wenn die Bragg-Gleichung (Gleichung 1) erfüllt wird.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \qquad \text{Gleichung 1}$$

n	ganzzahlige Zahl
λ	Wellenlänge
d	Abstand zwischen den Netzebenen
θ	Winkel des einfallenden Röntgenstrahls

An interferenzfähigen Netzebenen kann, in Abhängigkeit des Winkels, die Strahlung gebeugt werden. Die gebeugte Strahlung wird von einem Detektor erfasst und bildet das Reflexmuster des Materials im Diffraktogramm ab. Im Anschluss können gemäß der Bragg-Gleichung die Netzebenenabstände und dadurch die Kristallstrukturen ermittelt werden. Das erhaltene Reflexmuster ist für jede Phase mit bestimmter Kristallstruktur charakteristisch, sodass eine qualitative Analyse der Probe durchgeführt werden kann. Zudem ist durch die Analyse der Reflexintensität eine quantitative Bestimmung der Phasen möglich. Eine Charakterisierung von amorphen Proben ist mit dieser Methode nicht möglich.

Röntgenstrahlung wird durch eine sogenannte Röntgenröhre erzeugt. Dabei werden an einer Emissionskathode Elektronen erzeugt, welche im Anschluss durch ein Spannungsfeld in Richtung einer Metallplatte (Anode) beschleunigt werden. Durch die Bestrahlung des Anodenmaterials werden Elektronen aus der inneren Schale des Atoms herausgestoßen. Dieser angeregte Zustand wird durch Relaxation eines Elektrons aus höheren Schalen stabilisiert. Die Differenzenergie der Energieniveaus der Schalen wird als Röntgenquant freigesetzt und durch spezielle Fenster aus der Röntgenröhre geleitet. Die Relaxation kann aus verschiedenen Schalen stattfinden, was zu einer breiten Verteilung der Wellenlänge führt. Durch einen Monochromator (z.B. Germanium-Einkristall) kann Röntgenstrahlung mit einer definierten Wellenlänge erhalten werden. Je nach Anforderung kann beim Aufbau eines Diffraktometers zwischen zwei Messanordnungen unterschieden werden. Die Probe kann in Bragg-Brentano-Geometrie in Reflexion oder in Debye-Scherrer-Geometrie in Transmission vermessen werden. In der vorliegenden Arbeit wird ein Stadi P Diffraktometer der Firma STOE & Cie GmbH Darmstadt mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) und dem Monochromator: Ge(111) verwendet. Als Detektor wird ein MYTHEN2 1K-Detektor der Firma Dectris Ltd. eingesetzt. Die in dieser Arbeit hergestellten Materialien werden in Pulverform homogenisiert, auf röntgenamorphe Klebefilme präpariert und anschließend im Röntgenpulverdiffraktogramm unter Rotation in Debye-Scherrer Geometrie vermessen.

2.3.2. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) gehört wie auch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, siehe 2.3.3) zu den bildgebenden Untersuchungsmethoden.^[93-94] Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Probe von einem gebündelten Elektronenstrahl abgerastert. Das Bild entsteht durch Wechselwirkung der Elektronen mit der Oberfläche. In der Materialcharakterisierung ist die Rasterelektronenmikroskopie ein Verfahren zur Untersuchung der Morphologie von organischen sowie auch anorganischen Materialien, um beispielsweise Partikelgröße, -form und deren Verteilung zu bestimmen. Des Weiteren kann durch zusätzlich Detektoren, die chemische Zusammensetzung der Proben ermittelt werden. Es können beispielsweise energiedispersive (EDX) oder wellenlängendispersive (WDX) Detektoren für Röntgenstrahlung in das REM integriert werden. Besondere Merkmale der Rasterelektronenmikroskopie sind die hohen erreichbaren Vergrößerungen und die dreidimensionale Schärfentiefe der erzeugten Bilder. Ein REM besteht grundlegend aus einer Elektronenquelle, einer Reihe an elektromagnetischen Linsen und Blenden sowie dem Detektor.^[94-95] Als Elektronenquelle können emittierende Glühkathoden, wie zum Beispiel Wolfram- oder Lanthanhexaborid-Kathoden oder Feldemissionskathoden (FEG, *field emission gun*) verwendet werden. Häufig werden Feldemissionskathoden verwendet, da sie im Vergleich zu Glühkathoden eine deutlich höhere Energiedichte aufweisen (Wolfram $10^5 \text{ A cm}^{-2} \text{ str}^{-1}$, LaB_6 $10^6 \text{ A cm}^{-2} \text{ str}^{-1}$, FEG $10^8 \text{ A cm}^{-2} \text{ str}^{-1}$ (str = Steradian, Raumwinkel))^[95] und somit eine höhere Auflösung der Bilder gewährleisten.^[93] Die Beschleunigungsspannung liegt beim REM eine Größenordnung niedriger als beim TEM und beträgt zwischen 1 – 40 keV.^[94] Der erzeugte Elektronenstrahl wird durch mehrere Kondensorlinsen gebündelt und durch eine Objektivlinse fokussiert. Dadurch weist der fokussierte Elektronenstrahl einen Durchmesser im Nanometerbereich auf und kann über Ablenkspulen in einem Raster über die Probe gelenkt werden. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe werden verschiedene Signale freigesetzt (siehe Abbildung 9), welche unterschiedliche Informationen enthalten und für die Bildgebung verantwortlich sind.

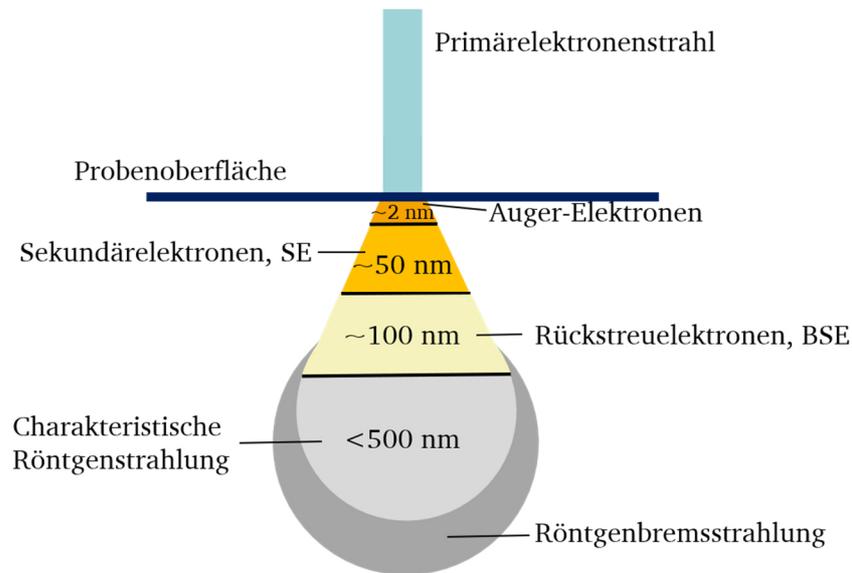


Abbildung 9: Wechselwirkungen mit der Probenmaterie beim Auftreffen des Primärelektronenstrahls auf die Probenoberfläche in Abhängigkeit der Eindringtiefe.

Durch die Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe werden, wie in Abbildung 9 zu sehen, viele verschiedene Signale erzeugt bzw. angeregt. Beispiele sind Sekundärelektronen, Auger-Elektronen, charakteristische Röntgenstrahlung und Bremsstrahlung.^[95] Für die Bilddarstellung werden vor allem Sekundärelektronen (SE, *secondary electrons*) und Rückstreuelektronen (BSE, *backscattered electrons*) verwendet. Die SE stammen aus der inelastischen Streuung der Elektronen aus der Atomhülle der Probe durch das Auftreffen des Primärelektronenstrahls. Sie werden anschließend von einem EVERHART-THORNLEY-Detektor (ETD) erfasst, welcher seitlich am Mikroskop angebracht ist. Dabei kann es zu zwei unterschiedlichen Bildeffekten kommen. Da die Elektronen pro Zeiteinheit am Detektor ankommen, werden Flächen, welche dem Detektor zugeneigt sind, im Bild heller dargestellt. Wenn der Elektronenstrahl auf einer Ecke oder einer schiefen Fläche aufkommt, können mehr SE aus der Oberfläche austreten und im Detektor detektiert werden. Diese Bereiche erscheinen im erzeugten Bild hell, während bei ebenen Flächen weniger SE austreten und demnach im Bild dunkel erscheinen. Zusätzlich kann es aufgrund des Elektronenstrahls zu Ladungseffekten auf der Probenoberflächen kommen. Rückstreuelektronen werden durch die elastische Wechselwirkung des Elektrons am Atomkern von ihrer ursprünglichen Flugbahn abgelenkt und können als Rückstreuelektronen aus der Probe austreten. Der wesentliche Unterschied bei der Verwendung von BSE ist das erhaltene Bild. Da die abgelenkten bzw. zurückgestreuten Elektronen von der Ordnungszahl der Elemente abhängig sind, kann dadurch ein Materialkontrast Bild abgebildet werden. Bereiche mit schweren Elementen erscheinen im Bild heller als Bereiche mit leichten Atomkernen, da durch die höhere Masse mehr Elektronen zurückgestreut werden.

In der vorliegenden Arbeit wird ein XL30 FEG Rasterelektronenmikroskop der Firma Philips mit Feldemissionskathode und ein JSM-7600F Schottky Feldemissionsrasterelektronenmikroskop der Firma JEOL verwendet.

2.3.3. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird verwendet, um Mikrostrukturen auf Nanometerebene zu untersuchen.^[96] Im Gegensatz zu REM-Untersuchungen werden deutlich höhere Beschleunigungsspannungen von über 100 keV verwendet. Außerdem können bei TEM-Analysen ausschließlich dünne Proben mit einer Dicke von einigen 100 nm vermessen werden, da in Transmission gemessen wird. Dies ermöglicht eine hochaufgelöste Abbildung der Gitterstruktur und die Untersuchung von Defekten, Verzerrungen sowie Orientierungen der Kristallstruktur. Wie auch beim REM werden emittierende Glühkathoden oder FEG als Elektronenquelle verwendet. Zum Aufbau der Elektronenquelle wird, wie beim REM, neben der Kathode und der Anode ein Wehnelt-Zylinder eingesetzt. Der Wehnelt-Zylinder fokussiert den erzeugten Elektronenstrahl gegen die Fluktuation der Spannung. Der erzeugte Elektronenstrahl wird durch mehrere Kondensorlinsen fokussiert und durchstrahlt im weiteren Verlauf die Probe. Nach der Probe folgen weitere Linsen (Objektiv-, Beugungs-, Zwischen- und Projektlinse), welche das Zwischenbild vergrößern. Das Bild kann am Leuchtschirm betrachtet bzw. digital weiterverarbeitet werden kann. Der Strahlengang durch die verschiedenen Linsen ist in Abbildung 10 dargestellt.

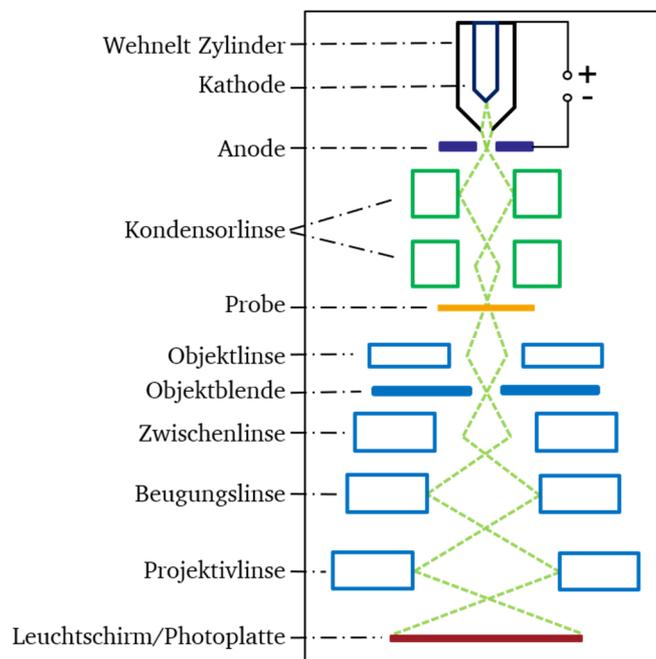


Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops mit angedeutetem Strahlengang.

Die Bilderzeugung kann durch zwei verschiedene Effekte stattfinden. Bei einem Masse-Dichte Kontrastbild werden die Elektronen des Primärelektronenstrahls durch die Atomkerne der Probe

gebeugt. Es werden in diesem Fall ausschließlich die Elektronen für die Bilddarstellung benötigt, welche die Probe durchstrahlen. Die gebeugten Elektronen treffen in einem breiteren Winkel auf die Objektivlinse und werden im weiteren Verlauf durch eine Objektivblende geblockt. Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung ist die Verwendung von gebeugten Elektronen. Dabei wird ein Beugungsbild erzeugt, sofern der Winkel zwischen dem Elektronenstrahl und der Kristallorientierung die Bragg-Gleichung erfüllt. Das Beugungsbild ist aus diesem Grund stark von der Probenorientierung abhängig.

Für die TEM Untersuchungen wird ein Transmissionselektronenmikroskop JEM 2100F der Firma JEOL verwendet. Zusätzlich wird für die Cr₂GaC-Proben ein Transmissionselektronenmikroskop Tals F22X TEM/STEM mit Schottky X-FEG Emitter der Firma ThermoFisher Scientific verwendet. Die Proben werden auf STEM Cu100P Grids der Firma Okenshoji Co. Ltd. Japan präpariert. Dazu wird eine kleine Menge der Probe im Mörser verrieben und in einem geeigneten Lösemittel mittels Ultraschallbad suspendiert. Die erhaltene Suspension wird auf die Kupfernetzchen aufgetropft (3-4 Tropfen) und das Kupfernetzchen anschließend an Luft getrocknet.

2.3.4. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Im Vergleich zur wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDX, *wavelength-dispersive X-ray spectroscopy*) ist die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, *energy dispersive X-ray spectroscopy*) weitaus verbreiteter, da der strukturelle Aufbau eines EDX Systems einfacher ist und die Analyse einer Probe wesentlich schneller abläuft als bei der WDX.^[93] Das Grundprinzip beruht auf der Freisetzung von charakteristischen Röntgenquanten durch Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit einer Probe. Durch den Elektronenstrahl kann bei genügend hoher Energie ein Elektron aus der inneren Schale eines Atoms herausgestoßen werden. Der dadurch erzeugte ionisierte Zustand ist instabil und wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale stabilisiert. Dabei wird der Energieunterschied zwischen der inneren und der äußeren Schale als spezifisches Röntgenquant freigesetzt und ist für jedes Element charakteristisch. Dies ermöglicht die Bestimmung der Elementzusammensetzung des zu untersuchenden Materials. Hierbei werden häufig Halbleiterdetektoren eingesetzt, welche aus einem lithiumdotierten Siliciumkristall aufgebaut sind.^[96] Bei der EDX-Analyse kann sowohl an bestimmten Stellen der Probe als auch innerhalb eines Bereichs die Zusammensetzung bestimmt werden. Häufig werden REM- und TEM-Geräte mit Si(Li)-Detektoren ausgestattet, da die Methoden bereits mit einem fokussierten Elektronenstrahl arbeiten und dadurch eine Probe effektiv mit zwei Charakterisierungsmethoden untersucht werden kann.^[96]

In der vorliegenden Arbeit wird ein Spektrometer der Firma EDAX vom Typ Genesis Spectrum verwendet. Für die Cr₂GaC Proben wird ein Super-X EDS System der Firma ThermoFisher Scientific verwendet.

2.3.5. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) gehört ist eine Analysenmethode, um Oberflächen von Materialien hinsichtlich ihrer chemischen Beschaffenheit zu untersuchen. Die verwendeten Röntgenphotoelektronen liegen im Bereich von 20 – 2000 eV und dringen bis zu einer Tiefe von wenigen Nanometern (< 10 nm) in die Materialoberfläche ein.^[96] Durch die Bestrahlung der Probe mit Röntgenphotoelektronen können aus den inneren Schalen des Atoms Photoelektronen emittiert werden. Über Gleichung 2 kann aus der kinetischen Energie des Photoelektrons die Bindungsenergie berechnet werden. Sie ist für jedes Elektron in einem Atom eine charakteristische Größe und kann zur Identifizierung des Elements genutzt werden.

$$E_B = h\nu - E_K - \Phi \quad \text{Gleichung 2}$$

E_B	Bindungsenergie des Atomphotoelektrons
h	Planck's Konstante
ν	Frequenz
E_K	Kinetische Energie
Φ	Konstante für die benötigte Energie, damit ein Photoelektron emittiert wird

Der Informationsgehalt beschränkt sich bei der Methode nicht ausschließlich auf die Bestimmung der Elemente, sondern kann auch dazu eingesetzt werden Bindungszustände von Atomen im Molekül/Festkörper zu analysieren. Beispielsweise können Kohlenstoffatome in verschiedenen Bindungsumgebungen im XPS Spektrum anhand der Peakverschiebung charakterisiert werden. Eine C-C Bindung und eine C=O Bindung unterscheiden sich in der Bindungsenergie um 3 eV und können somit im XPS Spektrum identifiziert werden.

Der Aufbau eines Röntgenphotoelektronenspektrometers ähnelt dem von Elektronenmikroskopen und umfasst eine Ultrahoch-Vakuumpumpe, eine Strahlungsquelle und einen Detektor. Um das benötigte Hochvakuum zu erzeugen, werden oftmals Ionengetterpumpen oder Turbomolekularpumpen verwendet. Hierdurch können die erforderlichen Drücke zwischen 10^{-8} – 10^{-10} mbar erzeugt werden.^[96] Dies ist notwendig, da die niedrig-energetischen Photoelektronen leicht von den Gasmolekülen in der Atmosphäre gestreut werden. Dabei kann es zu einer Erniedrigung der Signalintensität bzw. auch zu einem höheren Untergrundrauschen kommen. Als Strahlungsquelle werden Al- oder Mg-Anoden verwendet, welche bei Bestrahlung von hoch-energetischen Elektronen Röntgenphotoelektronen emittieren. Die Energien von AlK_{α} und MgK_{α} betragen 1,4866 keV und 1,2536 keV und liegen somit deutlich niedriger als bei CuK_{α} (8,04 keV) und MoK_{α} (17,44 keV), welche bei der Röntgenbeugung eingesetzt werden.^[96] Dadurch liegt die erreichbare charakteristische Linienbreite bei < 1 eV, sodass weiterhin genügend Photoelektronen angeregt und eine hohe Auflösung der Energie gewährleistet werden kann. Die meisten Röntgenphotoelektronenspektrometer besitzen eine Dual-Anode als Strahlungsquelle, um zwischen AlK_{α} und MgK_{α} wechseln zu können.

Durch die Weiterentwicklung dieser Messtechnik und die Möglichkeit Synchrotronstrahlung als Quelle zu verwenden, können XPS-Messungen mit höherer Auflösung, höherer Intensität und Variation der Charakterisierung von Proben durch Veränderung der Photoelektronenenergie durchgeführt werden.^[97-98] Dabei sind Photoelektronen mit einer Energie zwischen 0,01 keV und 10 keV möglich. Je nach verwendeter Energie wird von einer weichen (SXPS, *soft x-ray photoelectronspectroscopy*) oder einer harten (HAXPES, *hard x-ray photoemissionspectroscopy*) XPS-Messung gesprochen. Die HAXPES-Analyse wird meistens im Bereich von 6 – 10 keV durchgeführt und ermöglicht dadurch Untersuchungstiefen von 50 – 200 Å,^[97] da die Photoelektronen eine höhere Energie und dementsprechend eine höhere inelastische freie Weglänge (IMFP, *inelastic mean free path*) besitzen. Ein weiterer Vorteil der HAXPES-Messung liegt in der möglichen Bestimmung der chemischen Bindungen in der Probe durch die Abhängigkeit des Spektrums von der Polarisation. Die Charakterisierung mittels weicher Photoelektronenspektroskopie ermöglicht eine sensitivere Untersuchung der Probenoberfläche, da mit höheren Intensitäten gemessen werden kann. Moderne Strahlungsgeneratoren ermöglichen zudem Auflösungen im meV Bereich und erlauben eine hohe Genauigkeit bei der Identifikation und Quantifizierung von Elementzuständen.^[98]

Für die röntgenphotoelektronenspektroskopische Analyse der Proben wird ein SSX 100 ESCA Spektrometer von Surface Science Laboratories Inc. mit einer monochromatischen AlK_{α} Röntgenquelle verwendet. Die Messung wird durch die Arbeitsgruppe von Herrn Professor Hess an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Die weiche Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird an einem K_{α} + X-Ray Photoelektronenspektrometer von Thermo Scientific mit einer monochromatischen AlK_{α} -Röntgenquelle und einem 180° doppel fokussierten Hemisphärenanalysator mit einem 2D-Detektor durchgeführt. Für die Untersuchung mit harten Röntgenphotoelektronen wird ein Beamline I09 Spektrometer von Diamond Light Source Ltd. verwendet. Ein Doppelkristall Si(111)-Monochromator wird eingesetzt, um Photonen mit einer Energie von 5,93 eV zu selektieren. Ein zusätzlicher sogenannter Si(004)-*channel-cut*-Monochromator führt zu einer anschließenden Auflösung von unter 250 meV. Der Beamline I09 ist mit einem VG Scienta EW4000 Elektronenenergieanalysator mit einem Öffnungswinkel von 28° ausgestattet.^[99] Die Berechnung der mittleren freien Weglänge des Elektrons (IMFP, *inelastic electron mean free path*) wird auf Grundlage der Tanuma, Powell und Penn (TPP-2 M) Gleichung mit dem QUASES Programm durchgeführt.^[100] Beide Untersuchungen (SXPS und HAXPES) werden durch die Arbeitsgruppe von Frau Professorin Anna Regoutz an der Universität London durchgeführt.

2.3.6. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Neben der Kernresonanz-Spektroskopie (NMR), der Massenspektroskopie (MS) und der Spektroskopie mit ultraviolettem (UV)/ sichtbarem Licht (VIS) (UV-VIS Spektroskopie) ist die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) aufgrund des hohen Informationsgehaltes, der Schnelligkeit der Messung und der Vielfalt in der Probenpräparation eine beliebte Analysenmethode.

Im Wesentlichen beruht die IR-Spektroskopie auf der Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Elektronen.^[96, 101] Der dazu verwendete Wellenlängenbereich liegt im Infrarot Bereich des elektromagnetischen Spektrums, welches sich von den energiereichen γ -Strahlen bis hin zu den langwelligeren Radiowellen (Abbildung 11) erstreckt. Die Infrarot-Strahlung befindet sich zwischen sichtbarem Licht und der längerwelligeren Mikrowellenstrahlung des in Abbildung 11 dargestellten Spektrums.

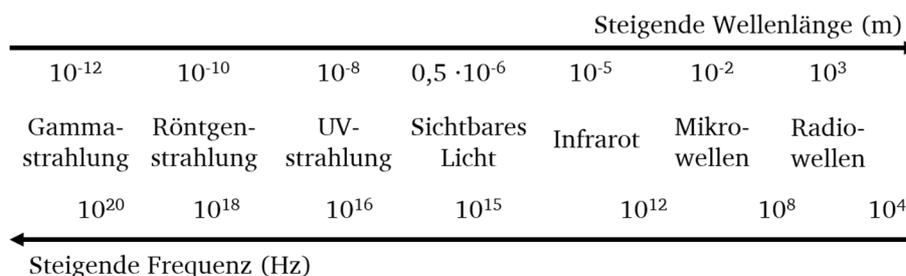


Abbildung 11: Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums mit Angabe der Wellenlänge und Frequenz.

In einem Molekül können Atomgruppen durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung in Schwingung bzw. Rotation versetzt werden, sofern eine Dipolmomentänderung eintritt. So ist beispielsweise ein zweiatomiges Molekül (z.B. O_2) mit gleichen Atomen IR-inaktiv. Atomgruppen aus verschiedenen Atomen sind dagegen IR-aktiv und können mit IR-Strahlung in Schwingung bzw. Rotation versetzt werden. Dabei können in Abhängigkeit der Schwingungsart drei unterschiedliche Schwingungstypen beschrieben werden.^[101] Hierbei besteht die Möglichkeit, dass zwei Atome bzw. Molekülteile in Richtung der Bindungsachse gedehnt oder gestaucht (Valenzschwingung), in asymmetrischer Richtung in Schwingung versetzt werden, oder der Bindungswinkel deformiert wird (Deformationsschwingung).

Bei der Betrachtung der auftretenden Phänomene können verschiedene Aussagen über die zu untersuchende Substanz getroffen werden.^[96, 101] Häufig können durch Zusammenhänge zwischen der Lage der Absorptionsbanden im Spektrum und gewissen funktionalen Strukturgruppen direkte Aussagen über Konstitutionen innerhalb des Moleküls getroffen werden. Daraus lassen sich die Anwesenheit von Carbonylfunktionen, Hydroxidgruppen, Aminogruppen, Nitrile, Doppelbindungen, Aromaten und viele andere Strukturgruppen schnell und einfach bestimmen. Mit Hilfe einer Korrelationstabellen können genauere Untersuchungen über Lage und Intensitäten von funktionellen Gruppen getroffen werden. Da die Lagen und Intensitäten von Absorptionsbanden stoffspezifisch festgestellt werden können, ist ein IR-Spektrum einer Probe mit einem Fingerabdruck vergleichbar.

In dieser Arbeit wird für die IR-Analyse ein FTIR-Spektrometer Nicolet 6700 von ThermoFisher Scientific mit einem ATR-Aufsatz (abgeschwächter Totalreflexion, *attenuated total reflection*) verwendet. Hierbei handelt es sich um eine Messtechnik in der Infrarotspektroskopie für die Untersuchung von Oberflächen

von undurchsichtigen Materialien. Für die Untersuchung werden die Proben in Pulverform auf die Diamant-Oberfläche des ATR-Aufsatzes präpariert und durch eine Verschraubung aus Edelmetall angepresst. Die Einstellung der Messparameter erfolgt mit dem Programm OMNIC™ Series Software von Thermo Scientific™. Für die Messungen wurden 96 Scans in einem Bereich von 4000 – 400 cm⁻¹ mit einem Datenintervall von 0,964 cm⁻¹ durchgeführt.

2.3.7. Thermoanalyse

Die thermische Analyse ist eine gängige Methode zur Qualitätskontrolle von Werkstoffen. Durch die Messung während physikalischen und chemischen Umwandlungen eines Materials infolge einer Temperaturbehandlung, können verschiedene Materialeigenschaften, wie die spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit oder Reaktionsenthalpie, bestimmt werden.^[102] Zu den gängigsten Methoden gehören die Thermogravimetrie (TG) und die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, *differential scanning calorimetry*).^[96] Bei der Thermogravimetrie werden temperaturabhängige Massenänderungen der Probe bestimmt. Die DSC misst kalorische Effekte, wie temperaturbedingte Phasenumwandlungen und Enthalpien. Die Messung beider Effekte ist bei der simultanen thermischen Analyse (STA) möglich. Der Vorteil einer STA ist zum einen der geringere zeitliche Aufwand sowie die Einsparung von Probenmaterial und zum anderen sind Ergebnisse aus der TG und DSC besser miteinander vergleichbar, da für die Untersuchung der beiden Eigenschaften dieselben Messbedingungen verwendet werden. Bei der Messung einer Probe werden durch die Erhöhung der Temperatur endotherme oder exotherme Umwandlungsprozesse im Material erzeugt. Infolgedessen wird sowohl die Massenänderung, als auch die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer Referenz gemessen. Die Temperaturdifferenz ist proportional zur elektrischen Leistung und gibt bei einem konstanten Druck den Betrag der aufgenommenen Wärmemenge an. Dies entspricht der spezifischen Wärmemenge eines Materials.

In dieser Arbeit wird für die thermischen Analysen ein STA 449 F3 Jupiter der Firma NETZSCH verwendet. Der Messkopf der STA-Apparatur besteht aus einem Tiegelhalter aus Platin, in dem Proben- und Referenztiegel nebeneinander platziert werden. Beide Tiegel bestehen aus Korund (Al₂O₃) mit einem Außendurchmesser von 6,8 mm und einem Volumen von 85 µL. Am Messkopf befinden sich zusätzlich Temperatur- und TG-Sensoren, die eine kontinuierliche Temperatur- und Massenbestimmung der beiden Tiegel während der Messung ermöglichen. Die Messzelle befindet sich in einem Ofenraum, welcher mit einem gewünschten Gas (synth. Luft, Stickstoff, Argon) gespült werden kann. Im Verlauf der Messung wird die Ofenkammer mit einer konstanten Heizrate erhitzt.

2.3.8. Elektrochemische Untersuchung

Um die elektrokatalytische Aktivität von MXenen zu untersuchen, werden die Materialien als Katalysator für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER, hydrogen evolution reaction) verwendet. Der Aufbau und die verwendeten Parameter werden in Anlehnung an die Arbeit von Seh *et al.* durchgeführt, in der die elektrokatalytische Aktivität von Mo_2CT_x untersucht wurde.^[103] Die Messung wird an einem Potentiostaten mit einer Dreielektrodenmessgeometrie durchgeführt. Dieser Dreielektroden-Aufbau besteht aus einer Arbeitselektrode, einem Kohlenstoffstab als Gegenelektrode und einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode. Als Arbeitselektrode wird eine rotierende Ring-Scheibenelektrode (RDE, *rotating disc electrode*) aus Glaskohlenstoff mit einer Fläche von $0,1963 \text{ cm}^2$ verwendet. Für die elektrokatalytische Messung wird die Scheibenelektrode mit einer Katalysatorfarbe beschichtet und an Luft getrocknet. Die Katalysatorfarbe besteht aus einer Suspension des MXenes als Katalysatormaterial, Ethanol und Nafion, welches als ionenleitfähiges Bindemittel hinzugefügt wurde. Die Messungen werden in einer $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Lösung bei einer Drehzahl der RDE von 1600 rpm durchgeführt. Durch einen Vorwiderstand kommt es, trotz Zugabe eines leitfähigen Additivs, zu einem Spannungsabfall und einem verzerrten Voltogramm. Um dennoch die erhaltenen Zyklovoltammogramme auszuwerten, werden die gemessenen Spannungen durch eine softwaregesteuerte *iR* (*current interrupt*)-Kompensation korrigiert. In dieser Arbeit wird die *iR*-Kompensation durch die Potentiostat-Software (Nordic Electrochemistry) durchgeführt. Die Messung wurde durch die Arbeitsgruppe von Frau Professorin Kramm an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

3. Spezieller Teil

3.1. Titanbasierte MAX-Phasen und MXene

3.1.1. Stand der Literatur

Der Großteil der ≈ 155 bekannten MAX-Phasen umfasst Titanbasierte MAX-Phasen.^[34] Davon sind 83 reine ternäre MAX-Phasen. Bei der Verwendung von Titan als M-Element ist eine breite Variation für A-Elemente möglich. Von den 16 bekannten Elementen für A, konnte bisher mit 12 Elementen (Al, Si, S, Ga, Ge, Zn, In, Sn, Au, Ir, Cd, Tl, Pb) eine MAX-Phasen ausgebildet werden.^[34] Dadurch wird eine gesamte Anzahl von 31 möglichen carbidischen und nitridischen titanhaltigen MAX-Phasen erhalten. Bei den meisten dieser Verbindungen handelt es sich um Vertreter der 211 MAX-Phase, die zum Großteil bereits um 1960 durch die Arbeit von Nowotny *et al.* synthetisiert und beschrieben wurden.^[104-105] Die Vielfalt der möglichen MAX-Phasen wird durch die Möglichkeit von partiellen Substitutionen erheblich gesteigert. Dabei werden hauptsächlich die Kristallpositionen von M und A substituiert. Außerdem kann Kohlenstoff zu gewissen Anteilen durch Stickstoff substituiert werden. Hierbei wurde 2012 von Cabioch *et al.* Kohlenstoff in der Ti_2AlC MAX-Phase schrittweise durch Stickstoff substituiert $(Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y)$ mit $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ und $0,7 \leq y \leq 1$.^[106] Die Substitution auf der X-Position führte jedoch zur Bildung von substöchiometrischen Fehlstellen. In Verbindung mit Nb, Ta, Zr, Hf, Mo, V und Cr sind feste Lösungen der titanhaltigen MAX-Phasen bekannt.^[34, 107] Die Substitution ist nicht für alle Elemente $((M'_{1-x}M''_x)_{1+n}AX_n; 0 < x < 1)$ geeignet. Für Niob und Vanadium werden in Ti_2AlC feste Lösungen erhalten, in denen der Substitutionsgrad von 0 bis 1 frei wählbar ist.^[108-109] Im Vergleich dazu können Chrom $((Ti_{1-x}Cr_x)_2AlC$ mit $x = 0,5; 1,5$)^[110] und Molybdän $((Ti_{1-x}Mo_x)_2AlC$ mit $0 < x < 0,2$)^[111] lediglich in kleinen Anteilen substituiert werden.^[108, 110-111] Durch die Substitution und das Einbringen eines vierten Elements können verschiedene Eigenschaften (mechanische Härte, thermische Stabilität, Magnetismus)^[34] der reinen ternären MAX-Phasen positiv beeinflusst werden. Die Substitution von 15 % Vanadium in einer Ti_2AlC MAX-Phase erhöht die Vickers Härte des Materials von 3,5 GPa auf 4,5 GPa.^[112] Im Vergleich dazu besitzt TiN eine höhere Härte von 18 - 21 GPa, c-BN 29,9 – 43,1 GPa und Diamant ca. 100 GPa.^[37] Bei weiterer Substitution bis zu 20 % konnte zudem die Druckfestigkeit um 45 % gesteigert werden.^[112] Im Weiteren konnten auch Phasen stabilisiert werden, welche in der reinen Form sonst nicht synthetisiert werden konnten. Ein Beispiel hierfür ist die Mischphase $(Ti_{0,5}Nb_{0,5})_5AlC_4$, wobei die einzelnen Phasen Ti_5AlC_4 und Nb_5AlC_4 bisher noch nicht synthetisiert werden konnten.^[32] Anstelle des Übergangsmetalls können auch die Elemente der A-Position substituiert werden. Dazu kann Aluminium beispielsweise durch Silicium,^[113-116] Zinn^[117-118] oder Kupfer^[119] substituiert werden. Zhou *et al.* erreichte durch die Substitution von Al in Ti_3AlC_2 mit Si bereits bei einem Substitutionsgrad von 25 % eine Verbesserung der Vickers Härte um 26 %, der Biegefestigkeit um 12 % und der Druckfestigkeit um 29 %.^[116] Weiterhin zeigte die Substitution keinen negativen Einfluss auf die Oxidationsstabilität des Materials. Die Substitution einer Ti_2AlC MAX-Phase mit Zinn wurde erstmal 2013 von Guoping *et al.*

untersucht.^[117] Dabei wurde eine Substitution von $y = 0 - 1$ in $(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)_2\text{AlC}$ durchgeführt und beobachtet, dass die MAX-Phase in jeder Stöchiometrie ausgebildet werden konnte. Das erhaltene Material wurde auf seine Oxidationsstabilität untersucht und es konnte eine Selbstheilung von Rissen auf der Oberfläche aufgrund von Oxidationsprozessen nachgewiesen werden. Dieses Verhalten konnte ebenfalls durch Wang *et al.* bestätigt werden.^[120] Dabei konnte festgestellt werden, dass $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{C}$ bei 700 °C Risse auf der Oberfläche selbst rekonstruiert. Zudem zeigte das rekonstruierte Material eine bessere Oxidationsstabilität bei 800 °C als das ursprüngliche Material.

Die mögliche Exfolierung und der Einfluss der Substitution auf das erhaltene MXen wurde bislang noch wenig erforscht, sodass im Weiteren verschiedene Substitutionsexperimente an der literaturbekannten Ti_2AlC MAX-Phase durchgeführt und das Exfolierungsverhalten untersucht werden. Dazu wird Ti_2AlC auf der *M*-Position mit Cr und auf der *A*-Position mit Sn substituiert.

3.1.2. Substitution einer Ti_2AlC MAX-Phase

3.1.2.1. Synthese von $\text{Ti}_2\text{Al}_{1-y}\text{Sn}_y\text{C}$

Die Substitution von Aluminium mit Zinn erfolgt ausgehend von Ti_2AlC in 20 %-Schritten von 0 bis 100 %. Für die Synthese von Ti_2AlC werden die Elemente als Pulver in einem Handschuhkasten in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1,3:1 mit einem Achat Mörser homogenisiert. Der Überschuss an Aluminium wird eingesetzt, da im Verlauf der Präparation geringe Anteile des relativ weichen Aluminiums verloren gehen. Dazu werden 355 mg (7,42 mmol, 2 Äq.) Titan (99,5 %, 200 mesh, Chempur), 130 mg (4,82 mmol, 1,3 Äq.) Aluminium (99,5 %, 325 mesh, Alfa Aesar) und 45 mg (3,71 mmol, 1 Äq.) Kohlenstoff (99,99995 %, APS 2-15 micron, Alfa Aesar) abgewogen und homogenisiert. Das Pulvergemisch wird 30 s mittels Presswerkzeug (Edelstahl) bei einem Druck von 5 t zu einem Pressling ($d = 1 \text{ cm}$, $h = 0,2 \text{ cm}$) gepresst. Der erhaltene Presskörper wird in eine halbseitig geschlossenen Quarzglasampulle überführt und mithilfe eines Quick-Fit Aufsatzes dicht verschlossen. An einem Wasserstoff-Sauerstoff Gasbrenner wird oberhalb des Presslings (ca. 5 cm), die Quarzglasampulle verengt und anschließend an einer Schlenkapparatur evakuiert. Dann wird die evakuierte Quarzglasampulle an der verengten Stelle mittels Propan-Gashandbrenner vom restlichen Aufsatz abgeschmolzen. Anschließend wird der Pressling in der Ampulle im Mikrowellenlaborofen zur Reaktion gebracht. Dazu wird sie senkrecht in einem Korundtiegel (Al_2O_3 -Keramik) mit 7 g Aktivkohle (gekörnt bis 2,5 mm, Grüssing GmbH) eingebettet und im Mikrowellenlaborofen in einem Isoliergehäuse aus Aluminiumoxidfaser platziert. Die Reaktion wird mit einem Mikrowellenprogramm mit 1000 W und 30 min durchgeführt. Der Temperaturverlauf wird mittels Infrarothermometer aufgezeichnet und ist für die durchgeführten Reaktionen in Abbildung 12 dargestellt. Dabei stellt sich die Temperatur nach 15 min zwischen 1000 °C und 1100 °C ein. Im Anschluss an die Reaktion wird der abgekühlte Pressling aus der Ampulle entfernt und im Achat Mörser zu Pulver vermahlen. Für die Substitution mit Zinn werden

die beschriebenen Schritte erneut durchgeführt und stöchiometrisch die Anteile an Aluminium durch Zinn ersetzt. Die eingewogenen Massen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

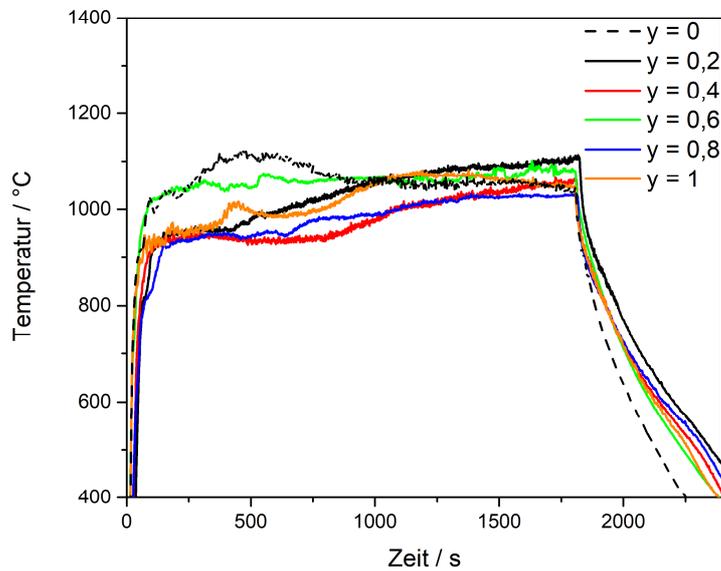


Abbildung 12: Mittels Infrarotpyrometer aufgenommenes Temperaturprofil während der Synthese von $Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$ mit y als Sn-Anteil im Mikrowellenlaborofen.

Tabelle 1: Einwaagen der durchgeführten Substitutionsreihe von Ti_2AlC mit Zinn.

Verbindung	$y = Sn$	$m(Ti)$	$n(Ti)$	$m(Al)$	$n(Al)$	$m(Sn)$	$n(Sn)$	$m(C)$	$n(C)$
	Anteil	/ g	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g	/ mmol
$Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$	0	0,355	7,42	0,130	4,82	-	-	0,045	3,71
	0,2	0,313	6,53	0,092	3,40	0,085	0,72	0,039	3,23
	0,4	0,279	5,83	0,061	2,27	0,152	1,28	0,035	2,92
	0,6	0,252	5,27	0,037	1,37	0,206	1,74	0,032	2,63
	0,8	0,230	4,80	0,017	0,62	0,251	2,11	0,029	2,40
	1	0,211	4,42	-	-	0,288	2,43	0,027	2,21

3.1.2.2. Charakterisierung und Diskussion der $Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$ MAX-Phase

Um den Erfolg der Substitution der MAX-Phasen zu überprüfen, werden die hergestellten Phasen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, da durch eine Verschiebung der Reflexpositionen eine Substitution ersichtlich wird. Dazu sind die Diffraktogramme der Proben in Abbildung 13 dargestellt.

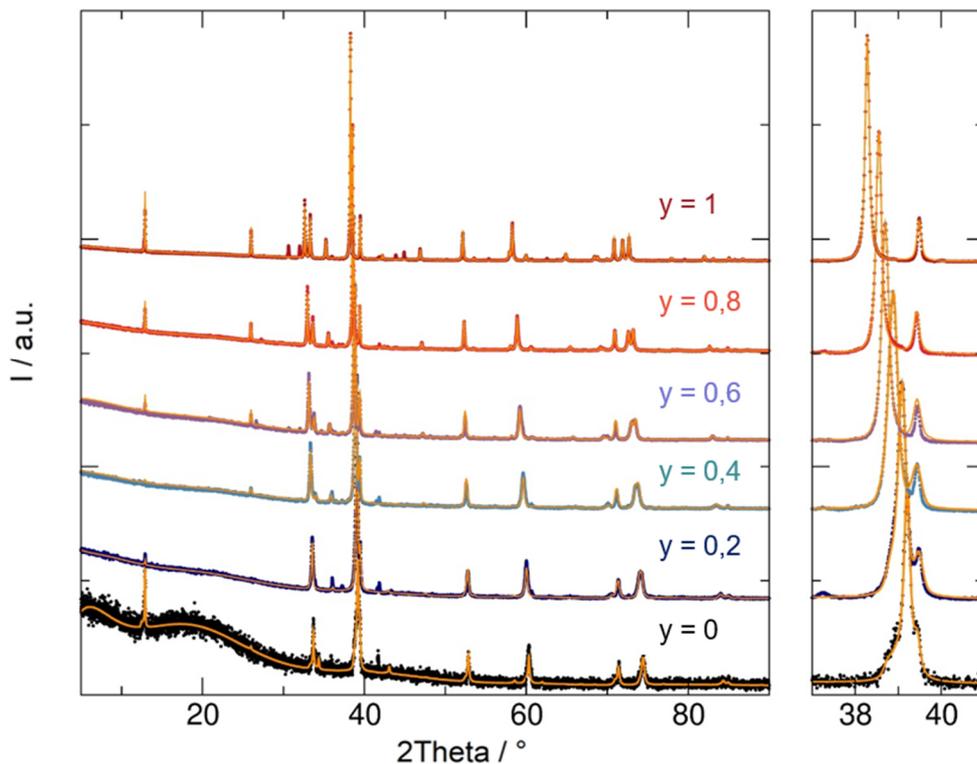


Abbildung 13: Röntgenpulverdiffraktogramme und Verfeinerung (orange Kurve) von $\text{Ti}_2\text{Al}_{1-y}\text{Sn}_y\text{C}$ mit verschiedenen Anteilen an Zinn von $y = 0 - 1$. Zur besseren Übersicht sind die Diffraktogramme übereinander dargestellt und der Bereich zwischen 38° und 40° vergrößert abgebildet.

Anhand der gemessenen Diffraktogramme kann eine deutliche Verschiebung des Hauptreflexes mit steigendem Zinn-Anteil zu niedrigeren 2θ Winkeln beobachtet werden. Die Verschiebung des Hauptreflexes wird durch die Vergrößerung der Elementarzelle hervorgerufen, da sich die Zelle aufgrund des größeren Atomradius von Zinn, bei der Substitution von Aluminium, vergrößert. Zudem nahm bei $y = 0,1$ die Intensität des (002)-Reflexes bei 12° ab. Bei $y = 0,4$ war er nicht mehr sichtbar. Die Ursache dafür konnte bislang nicht gefunden werden. Im weiteren Verlauf steigt die Intensität dieses Reflexes mit weiterer Erhöhung des Zinn-Anteils wieder an. Aus den Pulverdiffraktogrammen wird im Folgenden mittels TOPAS-Academic eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt und die Gitterparameter sowie die Besetzung der Atomlagen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Kristallografische Ergebnisse aus der Rietveld-Verfeinerung von $Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$ ($y = 0$ bis $y = 1$) mit Literaturdaten in den eckigen Klammern.

	Ti_2AlC	$Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$ $y = 0,2$	$Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$ $y = 0,4$	$Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$ $y = 0,6$	$Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$ $y = 0,8$	Ti_2SnC
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	$P63/mmc$	$P63/mmc$	$P63/mmc$	$P63/mmc$	$P63/mmc$	$P63/mmc$
a (Å)	3,0690 (1) [3,04] ^[121]	3,0879 (2)	3,1081 (2)	3,1274 (2)	3,1435 (1)	3,1727 (1) [3,163] ^[122]
c (Å)	13,7019 (7) [13,60] ^[121]	13,7214 (8)	13,7351 (9)	13,7346 (8)	13,7410 (3)	13,7156 (3) [13,679] ^[122] ₁
occ (Sn)	0	0,190 (6)	0,449 (7)	0,598 (6)	0,733 (5)	1
Vol. EZ (Å³)	111,77 (1)	113,31 (2)	114,91 (2)	116,33 (2)	117,59 (1)	119,57 (1)
Dichte (g·cm⁻³)	4,01 (1) [4,1] ^[121]					6,29 (1) [6,36] ^[122]
Anzahl verfeinerter Parameter	27	27	24	23	29	32
R_{exp}	10,1	10,02	10,56	10,08	10,26	12,15
R_{wp}	9,21	9,79	10,06	12,05	10,64	12,48
R_p	6,85	7,2	8,43	8,3	8,63	9,11
R_{Bragg}	15,116	5,502	8,534	11,184	7,106	5,676
GOF	0,91	0,98	1,14	1,2	1,04	1,03
Phasenanteile (%)	$Ti_2AlC =$ 76,5 (5) $Ti_3AlC_2 =$ 20,3 (5) $TiC =$ 3,2 (5)	$Ti_2AlC =$ 79,0 (6) $Ti_3AlC_2 =$ 18,4 (6) $TiC =$ 2,6 (1)	$Ti_2AlC =$ 97,3 (6) $TiC =$ 2,7 (6)	$Ti_2AlC =$ 98,3 (6) $TiC =$ 1,7 (6)	$Ti_2AlC =$ 97,3 (2) $TiC =$ 2,7 (2)	$Ti_2SnC =$ 95,5 (1) $TiC =$ 4,5 (1)

Die erhaltenen Gitterparameter für Ti_2AlC und Ti_2SnC stimmen mit den Werten aus der Literatur überein. Der Substitutionsgrad beträgt mit Ausnahme von $Ti_2Al_{1-y}Sn_yC$ mit $y = 0,4$ und $0,8$ der eingewogenen Stöchiometrie. Bei diesen Ausnahmen ist die erhaltene Substitution geringfügig größer mit $y_{real} = 0,449$ statt $y_{formal} = 0,4$ bzw. kleiner $y_{real} = 0,733$ und $y_{formal} = 0,8$) als die eingesetzten Anteile. In beiden Synthesen ist die Reaktionstemperatur, im Vergleich zu den anderen Proben geringer (< 1050 °C), wodurch diese Differenz möglicherweise erklärt werden kann. Außerdem zeigt die Quantifizierung der Phasen, dass mit Erhöhung des Zinngehaltes die Bildung der 312 MAX-Phase als Nebenphase unterdrückt wird. Die Bildung von Ti_3SnC_2 ist lediglich unter speziellen Bedingungen erfolgreich, wodurch die Bildung der 312 MAX-Phase möglicherweise bei den gewählten Bedingungen durch die Substitution nicht abläuft. Lapauw *et al.* konnte erst unter Zugabe von Fe, Co oder Ni als Additiv die 312 MAX-Phase mittels SPS synthetisieren.^[123] Die Gitterparameter werden in Abbildung 14 gegen den Sn-Anteil aufgetragen.

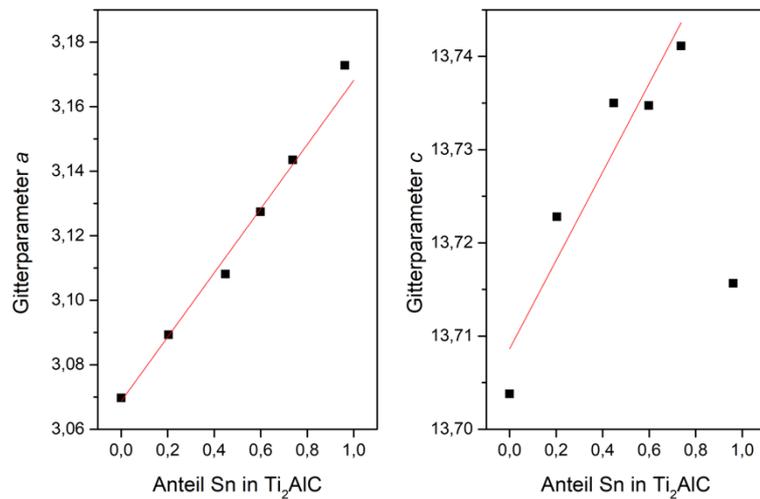


Abbildung 14: Berechnete Gitterparameter a und c aus der Rietveld-Verfeinerung aufgetragen gegen die Anteile an Zinn in der Kristallstruktur. Aufgrund des geringen Fehlers und der gewählten Auftragung sind in der Abbildung keine Fehlerbalken angegeben.

Wie in Abbildung 14 dargestellt, erhöht sich der Gitterparameter a linear mit steigendem Zinngehalt und folgt der Vegardschen Regel. Der Gitterparameter c nimmt ebenfalls linear bis $y_{\text{formal}} = 0,8$ bei $Ti_2Al_{0,267}Sn_{0,733}C$ zu, sinkt dann aber wieder aufgrund der höheren Dichte der Ti_2SnC MAX-Phase. Bereits in der Arbeit von Bei *et al.* wurde die Ti_2AlC MAX-Phase mit Zinn substituiert und die Verbindungen $Ti_2Al_{1-x}Sn_xC$ mit $x = 0; 0,32; 0,57; 0,82$ und 1 erhalten.^[117] Zum Vergleich wird c/a gegen den realen Zinn-Anteil in Abbildung 15 aufgetragen. Der linear abfallende Verlauf aus der Literatur bestätigt sich. Daher kann angenommen werden, dass die erhaltene Werte und die Werte aus der Literatur vergleichbar sind.^[117]

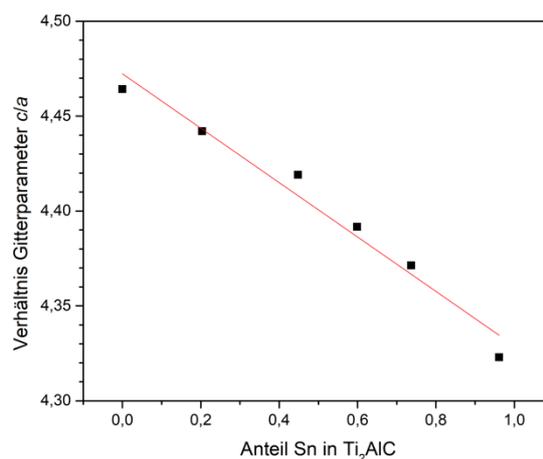


Abbildung 15: Verhältnis der Gitterparameter c/a als Funktion der Anteile an Zinn in der festen Lösung von $Ti_2Al_{1-x}Sn_xC$.

Im Folgenden werden die Materialien am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dazu wird von jeder Probe eine Aufnahme in Abbildung 16 abgebildet und verglichen.

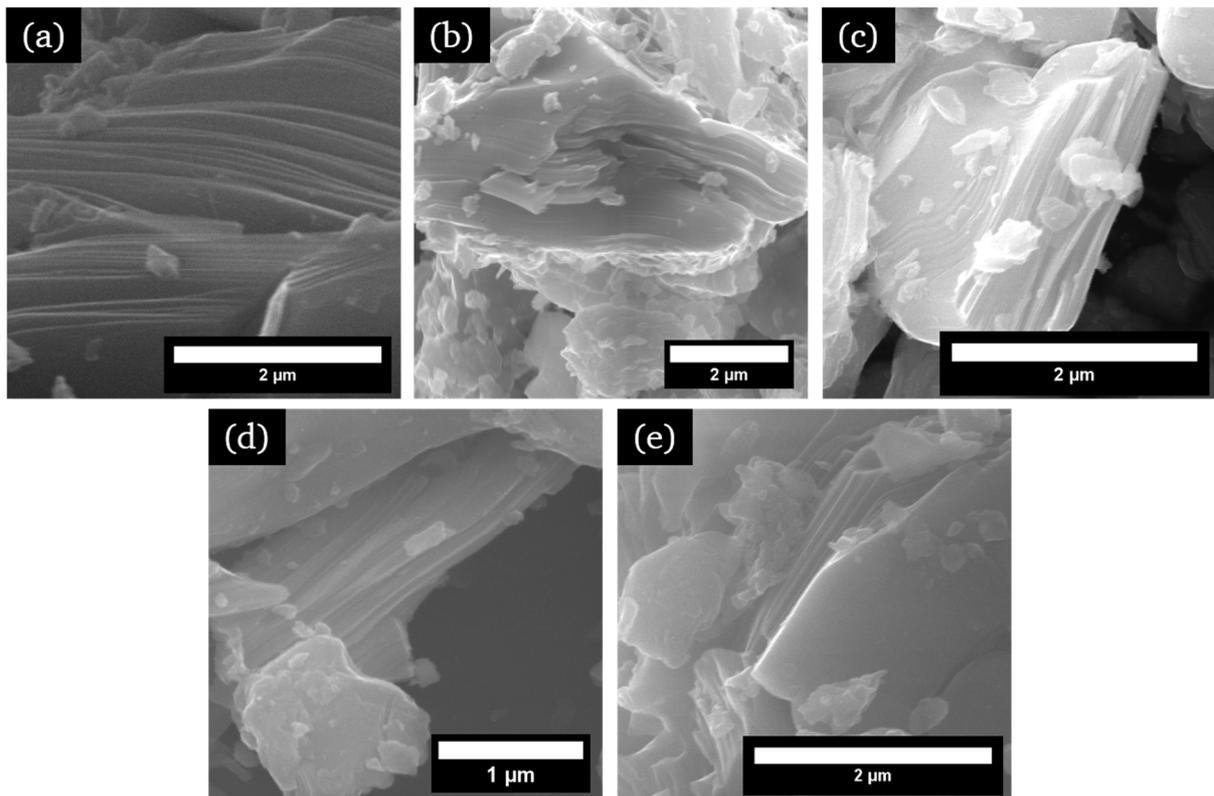


Abbildung 16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der MAX-Phasen mit unterschiedlichem Sn-Gehalt der Zusammensetzung (a) $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,810}\text{Sn}_{0,190}\text{C}$, (b) $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,449}\text{Sn}_{0,551}\text{C}$, (c) $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,402}\text{Sn}_{0,598}\text{C}$, (d) $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,267}\text{Sn}_{0,733}\text{C}$ und (e) Ti_2SnC .

Wie für MAX-Phasen erwartet, führt die Substitution von Aluminium mit Zinn nicht zu einer Veränderung in der Oberflächenmorphologie der MAX-Phasen. Während der Charakterisierung am Rasterelektronenmikroskop können Schichtstrukturen für alle substituierten Materialien beobachtet werden. Die Partikel der MAX-Phasen sind, wie aus Abbildung 16 ersichtlich, aus dicht gepackten Schichten aufgebaut. An den dargestellten Partikeln werden energiedispersive röntgenspektroskopische Analysen durchgeführt und so die elementare Zusammensetzung bestimmt. Die erhaltenen EDX-Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. In den Ergebnissen werden lediglich die Anteile und Verhältnisse von Ti, Al und Sn angegeben, da die Messung von Kohlenstoff aufgrund seiner niedrigen Ordnungszahl und dem verwendeten Kohlenstoffpad, auf dem die Probe präpariert ist, ungenau ist.

Tabelle 3: Ergebnisse aus der EDX-Analyse der verschiedenen $\text{Ti}_2(\text{Al}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{C}$ MAX-Phasen mit unterschiedlichen Sn-Anteilen im Vergleich zu den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

Anteil Sn aus der Rietveld Verfeinerung	0,190 (6)	0,449 (7)	0,598 (6)	0,733 (5)	1
Titan (at%)	34 (1)	35 (2)	35 (2)	30 (2)	68 (3)
Aluminium (at%)	14 (2)	11 (3)	6 (7)	5 (7)	
Zinn (at%)	3 (3)	7 (4)	11 (3)	10 (3)	33 (3)
Ti / Al + Sn	2:1	2:1,03	2:1,03	2:1,05	2:1,03
Anteil Sn aus EDX-Analyse	0,183	0,389	0,611	0,753	1

Die Ergebnisse der EDX Analyse zeigen für jede Phase ein annähernd ideales Verhältnis der *M*- (Ti) zur *A*-Komponente (Al und Sn) von 2:1. Über die Gewichtsverhältnisse von Al und Sn werden die Anteile von Sn in der Produktzusammensetzung bestimmt. Die errechneten Werte entsprechen bis auf den Wert für $y_{\text{formal}} = 0,4$ nahezu den Werten aus der Rietveld-Verfeinerung und bestätigen die Ergebnisse.

3.1.2.3. Exfolierung von $\text{Ti}_2\text{Al}_{1-y}\text{Sn}_y\text{C}$

Um die Auswirkung der Substitution auf die Exfolierung der 211 MAX-Phase festzustellen, werden unterschiedliche Exfolierungsexperimente durchgeführt und die Reaktionsparameter angepasst. Ausgehend von den Exfolierungsbedingungen für Ti_2AlC werden die substituierten Phasen zunächst 4 h mit einer 40 %igen Flusssäurelösung bei Raumtemperatur behandelt. Dazu werden jeweils 200 mg der jeweiligen Phase in ein Polypropylen-Behälter (Nalgene™, PP Weithalsflaschen) vorgelegt und mit 10 mL Flusssäure (40 %, Suprapur®, Merck) versetzt. Im Anschluss wird die Suspension in PTFE Zentrifugenröhrchen (Nalgene™ Oak Ridge Zentrifugenröhrchen, ThermoFischer Scientific) überführt und 5 min bei 5000 rpm zentrifugiert. Hierfür wird eine Zentrifuge der Firma Heraeus (Megafuge 1.0) verwendet. Die überstehende klare Lösung wird dekantiert und das erhaltene schwarze Pulver in vollentsalztem Wasser resuspendiert, um es zu waschen. Dieser Waschprozess wird fünfmal wiederholt bis der pH-Wert neutral ist. Das nasse Pulver wird im Trockenschrank bei 80 °C über Nacht getrocknet und anschließend charakterisiert.

3.1.2.4. Charakterisierung und Diskussion der exfolierten $\text{Ti}_2\text{Al}_{1-y}\text{Sn}_y\text{C}$

Die Auswirkung der Zinn-Substitution auf die Exfolierung der MAX-Phase wird zunächst mittels Röntgendiffraktion untersucht. Hierzu wird zunächst exfoliertes reine Ti_2AlC charakterisiert und anschließend mit den exfolierten substituierten Materialien verglichen. In Abbildung 17 ist das Diffraktogramm einer exfolierten Probe von Ti_2AlC zu Ti_2CT_x gezeigt.

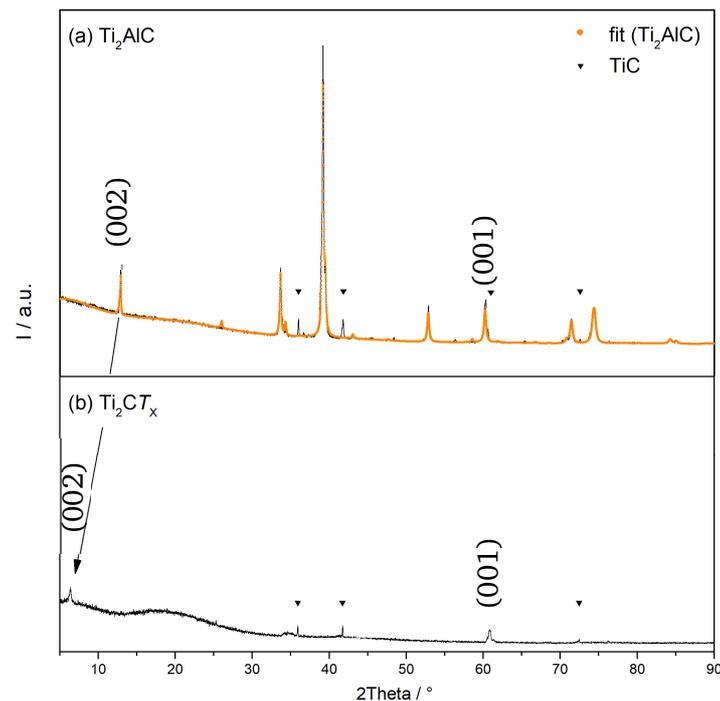


Abbildung 17: Diffraktogramme vor (a) und nach (b) der Exfolierung von Ti_2AlC mit 40 %iger Flusssäure bei Raumtemperatur nach 4 h. Der Pfeil zeigt die Verschiebung des (002)-Reflexes zu kleineren Winkeln

Nach Behandlung mit Flusssäure können im Diffraktogramm zwei wesentliche Veränderungen beobachtet werden. Die meisten Reflexintensitäten der MAX-Phase haben durch die Exfolierung stark abgenommen. Neben diesen Reflexen der Nebenphase TiC, können lediglich zwei weitere Reflexe beobachtet werden, welche verbleibende Reflexe der MAX-Phase sind. Für den (002)-Reflex kann eine Verschiebung zu kleineren 2θ -Winkeln (von 12° zu 8°) beobachtet werden. Die Verschiebung des Reflexes wird in der Literatur als Hinweis auf eine erfolgreiche Exfolierung beschrieben.^[11, 124] Durch das Herauslösen von Aluminium kommt es zu einer Einlagerung von Wasser zwischen den MX-Schichten und infolgedessen wird die Elementarzelle entlang der c -Achse vergrößert. Weiterhin wird der (110)-Reflex nicht verschoben, da er nicht von den zuvor beschriebenen Effekt abhängig ist. Im Vergleich dazu sind in Abbildung 18 die Diffraktogramme der Proben nach der Exfolierung der Sb-substituierten MAX-Phasen gezeigt.

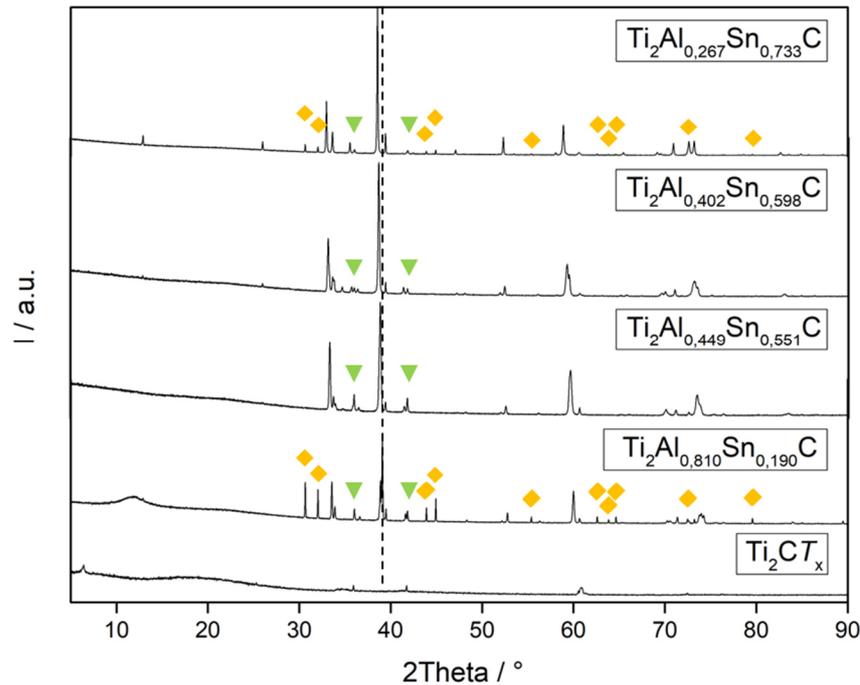


Abbildung 18: Diffraktogramme der Probe nach der Exfolierung von $\text{Ti}_2\text{Al}_{1-y}\text{Sn}_y\text{C}$ mit unterschiedlichem Sn-Gehalt nach 4 h im Vergleich zu Ti_2C_x . Die enthaltenen Nebenphasen sind mit \blacklozenge für elementares Sn und \blacktriangledown für TiC markiert.

Die Exfolierung der substituierten 211 MAX-Phasen ist, wie in Abbildung 18 zu sehen, mit den gewählten Bedingungen bereits ab $y_{\text{formal}} = 0,2$ nicht möglich. Die Diffraktogramme zeigen weiterhin das Reflexmuster der MAX-Phase. Des Weiteren kann die typische Verschiebung des (002)-Reflexes nicht beobachtet werden. In der Probe aus Exfolierung von $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,810}\text{Sn}_{0,190}\text{C}$ wird eine Verbreiterung des Reflexes erhalten. Für die Probe aus $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,449}\text{Sn}_{0,551}\text{C}$ ist der (002)-Reflex nicht vorhanden. Er wird für $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,402}\text{Sn}_{0,598}\text{C}$ erst schwach und für $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,267}\text{Sn}_{0,733}\text{C}$ deutlicher im Pulverdiffraktogramm sichtbar. Zusätzlich kann im Diffraktogramm von $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,810}\text{Sn}_{0,190}\text{C}$ und $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,267}\text{Sn}_{0,733}\text{C}$ nach Exfolierung elementares Sn nachgewiesen werden, welches auf eine mögliche Exfolierung der A-Schicht hindeutet. Die Nebenphase TiC wird in allen exfolierten Proben gefunden und stammt aus der MAX-Phasensynthese. Die Exfolierungsparameter werden anschließend für angepasst, indem die Behandlungsdauer mit Flusssäure auf bis zu 91 h erhöht wird, um eine Exfolierung der MAX-Phase zu erhalten. In Abbildung 19 sind die Diffraktogramme nach dieser Exfolierung dargestellt.

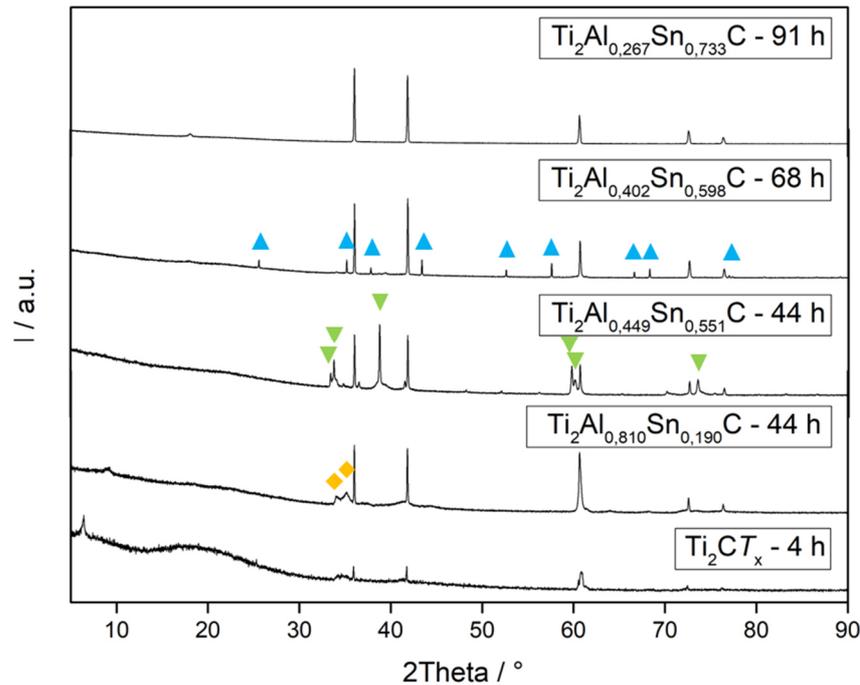


Abbildung 19: Diffraktogramme der Proben nach der Exfolierung von $\text{Ti}_2\text{Al}_{1-y}\text{Sn}_y\text{C}$ mit verschiedenen Sn-Anteilen und nach verschiedenen Reaktionszeiten im Vergleich zu Ti_2C_x . Dabei sind die enthaltenen Nebenphasen mit ▼ für $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,449}\text{Sn}_{0,551}\text{C}$, ▲ für Al_2O_3 und ◆ für eine unidentifizierte Phase markiert.

Anhand der Ergebnisse wird ersichtlich, dass mit steigendem Zinn Gehalt die benötigte Zeit für eine erfolgreiche Exfolierung zunimmt. So kann mit Ausnahme von $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,449}\text{Sn}_{0,551}\text{C}$ für jede Zusammensetzung eine geeignete Reaktionszeit zur Exfolierung ermittelt werden. Ähnlich zur Exfolierung von Ti_2C_x kann gezeigt werden, dass durch die längere Behandlung der MAX-Phasen die Reflexe, bis auf die Probe $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,449}\text{Sn}_{0,551}\text{C}$, verschwinden. Dies kann auf eine mögliche Exfolierung der MAX-Phasen hindeuten. Die Reflexintensität von $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,449}\text{Sn}_{0,551}\text{C}$ ist im Vergleich zum ursprünglichen Pulverdiffraktogramm der MAX-Phase deutlich geringer, sodass von einer unvollständigen Exfolierung dieser Phase ausgegangen werden kann. Als Nebenphase wird bei der Exfolierung von $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,402}\text{Sn}_{0,596}\text{C}$ Al_2O_3 erhalten, wobei der Ursprung dieser Phase nicht eindeutig aufgeklärt werden kann. Bei der Exfolierung von $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,810}\text{Sn}_{0,190}\text{C}$ werden verbreiterte Reflexe im Bereich von $34 - 35^\circ/2\text{Theta}$ erhalten, welche nicht eindeutig identifiziert werden können. In allen Pulverdiffraktogrammen war TiC vorhanden, welches aus der MAX-Phasensynthese als Nebenprodukt erhalten wurde und durch die HF-Behandlung nicht entfernt werden kann. Eine Verschiebung des (002)-Reflexes durch Exfolierung, konnte nicht gezeigt werden, da dieser zum Teil in einigen Proben nicht sichtbar bzw. von geringer Intensität war. Die weitere Charakterisierung mittels Elektronenmikroskopie soll aufzeigen, ob eine Exfolierung der MAX-Phase zum MXen stattgefunden hat. Hierzu sind Bilder der Materialoberfläche in Abbildung 20 dargestellt.

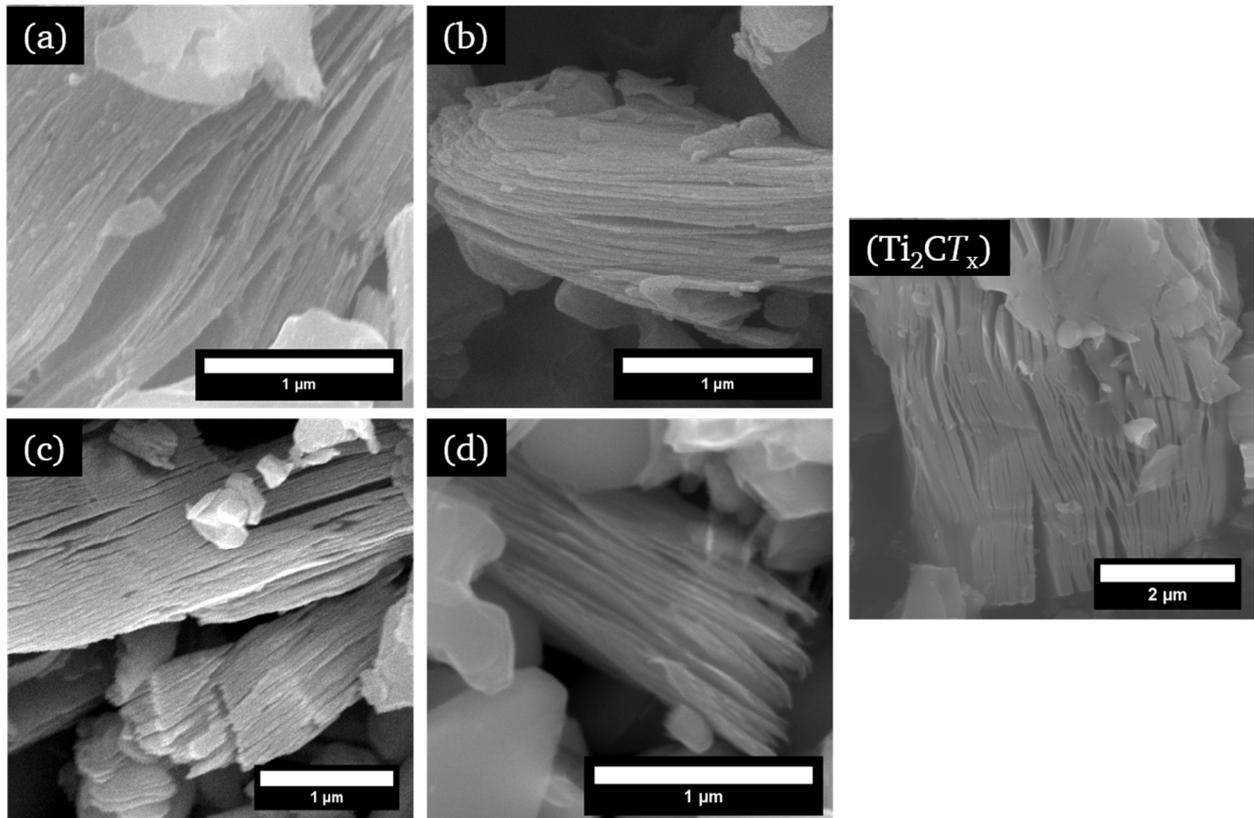


Abbildung 20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der HF-behandelten Phasen mit unterschiedlichem Sn-Gehalt im Vergleich zum Ti_2CT_x MXen, dabei sind die Ausgangsphasen (a) $Ti_2Al_{0,810}Sn_{0,190}C$, (b) $Ti_2Al_{0,449}Sn_{0,551}C$, (c) $Ti_2Al_{0,402}Sn_{0,598}C$ und (d) $Ti_2Al_{0,267}Sn_{0,733}C$.

Die Aufnahmen in Abbildung 20 zeigen die typische Schichtstruktur von MXenen (siehe Abbildung 20 Ti_2CT_x). Die zuvor gezeigte, dicht gepackte Schichtstruktur der MAX-Phase (siehe Abbildung 16) wird durch den Prozess der Exfolierung zu einer aufgeweiteten Schichtstruktur umgesetzt, sodass einzelne Schichten zu erkennen sind. Hierbei kann kein Einfluss der Substitution auf die erhalten MXen-Strukturen erkannt werden. An den gezeigten MXenen werden energiedispersive röntgenspektroskopischen Analysen durchgeführt und in Tabelle 4 dargestellt. Es werden lediglich die Elementanteile von Ti, Sn und Al betrachtet.

Tabelle 4: Ergebnisse aus der EDX-Analyse der exfolierten $Ti_2(Al_{1-y}Sn_y)C$ MAX-Phasen mit unterschiedlichem Sn-Gehalt. Die Bezeichnungen beziehen sich auf die in Abbildung 19 verwendeten Aufzählung.

Anteil Sn aus der Rietveld Verfeinerung	(a)	(b)	(c)	(d)
Titan (at%)	52 (1)	37 (2)	40 (1)	49 (1)
Aluminium / (at%)	1 (6)	3 (5)	1 (7)	2 (4)
Zinn (%)	0 (5)	4 (4)	1 (5)	0 (4)
Ti / Al + Sn	2:0,04	2:0,38	2:0,05	2:0,08

Anhand der Ergebnisse zeigt sich, dass, durch die Substitution der A-Schicht mit Zinn, die erhaltenen MAX-Phasen erfolgreich mit Flusssäure zu MXenen umgesetzt werden können. Für $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,449}\text{Sn}_{0,551}\text{C}$ kann die unvollständige Exfolierung anhand der elementspezifischen Untersuchung bestätigt werden. Demnach müsste für die $\text{Ti}_2\text{Al}_{0,449}\text{Sn}_{0,551}\text{C}$ MAX-Phase eine längere Exfolierungszeit gewählt werden.

Es kann festgestellt werden, dass durch die Substitution von Aluminium durch Zinn die Exfolierungszeit signifikant erhöht werden muss. Ein Grund dafür könnte das Redoxpotential der zwei Elemente darstellen. Das Redoxpotential von Zinn (-0,13 V) ist im Vergleich zu Aluminium (-1,661 V) höher, sodass die Exfolierung erschwert wird.^[125] 2018 wurde von Khazaei *et al.* die Exfolierbarkeit verschiedener MAX-Phasen theoretisch berechnet.^[54] Hierzu wurden die Kraftkonstanten (FC_i) an der M, A- und X-Position in Abhängigkeit der eingesetzten Elemente berechnet und mit den Werten der bereits exfolierten MAX-Phasen verglichen. Die berechneten Kraftkonstanten an der M- und X-Position sind deutlich höher als an der A-Position, sodass eine Exfolierung der A-Schicht hierdurch wahrscheinlich ist. Zudem wurde die Kraftkonstante an der A-Position in einer Ti_2AlC MAX-Phase mit $FC_A = 15,078 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$ berechnet, während bei Ti_2SnC ein Wert von $FC_A = 21,586 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$ erhalten wurde. Je niedriger der FC_A -Wert ist, desto leichter erfolgt eine Exfolierung der MAX-Phase, woraufhin die Exfolierung von Ti_2SnC im Vergleich zu Ti_2AlC infolge der Berechnungen schwerer abläuft. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die theoretischen Berechnungen von Khazaei *et al.*^[81]

3.1.2.5. Zusammenfassung der Substitution von Ti_2AlC mit Sn

Es konnte erfolgreich an der A-Position eine Substitution von Aluminium mit Zinn durchgeführt werden. Als Basis wurde Ti_2AlC gewählt und jeweils Aluminium in 20 %-Schritten mit Zinn bis Ti_2SnC substituiert. Die substituierten Proben wurden im Anschluss mittels XRD, REM und EDX charakterisiert. Aus den gemessenen Diffraktogrammen konnte mit steigendem Substitutionsgrad eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ Winkeln beobachtet werden. Anhand der Daten konnten die Gitterparameter und der exakte Sn-Gehalt bestimmt werden. Es wurde gezeigt, dass der Gitterparameter a der Vegard'schen Regel folgt, während c einen exponentiellen Verlauf besitzt und bei der reinen Ti_2SnC Phase aufgrund der Dichte abfällt. Die Gitterparameter wurden ins Verhältnis gesetzt und gegen den Sn-Gehalt aufgetragen. Hierdurch konnten die Werte mit der Literatur verglichen werden und zeigten einen nahezu identischen Verlauf.^[117] Die aus der Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Besetzungen für Sn lagen im Bereich der eingesetzten Stöchiometrie und konnten via EDX gestützt werden. In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde die typische dicht gepackte Schichtstruktur der MAX-Phasen ersichtlich, die sich mit zunehmendem Sn-Gehalt, wie zu erwarten, nicht ändert.

Eine anschließende Exfolierung dieser MAX-Phasen wurde durch Substitution von Aluminium mit Zinn erschwert. Die Reaktionszeit der Exfolierung musste mit steigendem Sn-Gehalt erhöht werden. Ein denkbarer Grund für die erschwerte Exfolierung könnte am höheren Redoxpotential von Zinn im

Vergleich zu Aluminium liegen. Zudem entsprechen die beobachteten Ergebnisse den theoretischen Berechnungen von Khazaei *et al.* über die Exfolierung verschiedener MAX-Phasen.^[81] Mit der entsprechenden Anpassung der Exfolierungsbedingung konnte für alle substituierten Phasen ein MXen erhalten werden. Durch die Verwendung von Flusssäure konnten sowohl Aluminium als auch Zinn erfolgreich aus der MAX-Phase herausgelöst werden. Dabei bildete Zinn fluoridische Salze, welche in Wasser löslich sind und während des Waschprozesses entfernt wurden. Die erfolgreiche Exfolierung wurde mittels XRD, sowie REM nachgewiesen und mit Ti_2CT_x verglichen. Wie bereits für Ti_2CT_x , waren nach der Exfolierung keine Reflexe der MAX-Phase im Diffraktogramm vorhanden. Die Nebenphase TiC wurde in allen Diffraktogrammen beobachtet. Am Rasterelektronenmikroskop war die charakteristische Struktur von MXenen weiterhin ersichtlich. Die zuvor gepackte Schichtstruktur der MAX-Phase weitet sich durch Exfolierung zu einer ziehharmonikaartigen Struktur auf. Eine besondere Auswirkung der Substitution mit Zinn auf die erhaltene Morphologie war nicht ersichtlich.

3.1.2.6. Synthese von $(Ti_{1-y}Cr_y)_2AlC$

Die Substitution von Ti in Ti_2AlC mit Cr (>99,5 %, 325 mesh, Sigma Aldrich) erfolgt analog der Synthese von $Ti_2(Al_{1-y}Sn_y)C$ in Kapitel 3.1.2.1. Die Substitution mit Chrom ist laut Literatur nicht für jedes stöchiometrische Verhältnis möglich ($y = 0,5, 1,5$).^[108, 110] Dennoch wird eine Substitution von Titan in Ti_2AlC mit Chrom für $y = 0,1$ und $y = 0,2$ durchgeführt und die Synthese mittels Mikrowellenheizen unterstützt. Die erhaltenen Phasen werden auf ihr Exfolierungsverhalten untersucht. In Tabelle 5 sind die eingesetzten Massenanteile zusammengefasst und in Abbildung 21 sind die aufgenommenen Temperaturverläufe aus der Synthese im Mikrowellenlaborofen abgebildet.

Tabelle 5: Einwaagen der Substitutionsreihe von Ti in Ti_2AlC mit Chrom.

	Cr Anteil	m(Ti)	n (Ti)	m(Cr)	n (Cr)	m(Al)	n (Al)	m(C)	n (C)
		/ g	/ mmol						
	0	0,355	7,42	-	-	0,130	4,82	0,045	3,71
$(Ti_{1-y}Cr_y)_2AlC$	0,1	0,318	6,64	0,038	0,74	0,129	4,79	0,044	3,69
	0,2	0,281	5,87	0,076	1,47	0,129	4,77	0,044	3,67

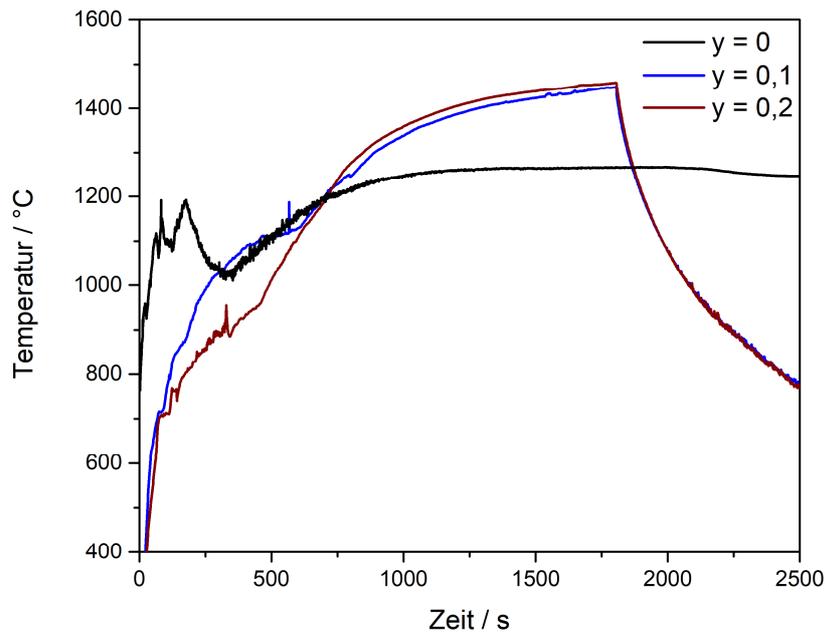


Abbildung 21: Temperaturprofil während der Synthese im Mikrowellenlaborofen aufgenommen mittels Infrarotpyrometer.

3.1.2.7. Charakterisierung und Diskussion der $\text{Ti}_{2-y}\text{Cr}_y\text{AlC}$ MAX-Phase

Die Charakterisierung von $\text{Ti}_{2-y}\text{Cr}_y\text{AlC}$ erfolgt mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. In Abbildung 22 sind die Diffraktogramme nebeneinander dargestellt.

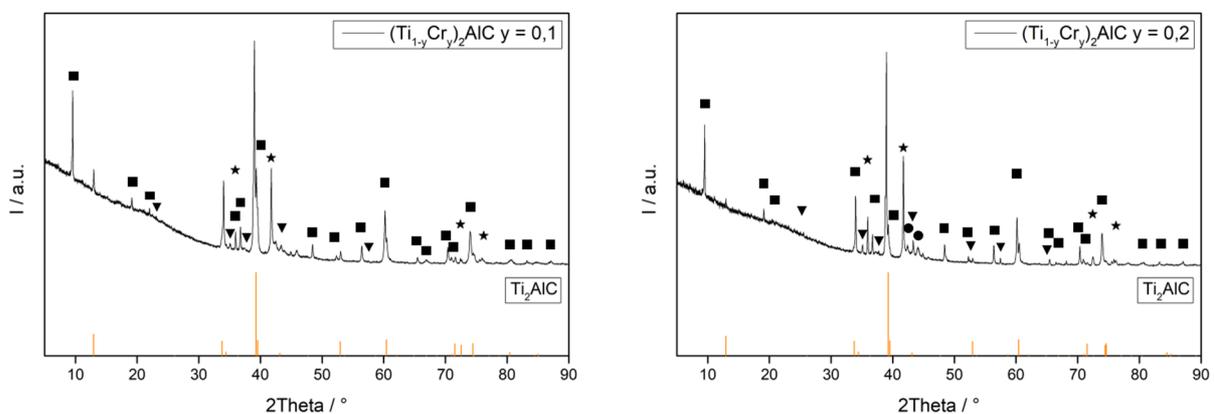


Abbildung 22: Diffraktogramme von $(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{AlC}$ mit $y = 0,1$ und $0,2$ im Vergleich zur Literatur. Des Weiteren sind die Reflexpositionen von Ti_2AlC (orange Linie) sowie die Nebenphasen Ti_3AlC_2 (■), Al_2O_3 (▼), C (●) und TiC (*) abgebildet.

Durch die Auswertung der Diffraktogramme wird ersichtlich, dass die angestrebte 211-MAX-Phase nicht als Hauptphase gebildet wurde. Stattdessen wird durch das Hinzufügen von Chrom in das Reaktionsgemisch bevorzugt die 312 MAX-Phase gebildet. Der Hauptreflex der 211- und der 312-MAX-Phase liegen mit einem Winkel von $39,28^\circ$ ^[126] für Ti_2AlC und $38,99^\circ$ ^[127] für Ti_3AlC_2 dicht beieinander, sodass eine Unterscheidung der beiden Phasen durch den intensivsten Reflex schwierig ist. Die eindeutige Unterscheidung beider Phasen kann durch den (002)-Reflex (Ti_2AlC) bzw. (00 $\bar{2}$)-Reflex (Ti_3AlC_2) erfolgen. Dieser liegt für Ti_2AlC bei $12,94^\circ$ ^[126] und für Ti_3AlC_2 bei $9,52^\circ$ ^[127]. Anhand dieser

Reflexe können beide Phasen eindeutig zugeordnet werden. Außerdem wird bei einem Vergleich der Diffraktogramme ersichtlich, dass durch den formal höheren Anteil an Chrom die Bildung der 211-MAX-Phase weiter unterdrückt wird. Die bevorzugte Bildung der 312-MAX-Phase könnte entweder aufgrund des stöchiometrischen Defizits an Titan oder durch das zusätzliche Chrom im Reaktionsgemisch verursacht werden. Weiterhin könnte auch die höhere Temperatur während der Synthese als mögliche Ursache für die Bildung der 312-MAX-Phase verantwortlich sein. Aus dem Phasendiagramm des Ti-Al-C Systems ist bekannt, dass die Bildung dieser MAX-Phase erst bei höheren Temperaturen ($>1400\text{ °C}$) stattfindet.^[128] Daher wird die Synthese einer 211-MAX-Phase im Mikrowellenofen bei 1350 °C , 1450 °C und 1600 °C durchgeführt. Das Temperaturprofil der Reaktionen ist in Abbildung 23 dargestellt.

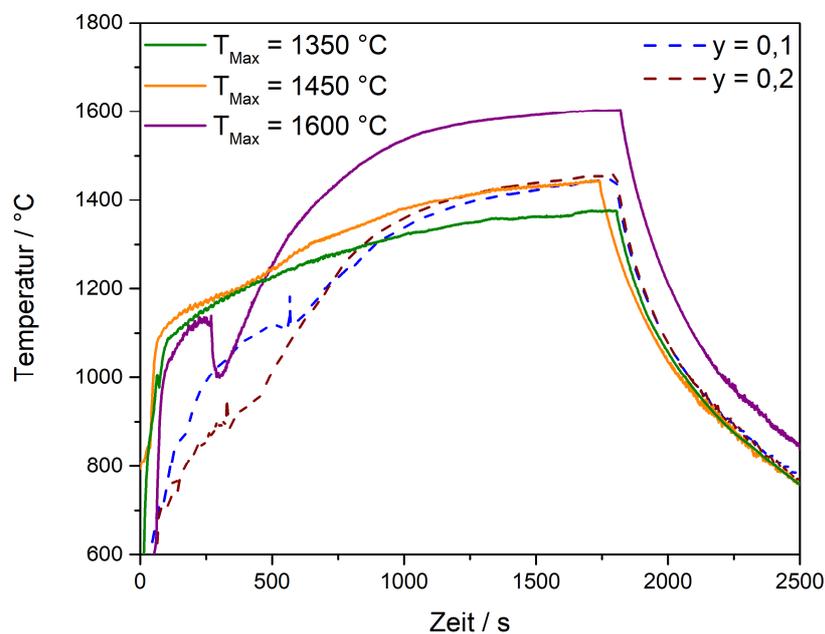
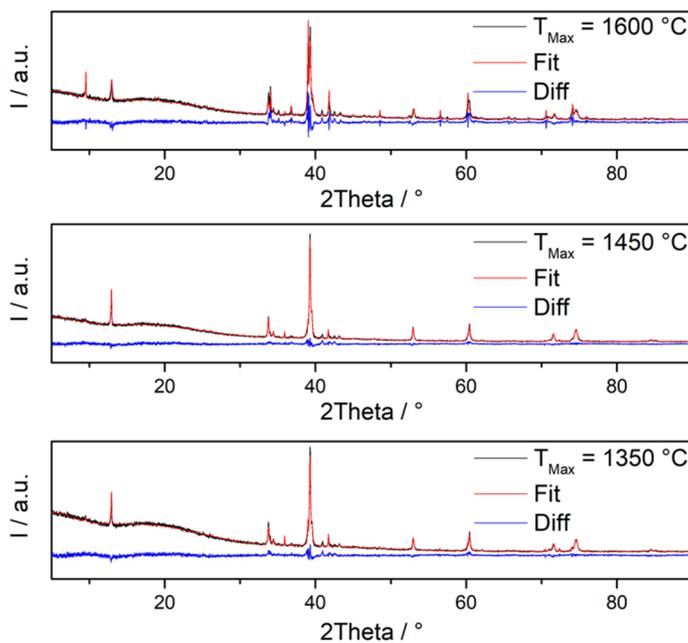


Abbildung 23: Temperaturprofil den Synthesen von Ti_2AlC bei 1350 °C , 1450 °C und 1600 °C im Vergleich zu den substituierten Proben.

Die synthetisierten Phasen werden zu Pulver gemahlen und mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Anhand der kristallografischen Daten werden mittels Rietveld-Methode die Phasenanteile in den Proben quantifiziert. Die Rietveld-Anpassung der Daten und die erhaltenen Phasenanteile sind in Abbildung 24 dargestellt.



	1600 °C
Anzahl verfeinerten Parameter	33
GOF	2,01
Phasenanteile	Ti ₃ AlC ₂ = 26 (1) Ti ₂ AlC = 73 (1) TiC = 1 (1)
	1450 °C
Anzahl verfeinerten Parameter	33
GOF	1,35
Phasenanteile	Ti ₃ AlC ₂ = 5 (1) Ti ₂ AlC = 92 (1) TiC = 3 (1)
	1350 °C
Anzahl verfeinerten Parameter	33
GOF	1,34
Phasenanteile	Ti ₃ AlC ₂ = 8 (1) Ti ₂ AlC = 88 (1) TiC = 4 (1)

Abbildung 24: Rietveld-Anpassung der Röntgendiffraktionsdaten und ermittelte Phasenanteile (rechts) von Ti₂AlC, welches bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurde.

Sowohl bei 1350 °C als auch bei 1450 °C wird die 211-MAX-Phase mit ~90 % als Hauptphase gebildet. Als Nebenphase wird TiC und die 312-MAX-Phase erhalten. Durch die weitere Erhöhung der Temperatur auf 1600 °C wird eine leichte Verschiebung der Anteile ersichtlich. Die erhöhte Temperatur führt dazu, dass ca. 20 % weniger 211-MAX-Phase und stattdessen die 312-MAX-Phase mit höherem Anteil gebildet wird. Demnach kann angenommen werden, dass der zusätzliche Anteil an Chrom mit ausschlaggebend für die erhaltene bevorzugte Bildung der 312-MAX-Phase war.

Um die Substitution der MAX-Phase zu veranschaulichen, sind in Abbildung 25 die Pulverdiffraktogramme zusammengefasst. Zusätzlich ist der Bereich zwischen 38° und 40° vergrößert dargestellt. Zusätzlich zu den MAX-Phasen werden die Nebenphasen TiC, Al₂O₃ und Kohlenstoff erhalten. Die geringen Anteile an Al₂O₃ stammen wahrscheinlich aus der Oxidation mit Luftsauerstoff aufgrund eines Bruchs der Quarzglasampulle während der Reaktion. TiC tritt als Nebenphase bei der Ti₂AlC Synthese auf, während die Reste an Kohlenstoff im Diffraktogramm durch nicht reagierte Anteile an Kohlenstoff zu erklären sind.

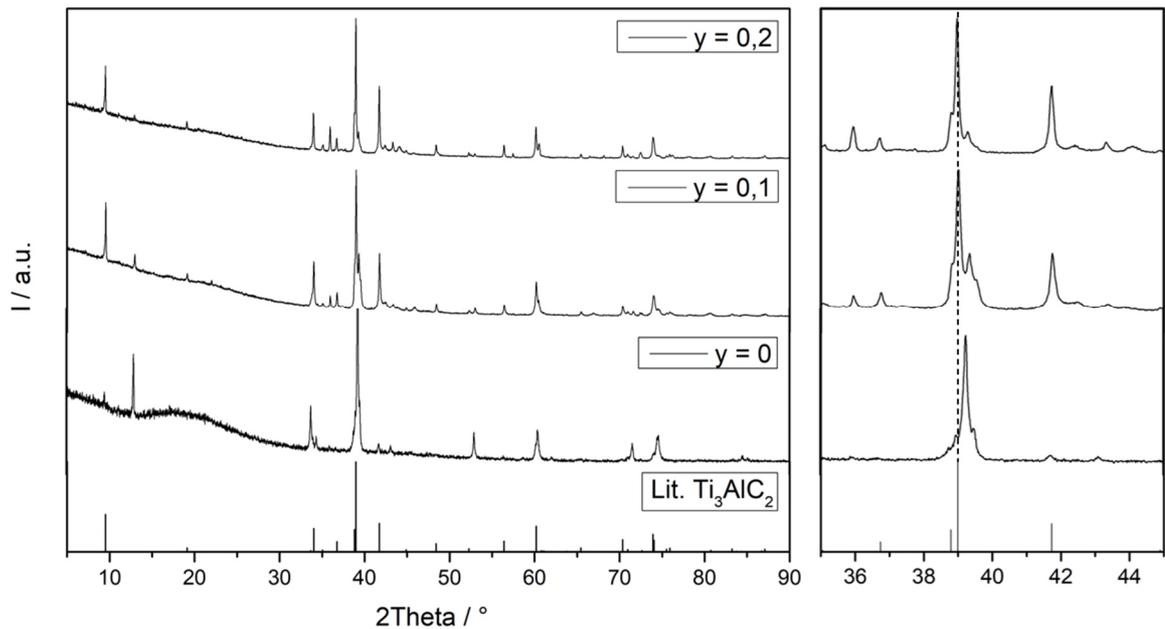


Abbildung 25: Diffraktogramme der MAX-Phasen mit $y_{\text{formal}} = 0,1$ und $0,2$ mit einem vergrößerten Ausschnitt zwischen $38^\circ - 40^\circ$ im Vergleich zur Literatur.

Bei der Betrachtung des Hauptreflexes von Ti_2AlC ($39,32^\circ$) kann keine Verschiebung in den synthetisierten Proben beobachtet werden. Für Ti_3AlC_2 , kann eine leichte Verschiebung des (002)-Reflexes von $39,052^\circ$ (Literaturwert für den (002)-Reflex)^[127] auf $39,015^\circ$ (10 % $\text{Cr}_{\text{formal}}$) und $38,990^\circ$ (20 % $\text{Cr}_{\text{formal}}$) beobachtet werden. Im Folgenden werden Rietveld Verfeinerungen der Diffraktionsdaten an den kristallografischen Daten der Proben durchgeführt und somit der Substitutionsgrad bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse aus der Rietveld-Verfeinerung wird für beide MAX-Phasen in Abbildung 26 dargestellt und in Tabelle 6 zusammengefasst.

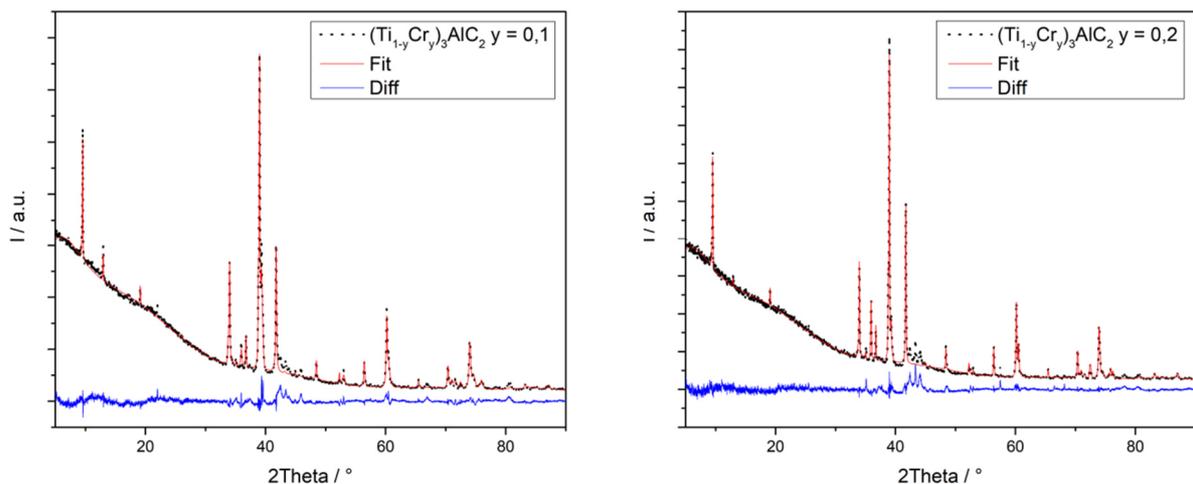


Abbildung 26: Rietveld-Anpassung der Diffraktionsdaten von $(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_3\text{AlC}_2$ mit $y = 0,1$ (links) und $0,2$ (rechts). Das gemessene Diffraktogramm (schwarze Punkte), das berechnete Diffraktogramm (rot) und die Differenzkurve (blau) sind zusammen aufgetragen.

Tabelle 6: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Diffraktionsdaten von $(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_3\text{AlC}_2$ mit $y = 0,1$ und $0,2$.

	$(\text{Ti}_{0,89}\text{Cr}_{0,11})_3\text{AlC}_2$	$(\text{Ti}_{0,87}\text{Cr}_{0,13})_3\text{AlC}_2$	Ti_3AlC_2 (Lit.) ^[127]
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	$P63/mmc$	$P63/mmc$	$P63/mmc$
Gitterparameter (Å)	$a = 3,0835$ (4) $c = 18,6120$ (24)	$a = 3,0835$ (4) $c = 18,6106$ (20)	$a = 3,073$ (1) $c = 18,557$ (5)
occ (Cr)	0,112 (13)	0,130 (49)	
Volumen der Elementarzelle (Å ³)	153,25 (5)	153,25 (4)	153,592
Dichte (g·cm ⁻³)	4,1 (2)	4,2 (3)	
Anzahl verfeinerter Parameter	36	34	
R_{exp}	2,38	2,18	
R_{wp}	5,68	6,40	
R_{p}	3,68	3,96	
R_{Bragg}	3,422	2,048	
GOF	2,39	2,93	
Phasenanteile (%)	$\text{Ti}_3\text{AlC}_2 = 89,3$ (5) $\text{Ti}_2\text{AlC} = 6,3$ (4) $\text{TiC} = 4,4$ (2)	$\text{Ti}_3\text{AlC}_2 = 85,2$ (5) $\text{Ti}_2\text{AlC} = 1,8$ (3) $\text{TiC} = 13,0$ (4)	

Mittels der Rietveld-Verfeinerungen werden die exakten Stöchiometrien der substituierten 312-MAX-Phasen mit $(\text{Ti}_{0,89}\text{Cr}_{0,11})_3\text{AlC}_2$ und $(\text{Ti}_{0,87}\text{Cr}_{0,13})_3\text{AlC}_2$ ermittelt. Die erhaltenen Gitterparameter für a unterscheiden sich geringfügig voneinander, während c innerhalb der Varianz der Literaturwerte für Ti_3AlC_2 ($3.065 \leq a \leq 3.0786$ Å und $18.487 \leq c \leq 18.73$ Å)^[116, 127, 129-130] liegt. Hierbei kann eine Substitution von Titan durch Chrom in die Elementarzelle nicht eindeutig nachgewiesen werden. In der Arbeit von Burr *et al.* wurde die Substitution mit 5 % und 30 % untersucht, wobei bei 5 % lediglich 2 % Chrom in die Ti_3AlC_2 Struktur substituiert wurde.^[131] Für die $(\text{Cr}_{0,02}\text{Ti}_{0,98})_3\text{AlC}_2$ -MAX-Phase wurden laut Burr *et al.* die Gitterparameter $a = 3,0744$ (9) Å und $c = 18,567$ (7) Å ermittelt und lagen ebenfalls im Bereich der unsubstituierten Phase. Bei einem Substitutionsgrad von 30 % wurde keine Bildung der MAX-Phase erzielt und es wurde beschrieben, dass durch die Erhöhung des Chrom-Anteils die Bildung von TiC und Al_xCr_y -Kompositen bevorzugt wird. Die berechneten GOF-Werte liegen mit 2,39 und 2,93 über dem idealen Wert von 1,0, sodass die Ergebnisse möglicherweise abweichen können. Im Folgenden werden die gewichteten Phasenanteile durch die Rietveld-Verfeinerung ermittelt. Durch das hinzugefügte Chrom wird die Bildung von Ti_2AlC (6,3 % für $y_{\text{formal}} = 0,1$ und 1,8 % für $y_{\text{formal}} = 0,2$) unterdrückt und die 312-MAX-Phase bevorzugt gebildet, sodass Ti_3AlC_2 mit 89,3 % und 85,2 % gebildet wird. Zudem führt der höhere Anteil an Chrom zu einer Verschlechterung der Synthese, da mehr TiC als Nebenphase gebildet wird (4,4 % für $y_{\text{formal}} = 0,1$ und 13,0 % für $y_{\text{formal}} = 0,2$). Für die weitere

Charakterisierung werden die Materialien mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abbildung 27).

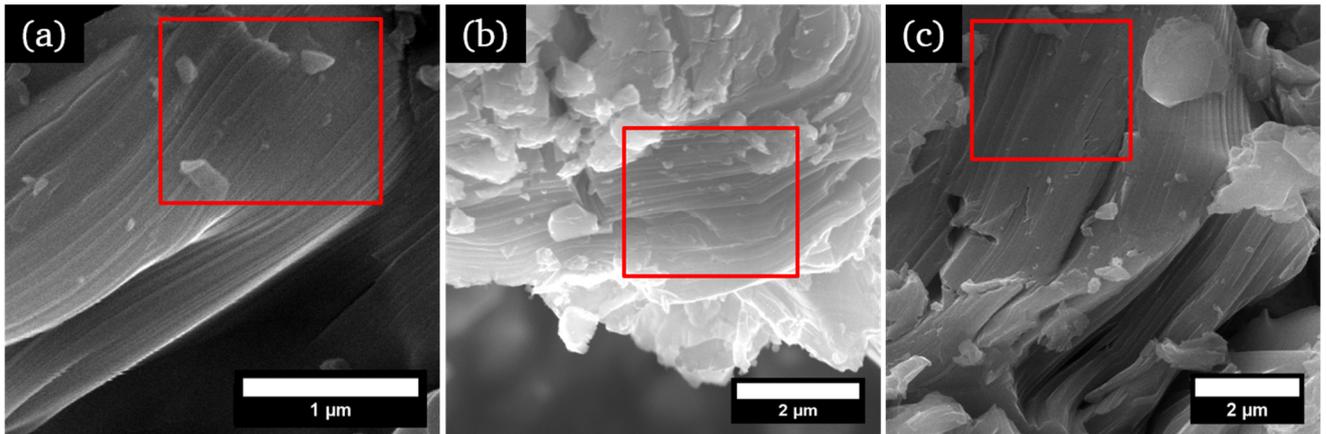


Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (a) Ti₂AlC, (b) (Ti_{1-y}Cr_y)₂AlC mit y = 0,1 und (c) (Ti_{1-y}Cr_y)₂AlC mit y = 0,2. Die roten Rechtecke markieren die Bereiche in der eine zusätzliche EDX-Messung durchgeführt wurde.

Es werden für beide MAX-Phasen die typischen Schichtstrukturen erhalten. Die Substitution von Titan hat keinen Einfluss auf die Schichtmorphologie. Bei genauerer Betrachtung kann jedoch erkannt werden, dass die Schichten bei (Ti, Cr)₃AlC₂ (b und c) dicker als bei Ti₂AlC (a) sind. Die Auswertung der Schichten ergibt eine Dicke von 0,127 (5) µm für (Ti, Cr)₃AlC₂ (c) im Vergleich zu Ti₂AlC (a) mit 0,034 (6) µm. Zusätzlich werden an den rot markierten Bereichen in Abbildung 27 EDX Messungen durchgeführt und die Elementarzusammensetzung bestimmt. Die EDX-Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Ergebnisse aus der EDX-Analyse von (Ti_{1-y}Cr_y)₃AlC₂ mit y = 0,1 und 0,2.

(Ti _{1-y} Cr _y) ₃ AlC ₂	Ti / at%	Cr / at%	Al / at%	C / at%
y = 0,1	39 (2)	5 (4)	16 (2)	39 (5)
y = 0,2	41 (1)	7 (3)	16 (2)	36 (6)

Aus dem Verhältnis der Summe von Titan und Chrom zu Al wird ein nahezu ideales Verhältnis von 3 : 1 erhalten, wodurch die zuvor beschriebene Bildung der 312-MAX-Phase bestätigt wird. Für (Ti_{0,89}Cr_{0,11})₃AlC₂ wird mittels EDX ein Chrom-Gehalt von 11,4 Gew.-% erhalten. Im Gegensatz dazu wird für (Ti_{0,87}Cr_{0,13})₃AlC₂ ein etwas höherer Chrom-Gehalt von 14,6 Gew.-% berechnet, wodurch die hohe Abweichung bei der Bestimmung von Chrom mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie zustande kommt. Dennoch stimmten die gemessenen Werte mit den Werten aus der Rietveld-Verfeinerung nahezu überein und bestätigen somit die Ergebnisse.

3.1.2.8. Exfolierung von (Ti_{1-y}Cr_y)₃AlC₂

Die gezielte Substitution von Titan mit Chrom in der 211-MAX-Phase wurde nicht erreicht, stattdessen wird die Bildung der substituierten 312-MAX-Phase beobachtet. Daraufhin werden die zuvor

synthetisierten $(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_3\text{AlC}_2$ Proben exfoliert und die Auswirkung der Substitution auf den Exfolierungsprozess beobachtet. Jeweils 200 mg der MAX-Phasen werden in 10 mL einer 40 Gew.-% Flusssäurelösung (Suprapur®, Merck) suspendiert. Die Suspension wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in der Zentrifuge aufgetrennt. Hierfür wird eine Zentrifuge Megafuge 1.0 von Heraeus verwendet und die Suspension 5 min bei 4000 rpm zentrifugiert. Die überstehende Lösung ist grün und wird dekantiert. Der Rückstand wird in 40 mL Wasser resuspendiert. Anschließend wird die Suspension erneut mittels Zentrifuge aufgetrennt und dekantiert. Dieser Vorgang wird wiederholt bis der pH-Wert der überstehenden Lösung neutral ist. Das HF-freie schwarze Pulver wird im Trockenschrank (T6030, Heraeus®) bei 80 °C getrocknet.

3.1.2.9. Charakterisierung und Diskussion des $\text{Ti}_{2-y}\text{Cr}_y\text{C}_7\text{x}$ MXens

Die trockenen schwarzen Pulver werden mittels Röntgenpulverdiffraktion untersucht. In Abbildung 28 die Pulverdiffraktogramme nach Exfolierung von $(\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y)_3\text{AlC}_2$ mit $y_{\text{formal}} = 0,1$ und 0,2 dargestellt.

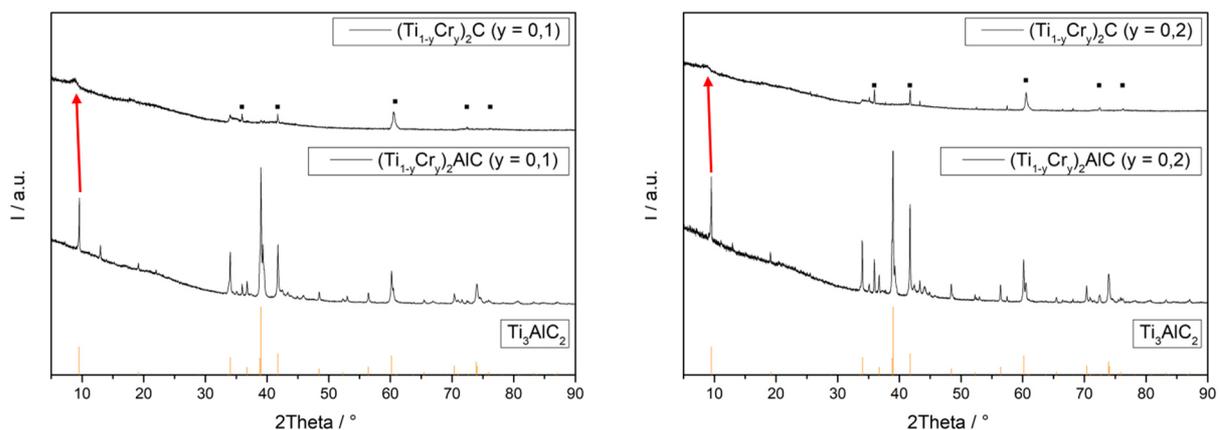


Abbildung 28: Pulverdiffraktogramme der exfolierten Proben im Vergleich zu der MAX-Phasen (Literatur) und der Reflexposition von Ti_3AlC_2 . Im linken Diffraktogramm ist die Probe mit $y = 0,1$ und rechts die Probe mit $y = 0,2$ gezeigt. Die quadratischen Symbole markiert die Nebenphase TiC.

Aus den Diffraktogrammen ist zunächst ersichtlich, dass hauptsächlich die Reflexe von TiC vorliegen, welches während der MAX-Phasen-Synthese als Nebenphase gebildet wird und nach der HF-Behandlung weiterhin im Material verbleibt. Die Reflexe der MAX-Phase werden in beiden Diffraktogrammen nicht mehr beobachtet. Die Verschiebung des $(00\bar{2})$ -Reflexes (roter Pfeil) wird in der Literatur häufig beschrieben und deutet auf eine erfolgreiche Synthese des MXens hin.^[11, 124] Um die erfolgreiche Exfolierung zu verifizieren, werden REM-Aufnahmen der MXene gemacht (Abbildung 29).

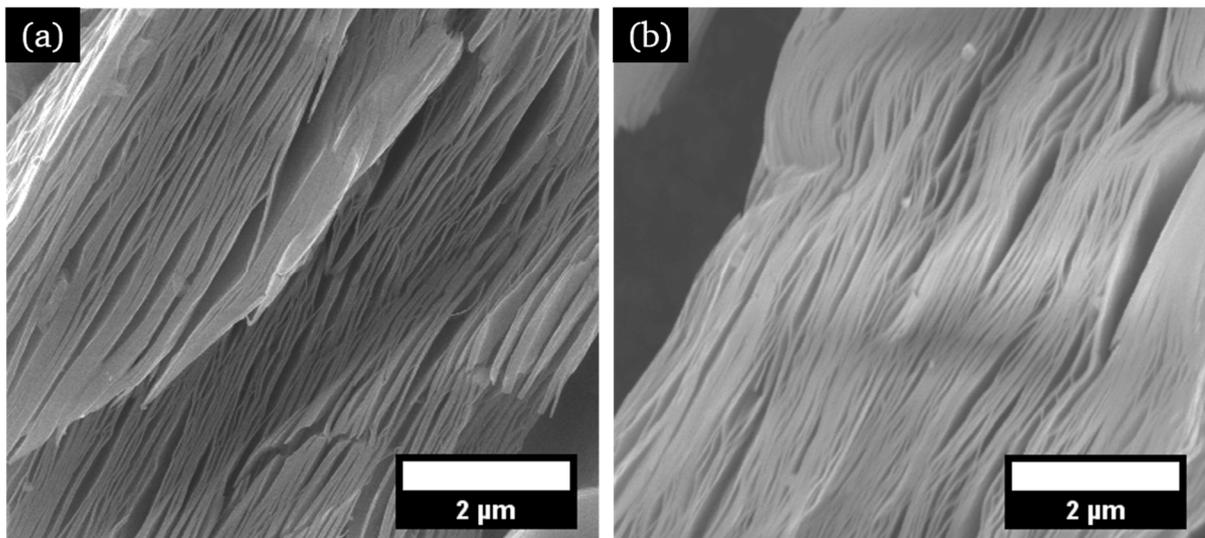


Abbildung 29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der exfolierten Proben von (a) $(\text{Ti}_{0,89}\text{Cr}_{0,11})_3\text{AlC}_2$ und (b) $(\text{Ti}_{0,87}\text{Cr}_{0,13})_3\text{AlC}_2$.

Anhand der REM-Aufnahmen wird die deutliche Aufspaltung der MXen Schichten durch Exfolierung ersichtlich. Die ziehharmonikaartige Schichtstruktur ist für MXene nach Exfolierung mit Flusssäure charakteristisch. Ein Einfluss der Substitution auf die erhaltenen MXene kann nicht beobachtet werden. Im Weiteren werden röntgenspektroskopische Analysen an einem Partikel des $(\text{Ti}_{0,87}\text{Cr}_{0,13})_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXens durchgeführt. Dazu ist in Abbildung 30 eine TEM-Aufnahme und die gemessenen Elementanteile an zwei Punkten gezeigt.

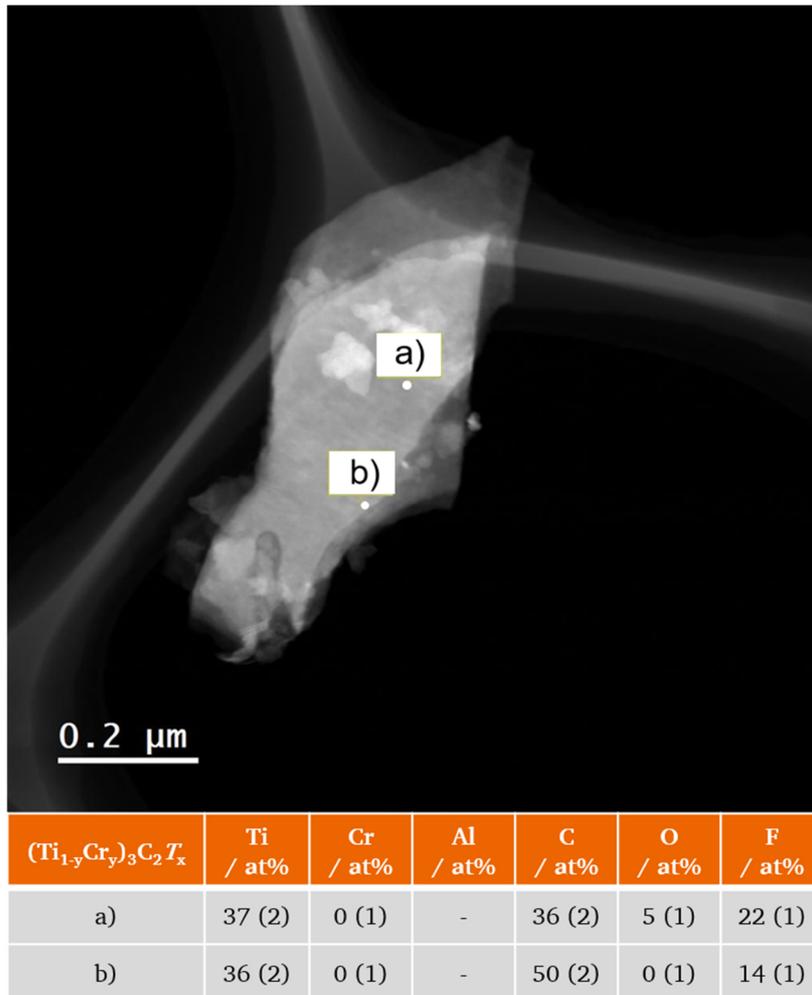


Abbildung 30: Dunkelfeld-TEM Aufnahme eines MXens Partikels nach Exfolierung von $(\text{Ti}_{0,87}\text{Cr}_{0,13})_3\text{AlC}_2$ mit elementspezifischen Analysen an zwei markierten Stellen.

Die Untersuchung der Elementverhältnisse mittels EDX an zwei Stellen ergab, dass durch die Exfolierung Aluminium und Chrom vollständig herausgelöst werden kann. Gleichzeitig wird durch den Prozess der Exfolierung mittels Flusssäure die typische MXen-Struktur beibehalten. Um den Einfluss von Chrom auf das hergestellte MXen zu untersuchen, werden zudem Elektronenbeugungsbilder von einem $(\text{Ti}_{0,87}\text{Cr}_{0,13})_3\text{C}_2\text{T}_x$ -Partikel mittels TEM aufgenommen und in Abbildung 31 abgebildet.

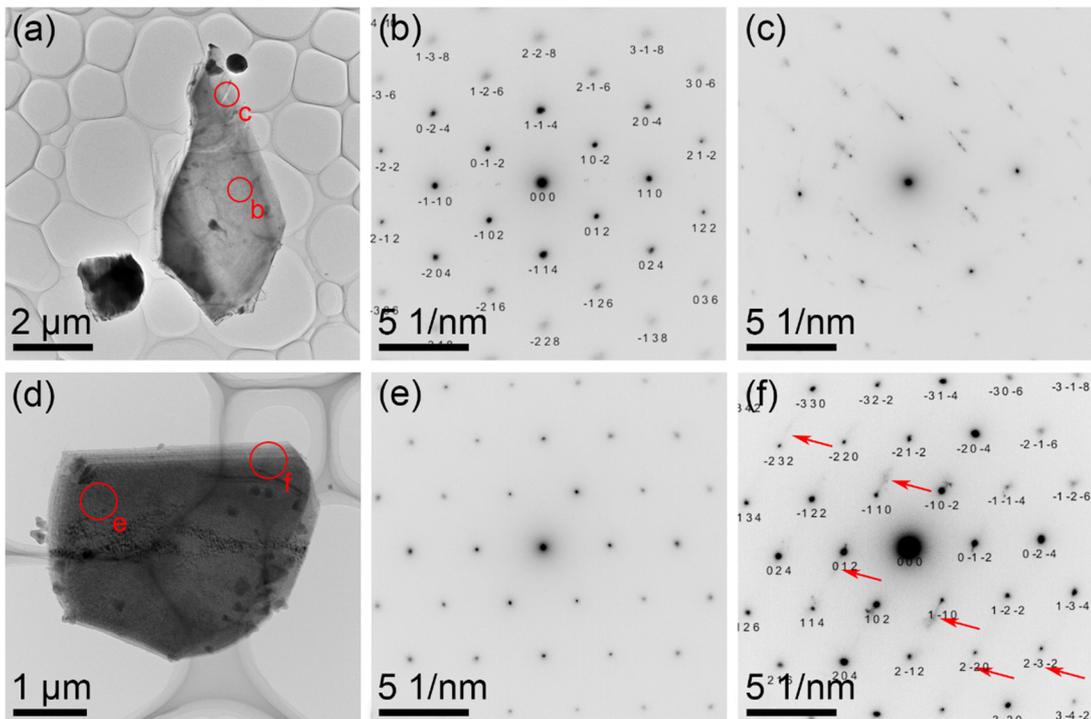


Abbildung 31: Hellfeld-TEM-Aufnahme eines exfolierten $(\text{Ti}_{0,87}\text{Cr}_{0,13})_3\text{AlC}_2$ -Partikels (d) im Vergleich zu einer unsubstituierten Probe (a). An den rot markierten Bereichen werden Beugungsexperimente durchgeführt und in (b), (c) für (a) und (e), (f) für (d) dargestellt.

In der Hellfeld-TEM-Aufnahme (d) ist ein Ausschnitt eines mit HF behandelten $(\text{Ti}_{0,87}\text{Cr}_{0,13})_3\text{AlC}_2$ Partikels dargestellt. Der Partikel besteht aus übereinander liegenden Schichten. An den zwei markierten Bereichen werden Beugungsexperimente (SAED, *selected area electron diffraction*) durchgeführt und in Abbildung 31 (e) und (f) gezeigt. Der markierte Bereich (f) wird im Randbereich des Partikels aufgenommen, während der Bereich (e) näher am Zentrum aufgenommen ist. Zwischen beiden Beugungsbildern ist ein klarer Unterschied zu erkennen. Hierbei wird entlang der (102)-Raumrichtung eine diffuse Streuung der Beugungspunkte, welche durch die roten Pfeile angedeutet ist, beobachtet. Die diffuse Streuung deutet auf eine statistische Häufung von kristallografischen Stapelfehler entlang dieser Zonenachse hin.^[132-133] Im zweiten SAED Bild (e) werden klar definierte Beugungspunkte erhalten, welche aufgrund der höheren Schichtdicke im Zentrum entstehen. Die dickere Schicht führt dazu, dass häufig auftretende Gitterpunkte überwiegen und dadurch andere Signale überlagern, sodass keine diffusen Streuungen im Zentrum auftreten. Da die Exfolierung einer rein chromhaltigen MAX-Phase mit Flusssäure zum Zerfall der Phase führt,^[134] ist das Herauslösen von Chrom aus der quaternären MAX-Phase ebenfalls denkbar. Diese Fehlstellen im Kristallgitter können zur beobachteten diffusen Streuung führen. Im Vergleich zu den substituierten Proben werden ähnliche Beugungsphänomene an (b) und (c) der unsubstituierten Probe (a) erhalten. Bei genauerer Untersuchung von (c) entspricht das Beugungsmuster im Randbereich nicht einer geordneten Defektstruktur, welche entlang einer kristallografischen Achse verläuft. Das Beugungsmuster weist auf Kristallfehler im Randbereich hin, welche aufgrund der Exfolierung auftreten. In Abhängigkeit der verwendeten Exfolierungsmittel werden

in SAED Bildern verschiedene Effekte auftreten. Diese werden in Abbildung 32 am Beispiel einer Exfolierung von Ti_3AlC_2 mit LiF/HCl , 40 %-ige und 10 %-ige Flusssäure gezeigt.

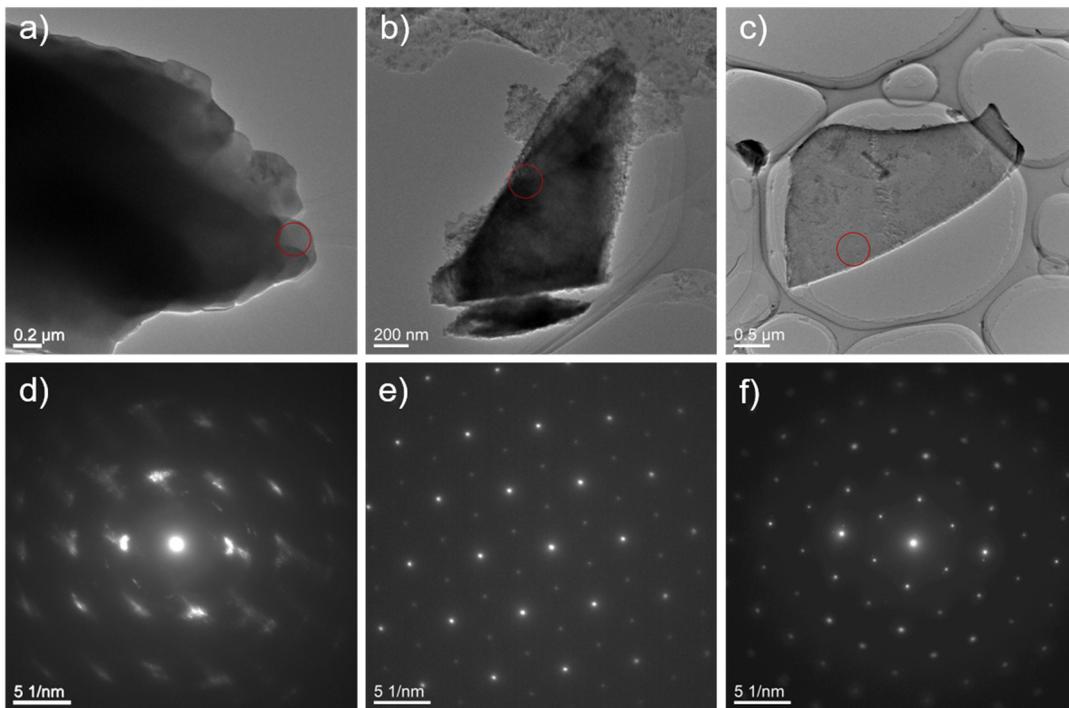


Abbildung 32: Dunkelfeld-TEM-Aufnahme von exfolierten Ti_3AlC_2 Partikeln mit verschiedenen Exfolierungsmitteln. Als Exfolierungsmittel wurde 40 %-ige HF (a), 10 %-ige (b) und die Mischung aus LiF/HCl (c) verwendet. An den rot markierten Bereichen werden Beugungsexperimente durchgeführt und in (d) für (a), in (e) für (b) und (f) für (c) dargestellt.

Durch die Verwendung einer hochkonzentrierten Flusssäurelösung (a) wurde im Beugungsbild (d) deutlich das Vorhandensein von undefinierten Kristallfehlern beobachtet. Im Vergleich dazu wurde durch die niedrigkonzentrierte Flusssäure (b) ein klar definiertes Beugungsbild (e) erhalten. Hierbei wurden keine Kristallfehler im SAED Bild beobachtet. Dies wurde auch bei der Exfolierung mit LiF/HCl (c) erhalten. Zudem konnte im dem SAED Bild (f) intensivere Beugungspunkte beobachtet werden. Ein Grund dafür könnte an der Vermessung einer einzelnen Schicht im Beugungsexperiment (c) liegen, sodass die Beugungspunkte in zweiter Ebene intensiver erscheinen. Andererseits könnte dies auch an der Verwendung von LiF/HCl als Exfolierungsmittel liegen. Aus Abbildung 32 wird deutlich, dass durch die Variation der Exfolierungsmittel nicht die definierten Defekte aus Abbildung 31 (f) erhalten werden. Die Ergebnisse zeigen, dass erst durch das Herauslösen von Chrom die beschriebenen Defekte auftreten.

3.1.2.10. Zusammenfassung der Substitution von Ti mit Cr in Ti₂AlC

Das ursprüngliche Ziel war die Substitution von Titan mit Chrom in Ti₂AlC und die anschließende Exfolierung dieser Phase, um ein chromhaltiges MXen zu erhalten. Das erhaltene MXen wurde charakterisiert und der Einfluss der Substitution auf die Exfolierung bestimmt. Während der Synthese der MAX-Phase wurde Titan durch kleine Mengen Chrom substituiert. Die Substitution führte jedoch zur bevorzugten Bildung der 312 MAX-Phase. Dies konnte sowohl mittels Röntgendiffraktion sowie Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Die Reflexintensität der 211-MAX-Phase nahm mit steigendem Anteil an Chrom ab, sodass daraus geschlossen werden kann, dass sich die 211 MAX-Phase bereits bei einer Einwaage von geringen Mengen an Chrom (<10 %) nicht mehr bildet. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Unterdrückung der Bildung von Ti₂AlC konnte durch weitere Versuche ohne Chrom bei höheren Temperaturen widerlegt werden. Die Rietveld-Verfeinerung der Daten ergab eine leichte Verschiebung der Gitterparameter $a = 3,073$ zu $a = 3,0835(4)$ ($y = 0,2$, $a = 3,087(4)$) und $c = 18,557$ zu $c = 18,612$ (3) ($y = 0,2$, $c = 18,612(2)$). Zudem lagen die berechneten Besetzungen für Chrom mit (Ti_{0,89}Cr_{0,11})₃AlC₂ und (Ti_{0,87}Cr_{0,13})₃AlC₂ in einem ähnlichen Bereich, sodass die ermittelten Gitterparameter nicht zur Unterscheidung beider Proben verwendet werden konnten. Dennoch deutet die geringe Verschiebung der Gitterparameter auf eine mögliche Substitution an der Titanposition hin. Die errechneten Phasenanteile in der Probe bestätigen die zuvor beschriebene, unterdrückte Bildung der 211-MAX-Phase. Am Rasterelektronenmikroskop konnte die charakteristische, dicht gepackte Schichtstruktur der MAX-Phasen beobachtet werden. Ein Einfluss der Substitution konnte nicht gezeigt werden. Die weitere Analyse mittels EDX ergab ein nahezu ideales 3:1 Verhältnis des M-Element zum A-Element. Zudem wurden Substitutionsgrade von 11 % ((Ti_{0,89}Cr_{0,11})₃AlC₂) und 14 % ((Ti_{0,87}Cr_{0,13})₃AlC₂) bestimmt.

Die Exfolierung der substituierten MAX-Phasen mit Flusssäure konnte erfolgreich durchgeführt werden. Im Diffraktogramm waren keine Reflexe der MAX-Phase nach Exfolierung vorhanden, was auf eine vollständige Exfolierung der MAX-Phase hindeutet. Die erfolgreiche Exfolierung konnte zudem mittels REM bestätigt werden. Hierbei konnten, ausgehend von den dichtgepackten Schichtstrukturen, aufgefächerte Strukturen von Schichten beobachtet werden. Anhand von Beugungsbildern konnte im Randbereich des Partikels diffuse Streuung beobachtet werden. Die diffuse Streuung in den Beugungsbildern kann durch Fehlstellen im Kristallgitter erklärt werden. Dabei ist denkbar, dass durch Substitution mit Chrom mit anschließender Exfolierung nicht ausschließlich Aluminium, sondern auch Chrom herausgelöst wurde und es hierdurch zu Fehlstellen in der Kristallstruktur kommt. Dieselbe Beobachtung wurde von Zhou *et al.* bei der Substitution mit Sc, V und Zr im entsprechenden MXen Ti₄N₃ erhalten.^[135] Weiterhin ist eine Feinanalyse der MAX-Phase interessant, um die Position der Chrom-Substitution zu bestimmen und diese mit den beobachteten Fehlstellen gegenüber zu stellen. Im Weiteren konnte durch EDX-Analysen nachgewiesen werden, dass Chrom nicht mehr im MXen-Partikel

vorhanden ist. Bei dem SAED-Bild im Zentrum konnte keine diffuse Streuung beobachtet werden. Jedoch ist der Partikel an dieser Stelle dicker, sodass, durch Überlagerung der Schichten, die Beugungspunkte häufiger erscheinen und die diffuse Streuung durch das klare Beugungsbild nicht weiter sichtbar ist. Im Vergleich dazu konnte bei MXenen von reinen ternären MAX-Phasen keine diffuse Streuung, weder im Zentrum noch im Randbereich, beobachtet werden.

Sang *et al.* beschrieb erstmals die Beobachtung von Fehlstellen im Ti_3CT_x -MXen mittels Transmissionselektronenmikroskop.^[136] Die dazu durchgeführten DFT-Berechnungen bestätigten die Defektstruktur des MXens und beschrieben den Einfluss der Fehlstellen auf die Eigenschaften des MXens. Weitere theoretische Rechnungen von Hu *et al.* zeigten, dass Fehlstellen in der Struktur zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, einer Reduzierung der Steifheit und infolgedessen zu einer Erhöhung der Flexibilität führen.^[136] Zudem wurde von Bandyopadhyay *et al.* der Einfluss von Defekten auf die magnetoelektrische Struktur von MXenen beschrieben.^[137] Die durchgeführten Rechnungen zeigten system- und defektabhängige Metall zu Halbleiter und Halbleiter zu Metall Eigenschaften. Für einige MXene wurden auch magnetische Eigenschaften vorhergesagt, die durch die Anwesenheit von ungepaarten Elektronen im aufgespalteten *d*-Orbital aufgrund von Defekten hervorgerufen werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass Fehlstellen dazu genutzt werden können, um Pt-Atome zu immobilisieren. Wodurch gesteigerte katalytischen Aktivitäten in der HER- und NRR-Reaktion (Stickstoffreduzierungsreaktion, *nitrogen-reduction-reaction*) erhalten werden.^[138-139] Zhao *et al.* immobilisierte Pt in die Defektstruktur von $\text{Ti}_{3-y}\text{C}_2\text{T}_x$ und zeigte die katalytische Aktivität von $\text{Pt}/\text{Ti}_{3-y}\text{C}_2\text{T}_x$ in der Synthese von Aminen zu Amiden mit CO_2 als C1-Quelle.^[140] Eine gezielte Synthesemethode zur Herstellung von Defekten in MXenen ermöglichen somit neue Ansätze zur weiteren Optimierung ihrer katalytischen Aktivität.

3.1.3. MXen-Hybrid Materialien

3.1.3.1. Genehmigung

Die Ergebnisse in diesem Kapitel wurden bereits veröffentlicht. Im weiteren Verlauf werden Abbildungen, Textabschnitte und Tabellen aus der Veröffentlichung mit Genehmigung von M. H. Tran, T. Schäfer, A. Shahraei, M. Dürrschnabel, L. Molina-Luna, U. I. Kramm, C. S. Birkel, *ACS Applied Energy Materials* **2018**, 1, 3908 verwendet und teilweise adaptiert. Copyright © 2018 American Chemical Society.

3.1.3.2. Stand der Literatur zu MXen-Hybrid-Materialien

Durch die Kombination verschiedener Materialien können interessante stoffspezifische Eigenschaften erhalten werden. Die Zusammenführung von anorganischen und organischen Materialien können hybridische Materialien mit veränderten Eigenschaften erzeugt werden. Anorganische Komponenten können beispielsweise die mechanische und chemische Stabilität von Polymeren verbessern.^[141] Im

Gegensatz dazu kann durch organische Komponenten die Biokompatibilität anorganischer Materialien verbessert werden.^[142] Eine weitere Klasse von Materialien zur Veränderung von Eigenschaften sind responsive Polymere, welche auf äußere Reize mit einer Veränderung ihrer Eigenschaften reagieren.^[143] Äußere Reize können beispielweise Licht, Temperatur, mechanischer Stress, Druck oder elektrische bzw. magnetische Felder sein. Ist die Veränderung reversibel, werden die Materialien als intelligente Materialien bezeichnet und sind vielversprechende Materialien in der Anwendung als Sensoren und Wirkstoffträger.^[144]

MXene bieten aufgrund ihrer Eigenschaften^[9] eine interessante Grundlage, um anorganische/organische Komposit- und Hybridmaterialien herzustellen. Bei einem Kompositmaterial sind die Komponenten lediglich physikalisch miteinander vermischt, während sie bei einem hybridischen Material durch chemische Bindungen miteinander verbunden sind.^[145] Seit der Entdeckung von MXenen wurden zahlreiche Komposite mit verschiedenen Polymeren hergestellt und auf mögliche Anwendungen untersucht. Dazu muss auf das Review von Jimmy *et al.* hingewiesen werden, welcher eine Übersicht zur Synthese und möglichen Anwendungen von MXen-Kompositmaterialien enthält.^[146] Durch die Vermischung von MXenen mit Polymeren konnten ihre physikalische Eigenschaften erheblich verbessert werden. Zhi *et al.* untersuchte beispielsweise die mechanische Festigkeit (Fließspannung, Zugfestigkeit) von Polyurethan, welche durch das Hinzufügen von $Ti_3C_2T_x$ deutlich verbessert wurde.^[147] Zudem konnte von Cao *et al.* gezeigt werden, dass durch die Vermischung eines MXens in PE-LLD (Lineares Polyethylen niederer Dichte) dessen thermische Stabilität erhöht wurde.^[148] Kompositmaterialien aus MXenen zeigen vielversprechende Eigenschaften für die Anwendung als Biosensor^[149], Membran für die Abwasserreinigung^[150-151], Kontrastmittel in der Tumorthherapie^[152], Superkondensator^[153-154] und Material für die elektromagnetische Abschirmung^[21, 155]. Die Herstellung von Hybridmaterialien ist im Vergleich zu Kompositmaterialien wesentlich anspruchsvoller. Eine tiefere Kenntnis über die Oberflächenfunktionalität von MXenen wird vorausgesetzt und sie sind weitaus weniger erforscht als MXen-Komposite. Durch die terminale Hydroxidgruppe auf der Oberfläche eines MXens kann eine Funktionalisierung erreicht und dadurch die Herstellung eines Hybridmaterials erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Funktionalisierung von MXenen mittels organischer Moleküle. So gelang Wang H. *et al.* die Funktionalisierung der Oberfläche von $Ti_3C_2T_x$ mit Benzolsulfonsäure, wodurch das MXen eine verbesserte Wasser Dispergierbarkeit erhielt.^[156] In einer weiteren Arbeit konnte Wang *et al.* Imidazol-Moleküle auf $Ti_3C_2T_x$ mittels Fällungspolymerisierung und anschließender Quaternisierung funktionalisieren.^[157] Auch Polymere wurden bereits kovalent an MXene angebunden. Hierzu konnten von Taloub *et al.* Polypyridobisimidazol-Fasern, über 3-Aminopropyl-triethoxysilan als Anker-molekül, an $Ti_3C_2T_x$ gebunden werden.^[158] Im Vergleich zu einer reinen Faser konnte dadurch die Scherfestigkeit signifikant erhöht werden.

Des Weiteren ist die Immobilisierung eines funktionellen Monomers auf der Oberfläche mit anschließender Polymerisation eine weitere Möglichkeit, um MXen-Hybride herzustellen. Dazu gelang Chen *et al.* erstmals die Anbindung von Poly[2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat] auf der Oberfläche eines V_2CT_x über eine selbstinitiierte Photoanbindung und eine anschließende Photopolymerisation (SIPGP, *self initiated photografting and photopolymerization*).^[159] Das Hybridmaterial wies sowohl hydrophile als auch hydrophobe Eigenschaften auf, die durch thermische Stimulation reversibel verändert wurden. Zusätzlich konnten sie die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit durch das Einleiten von Kohlenstoffdioxid in eine Suspension aufzeigen. Chen *et al.* konnte ein Azobenzol- $Ti_3C_2T_x$ Hybridmaterial herstellen, indem das kationische Azobenzol (4-butyl-(4'-(4-bromobutoxy)phenyl)azobenzol) durch elektrostatische Interaktion am negativ geladenen MXen über Selbstassemblierung angebunden wurden. Die Selbstassemblierung konnte hierbei durch die Bestrahlung mit UV-Licht reguliert werden.^[160]

3.1.3.3. Synthese eines $Ti_2C T_x$ -Hybrid-Materials

Zu Beginn wird die Ti_2AlC -MAX-Phase durch Exfolierung zum Ti_2CT_x -MXen umgesetzt. Die Synthese von Ti_2AlC verläuft analog der Synthese in Kapitel 3.1.2.1. Anschließend werden 200 mg des Ti_2AlC als Pulver in 20 mL Flusssäure (40 %-ige, Merck KGA) suspendiert. Dabei wird die MAX-Phase langsam portionsweise in die vorgelegte Flusssäure gegeben, wobei es zu einer starken Wasserstoffentwicklung kommt. Die Exfolierung erfolgt innerhalb von 4 h bei Raumtemperatur. Im Anschluss wird die Suspension in PTFE-Zentrifugenröhrchen (Nalgene™ Oak Ridge Zentrifugenröhrchen, ThermoFischer Scientific) überführt und 5 min in der Zentrifuge (Megafuge 1.0, Heraeus) mit 5000 rpm aufgetrennt. Der gesamte flüssige Überstand wird in einem gesonderten Abfallgefäß aufgefangen. Das erhaltene Pulver wird mit 40 mL VE-Wasser erneut aufgeschlämmt und zentrifugiert. Insgesamt werden sechs Waschprozesse durchgeführt, bis sich in der Lösung ein neutraler pH-Wert einstellt. Anschließend wird das Pulver über Nacht im Trockenschrank (T6030, Heraeus) bei 120 °C getrocknet. Durch die Exfolierung mit Flusssäure wird eine Kombination aus Sauerstoff-, Hydroxid- und Fluor-Oberflächenfunktionalitäten erhalten. Um ein MXen-Hybrid Material herzustellen, werden die Hydroxid-Gruppen auf der Oberfläche als Ankerstellen benutzt. Dazu wird in Zusammenarbeit mit R. Brilmayer und Prof. A. Andrieu-Brunsen zunächst ein Iniferter an die Hydroxid-Gruppen gebunden, der als Radikalstarter, Transferreagenz und Terminator in der kontrollierten radikalischen Polymerisation dient. Als Iniferter wird in dieser Arbeit N,N-(Diethylamino)dithiocarbamoyl-benzyl-(trimethoxy)silane (SBDC) verwendet. Die Synthese von SBDC wird in Anlehnung an De Boer *et al.*^[161] und Brilmayer *et al.*^[162] durchgeführt. Alle Arbeiten werden unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff umgesetzt. Zunächst wird Natriumdiethyldithiocarbamat Trihydrat (STC, Sigma Aldrich ACS Reagenz) in Methanol umkristallisiert und davon 1,71 g (10,0 mmol) in 10 mL getrocknetem Tetrahydrofuran (THF wasserfrei,

Sigma Aldrich) gelöst. Die erhaltene Lösung wird in eine Lösung aus 2,12 g (8,59 mmol, 95 %) p-(Chloromethyl)-phenyltrimethoxysilan (abc GmbH) in 10 mL getrocknetem THF gegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird entstandenes Natriumchlorid durch Filtration abgetrennt und die Lösung bei vermindertem Druck eingengt. Es werden dadurch 2,41 g SBDC als hellgelbe Flüssigkeit erhalten. Für die Anbindung von SBDC an die Oberfläche von Ti_2CT_x werden 190 mg SBDC in 13 mL getrocknetem Toluol (>99,5 %, AnalaR NORMAPUR® ACS, VWR GmbH) gelöst und mit 9,8 mg Ti_2CT_x versetzt. Die erhaltene Suspension wird 90 – 120 min bei 80 °C vorsichtig gerührt und im Anschluss mittels Zentrifuge (Megafuge 1.0, Heraeus) aufgetrennt. Anschließend wird das Pulver in Toluol resuspendiert und erneut zentrifugiert. Der Vorgang wird vier Mal wiederholt, um nicht angebundenes SBDC abzutrennen. Im Anschluss wird das schwarze Pulver erneut mit THF gewaschen, zentrifugiert und unter verminderten Druck getrocknet. Die nachfolgende Polymerisation von 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylat (DMAEMA) auf der Oberfläche des MXens wird durch eine oberflächeninitiierte Photo-Iniferter-Polymerisation (SI-PIMP, *surface initiated photo iniferter mediated polymerization*) realisiert. Dazu werden 5 mL entstabilisiertes DMAEMA (98 %, Sigma Aldrich) in 5 mL Dimethylformamid (99,8 % DMF wasserfrei, Sigma Aldrich) gelöst. Das getrocknete MXen wird vorgelegt, evakuiert und mit Stickstoff begast. Die DMAEMA Lösung wird unter inerten Bedingungen zum MXen hinzugefügt und 5 min mit Stickstoff entgast. In einem Abstand von 3 cm wird die Suspension 30 – 40 min mit einer UV-Lampe (320 – 400 nm, Lumatec UV-Technik Superlite 410) bestrahlt und dadurch die Polymerisation initiiert. Die Polymerisation wird nach Zunahme der Viskosität beendet und anschließend aufgereinigt. Dazu wird die viskose Suspension mit THF aufgeschwemmt und in der Zentrifuge aufgetrennt. Das erhaltene Pulver wird mit THF gewaschen und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Eine schematische Darstellung der Reaktionsschritte ist in Abbildung 33 dargestellt.

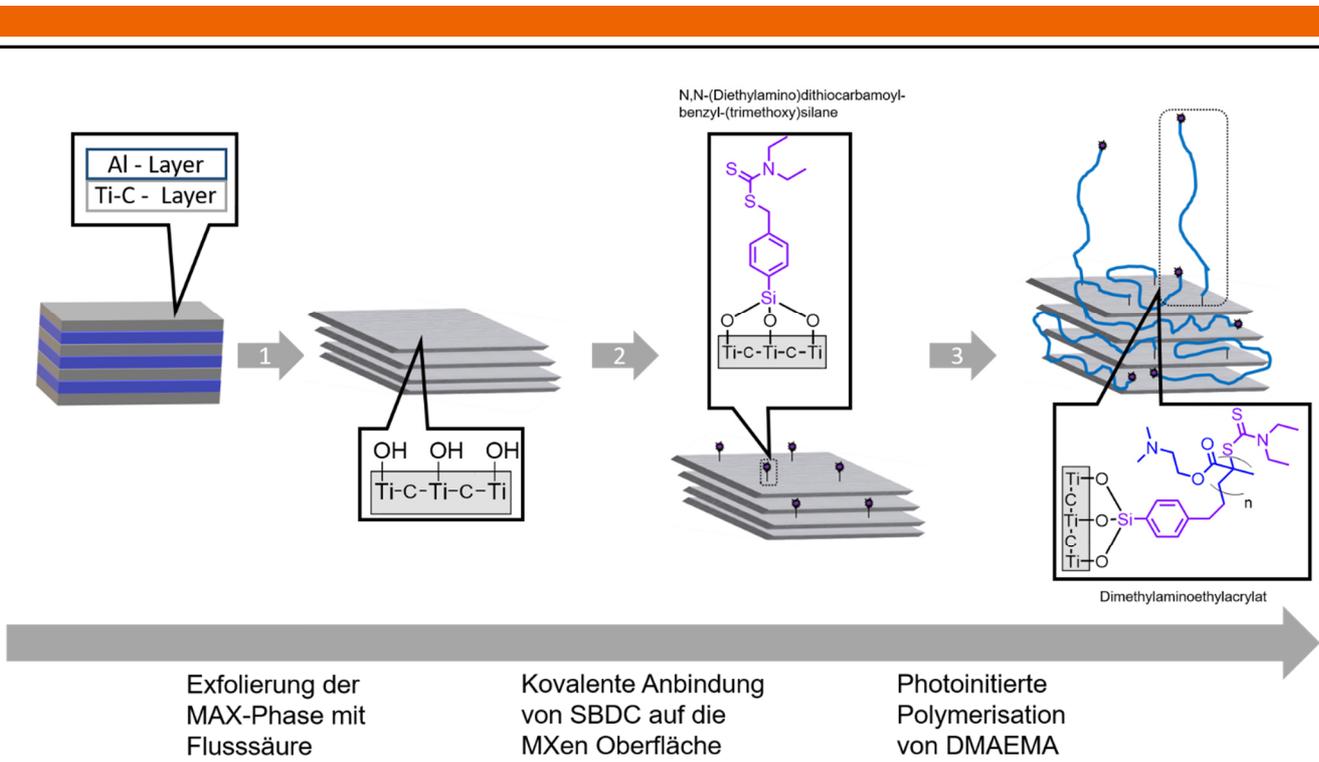


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Synthese eines MXen-Hybrid-Materials. Als Ausgangsmaterial wird die Ti_2AlC MAX-Phase zunächst mit HF exfoliert (1) und auf das erhaltene MXen im nächsten Schritt (2) mit SBDC funktionalisiert. Die anschließende Polymerisierung (3) von DMAEMA auf der Oberfläche des MXens wird durch die Bestrahlung mittels UV-Licht initiiert.

3.1.3.4. Charakterisierung des $Ti_2C T_x$ -Hybrid-Materials

Für die Charakterisierung des Materials werden von der MAX-Phase, dem MXen und dem polymerisierten MXen Röntgenpulverdiffraktogramme und rasterelektronenmikroskopische Abbildungen aufgenommen. Das Hybrid-Material wird zusätzlich mittels Infrarot-Spektroskopie, XPS und TG analysiert. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 34 dargestellt.

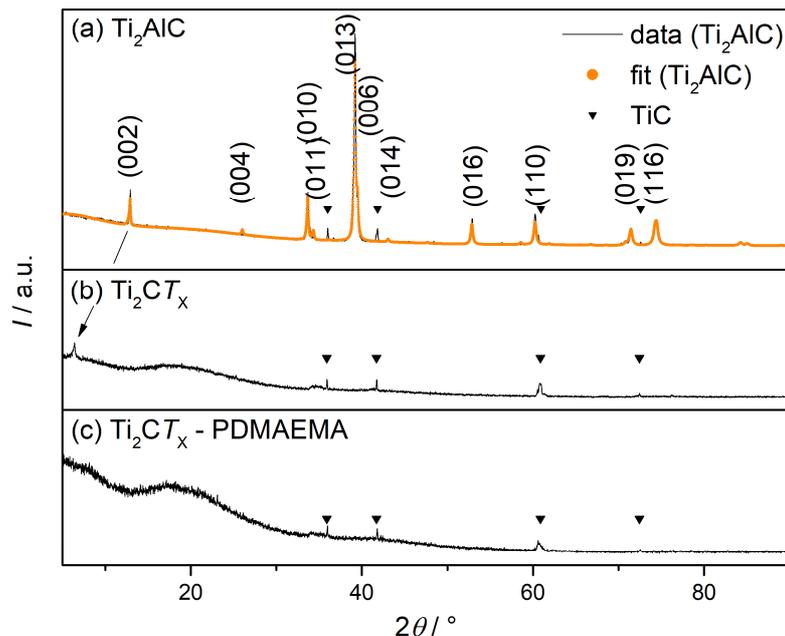


Abbildung 34: Diffraktogramm von (a) der MAX-Phase mit Miller'schen Indizes, (b) der exfolierten Probe und (c) nach Funktionalisierung des MXens mit PDMAEMA. Die Nebenphase TiC wird mit Dreiecken im Diagramm markiert.

Das Diffraktogramm in Abbildung 34 zeigt in (a) die angepasste MAX-Phase mit Reflexlagen, in (b) die exfolierte Probe und in (c) das Hybrid-Material. Die Exfolierung der MAX-Phase zum MXen kann durch den Vergleich von (a) und (b) gezeigt werden. Durch die Behandlung mit Flusssäure sind die Reflexe von Ti_2AlC mit Ausnahme des (110)-Reflexes und (002)-Reflexes nicht mehr vorhanden. Weiterhin kann im Diffraktogramm eine Verschiebung des (002)-Reflexes beobachtet werden. Die Verschiebung wurde in der Literatur durch die Vergrößerung der Elementarzelle in Richtung der c -Achse, aufgrund der Exfolierung von Aluminium und der anschließenden Einlagerung von Wasser zwischen den MX-Schichten beschrieben.^[51] Der (110)-Reflex ist davon nicht beeinflusst und nicht verschoben. Nach der Anbindung und Polymerisation an Ti_2CT_x ist im Diffraktogramm ein Anstieg des amorphen Anteils ($5^\circ - 30^\circ$) ersichtlich. Weiterhin sind in allen Diffraktogrammen kleine Mengen TiC vorhanden, welches als Nebenprodukt in der Synthese der MAX-Phasen auftritt. Die Synthese wird zusätzlich mittels REM verfolgt. Die Bilder zeigen die Oberflächenmorphologie des Materials und sind in Abbildung 35 dargestellt.

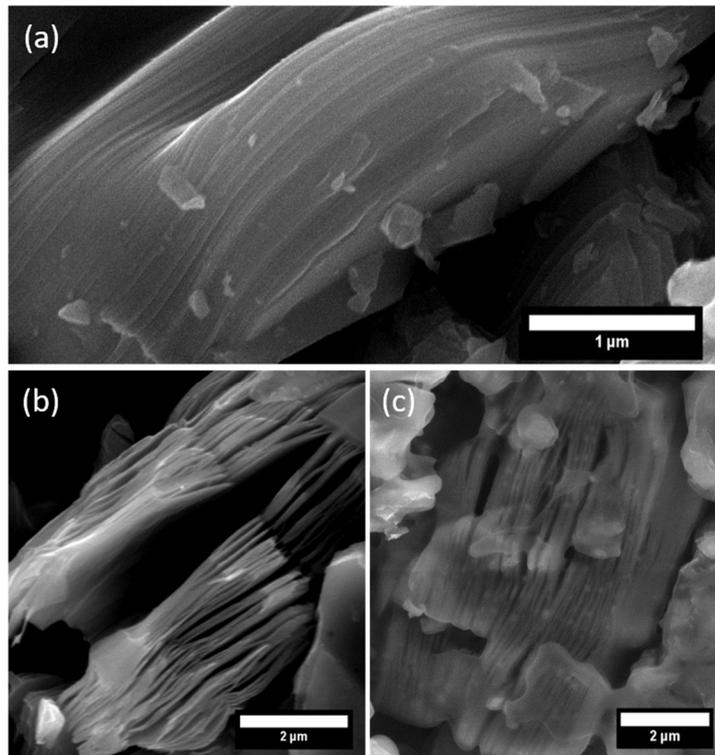


Abbildung 35: Aufnahme der Oberflächenmorphologie am Rasterelektronenmikroskop von (a) der MAX-Phase, (b) dem MXen und (c) dem MXene-PDMAEMA Hybrid-Material.

Die besondere Schichtstruktur der MAX-Phase kann deutlich in Abbildung 35 (a) erkannt werden. Das Bild zeigt einen Partikel mit einer Dicke von $\sim 1,5 \mu\text{m}$, der aus vielen ca. 20 nm - 30 nm dicken Schichten aufgebaut ist. Durch die Exfolierung mit Flusssäure werden die Schichten voneinander gelöst und haben sich, wie in Abbildung 35 (b) dargestellt, voneinander entfernt. Nach der Polymerisierung kann eine dünne amorphe Ummantelung des MXens mit dem Polymer mittels HREM (Abbildung 35 (c)) gezeigt werden. Die weiteren Analysen des Hybrid-Materials via IR-Spektroskopie und XPS bestätigen die erfolgreiche Anbindung der Iniferter und die Polymerisierung von DMAEMA auf der Oberfläche des MXens. In Abbildung 36 ist das IR-Spektrum von zwei Hybrid-MXenen im Vergleich zur MAX-Phase und dem unfunktionalisierten MXen dargestellt. Für die IR-spektroskopische Untersuchung werden die Proben in Pulverform untersucht. Dabei wird darauf geachtet, dass die MXen-Hybridmaterialien vorher mehrmals mit THF gewaschen werden, um nicht angebundenes PDMAEMA zu entfernen.

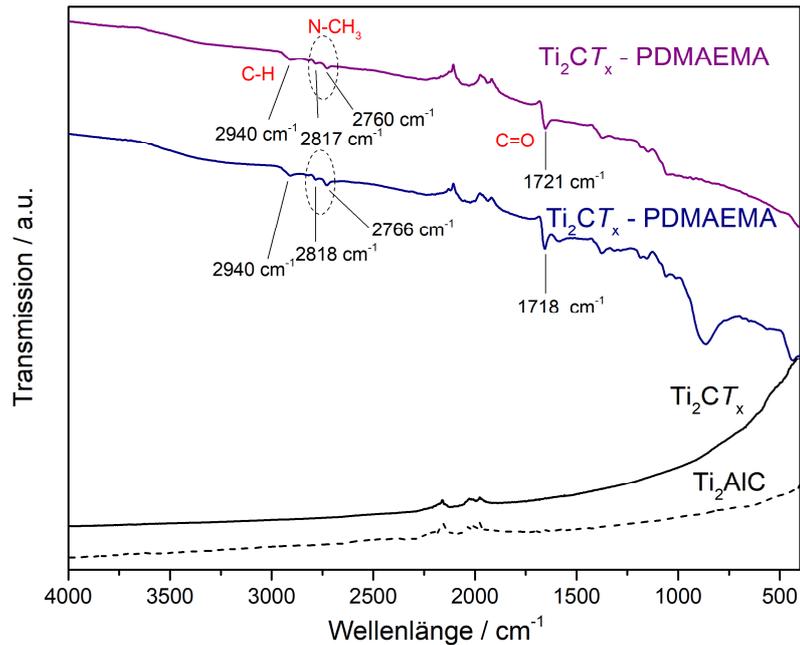


Abbildung 36: Infrarotspektrum der Hybrid-Materialien (blau und lila), im Vergleich zur MAX-Phase (gestrichelt) und dem unfunktionalisierten MXen (schwarz).

Sowohl die MAX-Phase als auch das MXen enthalten keine IR-aktiven Gruppen, sodass erwartungsgemäß keine Signale im IR Spektrum vorhanden sind. Dies wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben.^[163-166] Das geringe Rauschen bei 1900 – 2200 cm^{-1} stammt aus der Messung mittels ATR-Aufsatz. Der verwendete Diamant besitzt in der Theorie keine IR-Aktivität, jedoch wird an den C-C Bindungen durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ein Dipolmoment erzeugt, welches in dem beschriebenen Bereich ein geringes Signal zeigt. In den meisten Fällen ist dies nicht problematisch, da die meisten wichtigen funktionellen Gruppen nicht in diesem Bereich liegen. PDMAEMA besitzt mehrere Gruppen, welche im IR-Spektrum sichtbar werden, welche alle im Spektrum gefunden und zugeordnet werden können.^[167-168] Die Carbonyl-Streckschwingung befindet sich bei 1721 cm^{-1} und die Amid-Vibrationsschwingung kann bei 2760 cm^{-1} und 2817 cm^{-1} beobachtet werden. Im Vergleich zu freiem PDMAEMA ist die Carbonyl-Schwingung leicht verschoben und kann durch die kovalente Bindung am MXen erklärt werden.^[169-171] Somit kann von einer erfolgreichen Anbindung des Polymers auf die Oberfläche des Ti_2CT_x -MXens ausgegangen werden. Weiterhin kann keine C=C-Doppelbindung bei ca. 1640 cm^{-1} beobachtet werden, sodass davon ausgegangen wird, dass kein Restmonomer (DMAEMA) im Material vorliegt.^[172] In einer zweiten Synthese wird ein nahezu identisches Spektrum erhalten. Das Hybrid-Material wird mittels XPS charakterisiert, um die kovalente Anbindung des Polymers aufzuzeigen. Dazu ist in Abbildung 37 das XPS Spektrum des Hybrid-Materials (blaues Spektrum, rechts) im Vergleich zum reinen MXen (rotes Spektrum, links) gegenübergestellt.

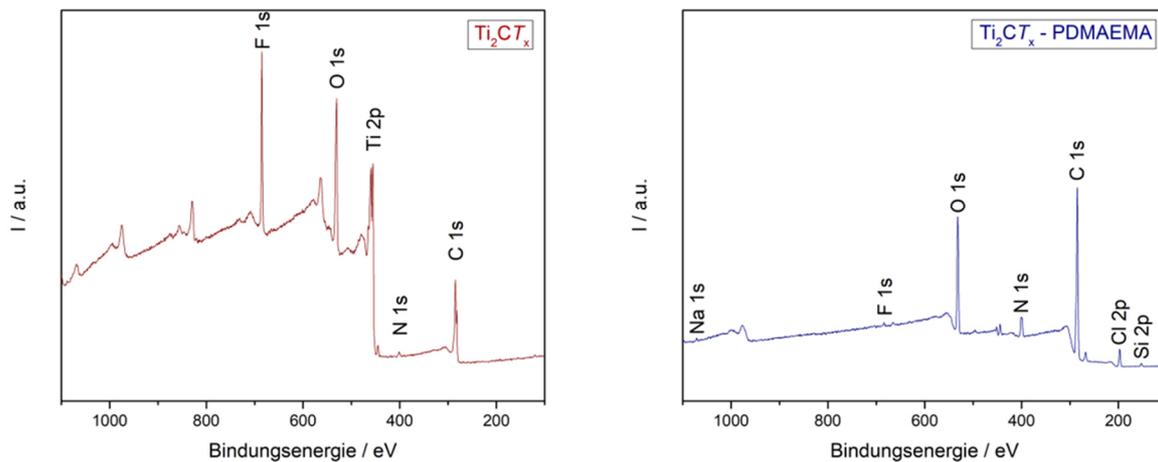


Abbildung 37: Ergebnisse aus der Röntgenphotoelektronenspektroskopie von Ti_2C_x (links, rot) und dem Hybrid-Material (rechts, blau).

Es können alle erwarteten Signale für das MXen im linken XPS-Spektrum erkannt werden. Neben den Signalen des MXens, Titan (Ti 2p) und Kohlenstoff (C 1s), können auch die Oberflächengruppen Fluor (F 1s) und Sauerstoff (O 1s) detektiert werden. Das Signal für Stickstoff (N 1s) ist im Vergleich zu den anderen Signalen gering und stammt höchstwahrscheinlich von der Messung an Luft. Es konnte kein Signal für Aluminium beobachtet werden, sodass hierbei die erfolgreichen Exfolierung der MAX-Phase bestätigt werden kann. Das Hybrid-Material unterscheidet sich deutlich vom MXen. Zunächst war auffällig, dass kein Signal für Ti 2p ersichtlich ist. Daraus kann eine Schichtdicke des Polymers von mindestens 3 nm abgeleitet werden. Auch das F 1s Signal nimmt signifikant ab. Das Si 2p Signal deutet auf SBDC hin, welches als Iniferter zuvor auf die Oberfläche angebunden wurde. Der Anstieg des Signals für Stickstoff und Kohlenstoff zeigt das Polymerwachstum von PDMAEMA. Jede Polymereinheit enthält ein Stickstoff Atom, während jedes Inifertermolekül ein Silicium und ein Stickstoff Atom besitzt. Aus dem Verhältnis von Stickstoff und Silicium wird eine Abschätzung der Kettenlänge möglich, wobei eine Kettenlänge von 3 – 6 Wiederholungseinheiten geschätzt wird. Die reale Kettenlänge ist allerdings länger, da die komplette Oberfläche mit dem Polymer ummantelt ist. Der Grund für die ungenaue Abschätzung mittels XPS liegt in der limitierten Messtiefe der Messmethode. Im weiteren Verlauf werden TG-Analysen des Hybrid-Materials durchgeführt und somit die Masse des Polymers bestimmt. Dafür ist in Abbildung 38 die TG Analyse des Hybrid-Materials (blaue Kurve) im Vergleich zum MXen (schwarze Kurve) dargestellt. Die TG Analysen werden unter Argon-Atmosphäre bis 600 °C durchgeführt.

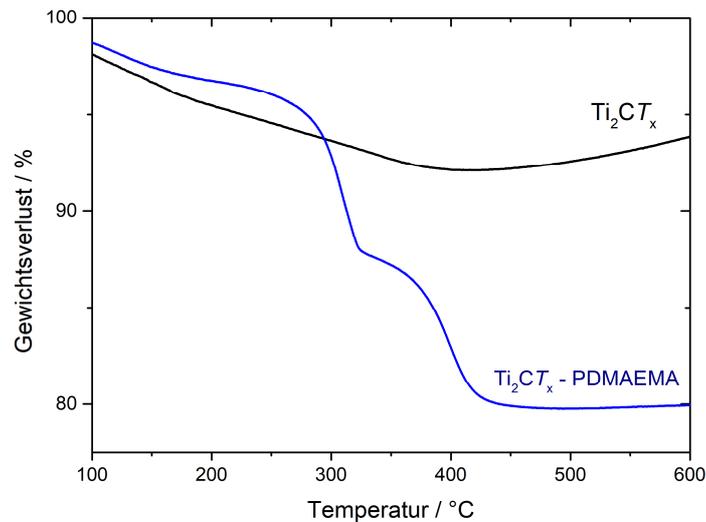


Abbildung 38: Gewichtsverlust des Hybrid-Materials (blaue Kurve) im Vergleich zum unfunktionalisierten MXen (schwarze Kurve) mittels TG-Analyse.

Die TG-Kurve des MXens (Abbildung 38, schwarz) zeigt eine Massenabnahme von ca. 8 % und kann in drei Stufen beschrieben werden, wobei die Abgrenzung der einzelnen Übergänge fließend verläuft. Bis zu einer Temperatur von 170 °C wird eine Abnahme der Masse um 4 % durch die Desorption von Wasser auf der Oberfläche beobachtet. In der zweiten Stufe (~170 – 400 °C) wird ebenfalls ein Massenverlust von 4 % beobachtet, welcher in der Literatur durch den Verlust von Hydroxid- und Oxid-Gruppen von der Oberfläche beschrieben wird.^[173] Die weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einer geringen Erhöhung der Masse um 1 – 2 %. In diesem Temperaturbereich wurde von Li *et al.* für Ti₂CT_x eine exotherme Rekristallisation mit struktureller Transformation beschrieben.^[173] Ebenfalls wurde von Li *et al.* die Bildung von TiO₂ durch Restsauerstoff aus der Atmosphäre gezeigt. Im Gegensatz zum MXen ist der Verlauf der TG Kurve des Hybrid-Materials strukturierter und entspricht dem typischen Zerfall von PDMAEMA.^[168] Der thermische Zerfall von PDMAEMA beginnt an den amidischen Seitenketten bis zu einer Temperatur von 325 °C. Dieser Prozess ist mit einem Massenverlust von ca. 11 % verbunden. Im nächsten Schritt ab 325 °C bis 450 °C wird die Hauptkette mit einer Gewichtsabnahme von 8 % abgebaut. Ab 450 °C wird keine Massenänderung beobachtet, sodass ab diesem Punkt von einem vollständigen Zerfall des PDMAEMA ausgegangen werden kann. Der gesamte Massenverlust von 19 % für das Hybrid-Material entspricht nicht vollständig der Masse an PDMAEMA, da die Desorption von Wasser und Sauerstoff-Gruppen von der Oberfläche nicht abgezogen wird. Die thermogravimetrische Analyse bestätigt die erfolgreiche Polymerisation von PDMAEMA, jedoch kann hierbei keine Aussage über die Kettenlänge getroffen werden.

3.1.3.5. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des $Ti_2C T_x$ -Hybrid-Materials

PDMAEMA ist in der Literatur für sein thermoresponsives und pH-responsives Verhalten bekannt.^[174-178] Um das Verhalten nachzuweisen, werden Leitfähigkeitsmessungen in der Suspension und an dünnen Filmen durchgeführt. Diese dünnen Filme können durch verschiedene Methoden, wie dem Tauchverfahren, Tropfverfahren und der Rotationsbeschichtung hergestellt werden. Aufgrund der geringen Probenmenge kann in dieser Arbeit lediglich durch Auftropfen und Abdampfen einer hochkonzentrierten wässrigen Suspension auf einen Objektträger (Kalk-Natron-Glas, Objektträger Kanten geschnitten, Carl Roth) ein Film hergestellt werden. Der dadurch hergestellte Film variiert in der Filmdicke zwischen 20 und 80 μm (siehe Abbildung 39).

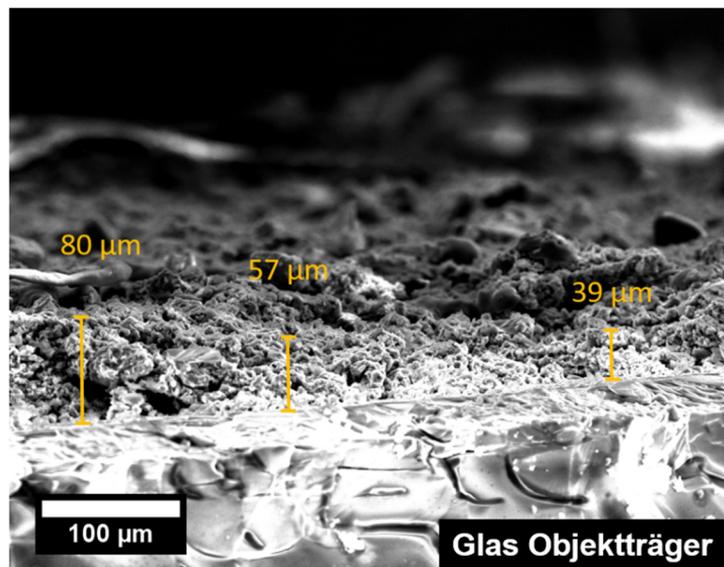


Abbildung 39: Querschnitt eines dünnen Films des Hybrid-Materials auf einem Glas Objektträger, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop.

Ein Leitfähigkeitsmessgerät (PCE-PHD 1, PCE Instrument) mit einem zwei Elektrodenmesskopf wird für die Untersuchung verwendet. Die Elektroden besitzen einen Abstand von 1 cm, sodass die erhaltenen Messwerte vom Gerät pro cm angegeben werden. Die untere kritische Temperatur (LCST, lower critical solution temperature) des Polymers ist vom pH-Wert, dem Molekulargewicht und der Polymerarchitektur abhängig und liegt für PDMAEMA im Bereich zwischen 32 – 53 $^{\circ}\text{C}$ ^[177, 179-181], sodass die Messung bei 25 $^{\circ}\text{C}$ sowie 40 $^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird. Für die Messung in Suspension werden 10 mg des Hybrid-Materials in 20 mL vollentsalztem Wasser suspendiert und 10 s mittels Ultraschallfänger (UP100H mit einer MS2 Sonotrode von der Firma Hielscher Ultrasonics GmbH) behandelt. Der Elektrodenmesskopf wird für die Leitfähigkeitsmessung bei 25 $^{\circ}\text{C}$ direkt in die Lösung getaucht. Die Messung wird bei 40 $^{\circ}\text{C}$ wiederholt. Die Messungen bei 25 $^{\circ}\text{C}$ und 40 $^{\circ}\text{C}$ werden jeweils zwei Mal durchgeführt. Bei den Messungen am Film wird der Objektträger und das Leitfähigkeitsmessgerät in einem Klimaschrank (APT.lineTM KBF, Fa. Binder) mit Stativ und Klammern fixiert. Der Klimaschrank ermöglicht die exakte Einstellung der Luftfeuchtigkeit (50 %) und Temperatur. Anschließend wird die

Temperatur im Klimaschrank eingestellt und der Messkopf im direkten Kontakt vertikal zum Film fixiert. Die Ergebnisse der Messung in Suspension (schwarze Linie) und am Film (grüne Linie) werden in Abbildung 40 dargestellt. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wird zusätzlich das reine MXen (orange Linie) als dünner Film vermessen und in Abbildung 40 dargestellt. Aufgetragen werden jeweils die Leitfähigkeiten mit Fehlerbalken. Die blauen und roten Punkte zeigen die eingestellte Temperatur von 25 °C (blau) und 40 °C (rot) während jedes Messvorgangs an.

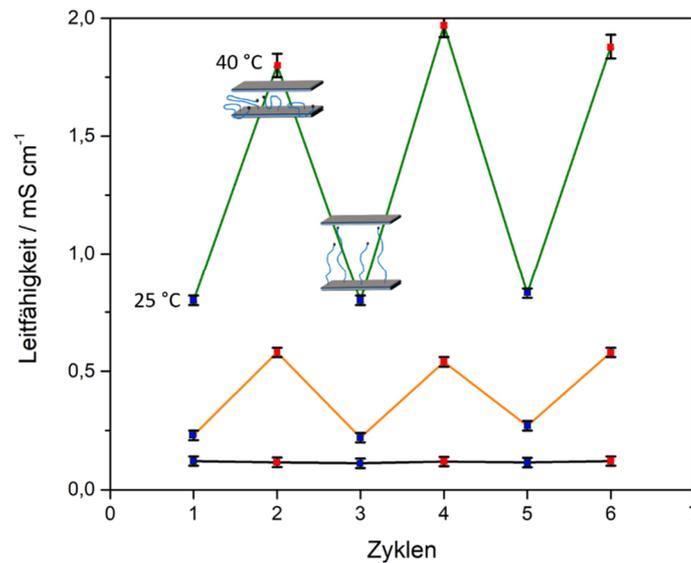


Abbildung 40: Gemessene Leitfähigkeit des Hybrid-Materials (grüne Kurve) im Vergleich zum reinen MXen (orange Kurve) an einem dünnen Film bei 25 °C (blauer Punkt) und 40 °C (roter Punkt). Zusätzlich ist die gemessene Leitfähigkeit einer Suspension aus dem Hybrid-Material mit vollentsalztem Wasser als schwarze Kurve im Diagramm gezeigt.

Für die Messung in Suspension wurde keine Änderung in der Leitfähigkeit beobachtet. Ein Grund dafür könnte die Agglomeration der PDMAEMA-Ketten sein. Sie kollabieren oberhalb der LCST und es kommt zum Absetzen des Hybrid-Materials, wie in Abbildung 41 dargestellt.

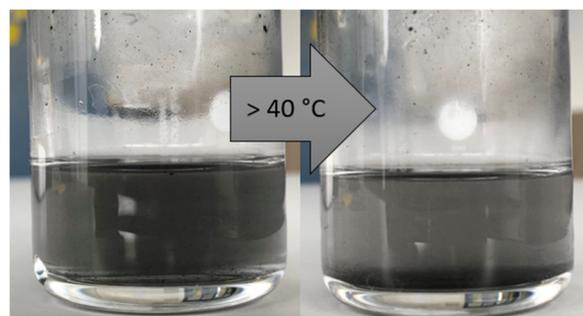


Abbildung 41: Vergleich der Suspension aus vollentsalztem Wasser und dem Hybrid-Material bei 25 °C und > 40 °C.

Bei den Messungen an dünnen Filmen unterscheidet sich der Verlauf wesentlich. Sowohl bei dem reinen MXen als auch bei dem Hybrid-Material kommt es durch Änderung der Temperatur zum Anstieg der

Leitfähigkeit, jedoch ist der Betrag der Leitfähigkeit und die Änderung im Falle des Hybrid-Materials signifikant höher als beim unfunktionalisierten MXen. Die thermoresponsive Eigenschaft von PDMAEMA wird durch das Strecken und Stauchen der Ketten gezeigt. Dies führt dazu, dass sich die Schichten des MXens, durch Änderung der Konformation der Polymerketten, voneinander entfernen bzw. annähern und demnach die Leitfähigkeit variiert werden kann. Die Leitfähigkeit des Hybrid-Materials kann von 0,8 mS bei Raumtemperatur, durch Erhöhung der Temperatur auf 40 °C, auf 1,8 mS reversibel geändert werden. Der schaltbare Effekt wird deutlich schwächer für das reine MXen beobachtet. Die Messungen liegen zwischen 0,23 mS bei 25 °C und 0,58 mS bei 40 °C. Die schaltbare Leitfähigkeit des reinen MXens stammt von Ausdehnungseffekten bei Erhöhung der Temperatur. Verglichen mit der Literatur (Ti_2CT_x Film = 5250 S cm^{-1})^[182] sind die erhaltenen Leitfähigkeiten deutlich niedriger. Dies liegt jedoch daran, dass die Werte aus der Literatur an delaminierten MXenen gemessen wurden. In der vorliegenden Arbeit wird das hergestellte MXen nicht delaminiert, sondern als aufgefächertes Schichtpaket eingesetzt, da durch PDMAEMA die Schichten im Block aufgeweitet bzw. verengt werden können. Die Leitfähigkeitswerte der hier gemessenen Proben liegen, im Vergleich zu ähnlichen Materialien, in derselben Größenordnung. Chen *et al.* konnte bei einem V_2CT_x -PDMAEMA Hybrid-Material Werte zwischen $78 \mu\text{S cm}^{-1}$ – $200 \mu\text{S cm}^{-1}$ messen, welche somit etwas niedriger als die in dieser Arbeit erhaltenen Werte liegen. Allerdings ist die Leitfähigkeit von vanadiumbasierten MXenen (3250 S cm^{-1})^[183] ebenfalls niedriger als von titanbasierten MXenen (5250 S cm^{-1})^[182].

Im weiteren Verlauf werden Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT-Rechnungen) von L. Liu aus dem Arbeitskreis von Prof. H. Zhuang von der *Arizona State University* durchgeführt, um ein besseres Verständnis für die Beobachtungen zu erhalten. Als Modell wird eine $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ -Doppelschicht verwendet, in der jeweils ein PDMAEMA-Segment zwischen den Schichten eingefügt wird (siehe Abbildung 42).

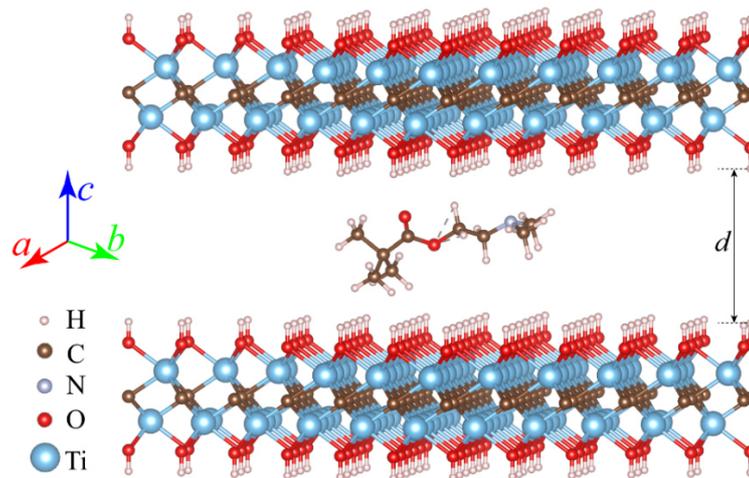


Abbildung 42: Schematische Darstellung von zwei $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ Schichten mit einem Abstand d und einem PDMAEMA Molekül zwischen den beiden Schichten.

Die DFT-Rechnungen werden mittels des Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP) durchgeführt,^[184-185] wobei die Austausch-Korrelations-Funktion auf Grundlage der verallgemeinerten Gradientennäherung (*generalized gradient approximation*, GGA) nach Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) berechnet wird.^[186] Für das Potential werden das $1s$ Elektron von Wasserstoff, die $2s^2$ und $2p^2$ Elektronen von Kohlenstoff, die $2s^2$ und $2p^3$ Elektronen von Stickstoff, die $2s^2$ und $2p^4$ Elektronen von Sauerstoff und die $3d^3$ und $4s^1$ Elektronen von Titan als Valenzelektronen betrachtet und über die Projektor-Augmented-Wave (PAW) Methode verrechnet.^[187-188] Alle ebenen Wellen mit einer kinetischen Energie < 500 eV werden in den Basissatz aufgenommen. Es wird ein Γ -zentriertes $9 \times 9 \times 1$ und $1 \times 1 \times 1$ Monkhorst-Pack-Netz für die Integration des reziproken Raums zwischen zwei $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ -Schichten ohne und mit der PDMAEMA-Funktionalität gewählt.^[189] Um Interaktionen zwischen den PDMAEMA Segmenten zwischen zwei Schichten zu minimieren, wird eine $3 \times 3 \times 1$ Superzelle der $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ -Doppelschichtstruktur verwendet, sodass ein PDMAEMA Segment dazwischen liegt. Für die Beschreibung der Van der Waals Kräfte wird die DFT-D3 Methode mit der Becke-Johnson-Dämpfung verwendet.^[190-191] Zunächst wird der optimale Abstand d zwischen den $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ -Schichten ohne und mit PDMAEMA bestimmt, der als der nächstgelegene H-H-Abstand zwischen zwei Schichten definiert ist (siehe Abbildung 42 als d). Die Zustandsdichten (*density of states*, DOS) mit der geringsten strukturellen Energie werden berechnet und daraus die Abstände bestimmt. In Abbildung 43 sind die Zustandsdichten (a) ohne PDAMEMA und (b) mit PDMAEMA dargestellt.

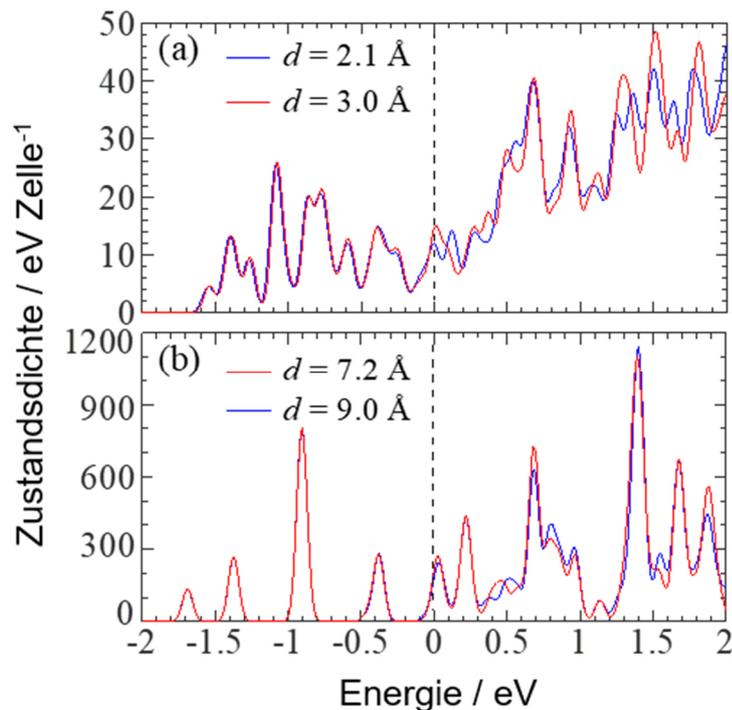


Abbildung 43: Zustandsdichten in Abhängigkeit des Abstands d zwischen zwei $\text{Ti}_2\text{C}(\text{OH})_2$ -Schichten (a) ohne und (b) mit PDMAEMA Molekül zwischen den Schichten.

Für das reine MXen wird zwischen den Schichten ein Abstand von $2,1 \text{ \AA}$ bestimmt. Bei Erhöhung der Temperatur auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ist ausschließlich die thermische Ausdehnung für die Veränderung des Schichtabstandes verantwortlich. Der Abstand erhöht sich hierdurch auf $3,0 \text{ \AA}$. Aus der Änderung der Zustandsdichte kann die Anzahl an Elektronen, welche bei einem Transport übertragen werden, bestimmt werden und daraus auf die elektrische Leitfähigkeit zurückgeschlossen werden. Nach der Integration der DOS Kurven von $-0,027$ ($0,027 \text{ eV}$ für die thermische Energie bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$) bis 0 eV (Fermi Level) können $0,33$ Elektronen pro Zelle für einen möglichen Transport ermittelt werden. Bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Abstand von $2,1 \text{ \AA}$ und werden $0,30$ Elektronen pro Zelle bestimmt. Die Abweichungen zwischen den beiden Werten sind gering und entsprechen den im Experiment gefundenen Leitfähigkeiten. Wenn ein PDMAEMA-Segment zwischen den Schichten vorhanden ist, beträgt der neue Abstand $9,0 \text{ \AA}$. Bei Erhöhung der Temperatur auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ verringert sich der Abstand auf $7,2 \text{ \AA}$ aufgrund des Polymerkollaps. Aus den Zustandsdichten werden für einen Abstand von $7,2 \text{ \AA}$ mehr Elektronen für den Transport ($3,78$ Elektronen pro Zelle) ermittelt als bei einem Abstand von $9,0 \text{ \AA}$ ($2,86$ Elektronen pro Zelle). Die errechneten Werten sind deutlich höher als ohne PDMAEMA und bestätigen die experimentell bestimmten elektrischen Leitfähigkeiten. Zusätzlich zeigen die DOS, dass durch das thermoresponsive Verhalten von PDMAEMA die Anzahl der am Transport beteiligten Elektronen deutlich erhöht werden kann. Die Leitfähigkeitsmessungen stimmen gut mit den DFT-Rechnungen überein. Durch die PDMAEMA-Funktionalität des Hybrid-Materials reagiert es sensitiver auf die Temperaturänderungen.

3.1.3.6. Zusammenfassung Ti₂CT_x-PDMAEMA MXen-Hybridmaterial

Ein MXen-Hybridmaterial wurde erfolgreich hergestellt und die thermoresponsive Eigenschaft dieses Hybridmaterials gezeigt. Als MXen wurde Ti₂CT_x eingesetzt, welches mittels chemischer Exfolierung von Ti₂AlC synthetisiert wurde. Für eine Funktionalisierung des MXens wurde die terminale Hydroxidgruppe auf der Oberfläche von Ti₂CT_x als Ankerpunkt verwendet. Im ersten Schritt wurde SBDC als Iniferter, auf die Oberfläche an die Hydroxidgruppen gebunden. Die anschließende Polymerisation von DMAEMA wurde in einer Suspension aus MXen und DMAEMA, welches zuvor in DMF gelöst wurde, durchgeführt und mit einer UV-Lampe initiiert. Das erhaltene Material wurde nach der Bestrahlung mehrmals mit THF gewaschen, um nicht angebundenes PDMAEMA zu entfernen. Anhand verschiedener Charakterisierungen konnte gezeigt werden, dass erfolgreich PDMAEMA polymerisiert und kovalent am MXen angebunden wurde. Die Analyse mittels IR-Spektroskopie bestätigt die charakteristischen Banden von PDMAEMA, während das reine MXen und die MAX-Phase keine IR-aktiven Gruppen besaß. Zudem waren die erhaltenen Banden von PDMAEMA leicht verschoben, was auf eine kovalente Bindung hindeutet. In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen war die Polymerschicht um das MXen deutlich erkennbar. In den Röntgendiffraktionsdaten ist ein höherer Untergrund bei kleinen Winkeln zu beobachten, der der Zunahme an amorphen Bestandteilen (Polymer) in der Probe zuzuschreiben ist. Durch die röntgenphotospektroskopische Untersuchung konnte eine Abschätzung der Kettenlänge auf mindestens 6 Wiederholungseinheiten vorgenommen werden. Die thermogravimetrische Analyse zeigte einen typischen schrittweisen Abbau der Polymerkette und bestätigt ebenfalls die erfolgreiche Synthese von PDMAEMA. Außerdem wurde die thermoresponsive Eigenschaft des Materials untersucht. Dazu wurde das Hybridmaterial als dünne Schicht und in Suspension präpariert und die Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Das Hybridmaterial flockte nach Erwärmung der Suspension über die LCST (> 40 °C) aus und ermöglichte somit keine Messung der Leitfähigkeit. Die Messung an der dünnen Schicht zeigte einen signifikanten Anstieg der Leitfähigkeit durch die Erwärmung auf >40 °C. Im Vergleich dazu zeigte die Messung am reinen MXen lediglich eine geringe Veränderung bei Veränderung der Temperatur. Die Leitfähigkeit wurde reversibel durch Abkühlen und Erwärmen variiert. Die experimentellen Ergebnisse konnten zusätzlich durch theoretische Rechnungen gestützt werden. Die Rechnungen zeigten, dass durch das Kollabieren des Polymers mehr Elektronen am Transport beteiligt waren. Durch das Abkühlen dehnt sich das Polymer aus und die Anzahl an Elektronen verringert sich.

3.1.4. Zusammenfassung von titanbasierten MAX-Phasen und MXenen

Ausgehend von einem gut untersuchten System (Ti_2AlC) wurde die Exfolierbarkeit von substituierten MAX-Phasen untersucht. Es konnte erfolgreich die Ti_2AlC MAX-Phase an Position A (Al-Schicht) mit Zinn substituiert werden. Die Substitution mit Sn konnte von 0 bis 1 in 0,2-Schritten durchgeführt werden. Die Charakterisierung der Phase wurde mittels XRD, REM und EDX durchgeführt. Im Diffraktogramm konnte mit steigendem Zinn-Gehalt eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Winkeln beobachtet werden. Die Verschiebung der Reflexe zeigte eine erfolgreiche Substitution der Aluminiumatome durch Zinn durch Vergrößerung der Elementarzelle. Anhand einer Rietveld-Verfeinerung konnten die Gitterparameter für a und c sowie die Stöchiometrie bestimmt werden. Für den Gitterparameter a wurde Vegard'sches Verhalten beobachtet, während der Gitterparameter c einen exponentiellen Verlauf annimmt und bei Ti_2SnC , aufgrund der höheren Dichte als bei Ti_2AlC , wieder abfällt. Die über die Rietveld-Verfeinerung ermittelte Stöchiometrie entsprach nahezu der eingewogenen Stöchiometrien und wurde über EDX Analysen bestätigt. Nach HF-Behandlung dieser Phasen konnte beobachtet werden, dass mit steigendem Sn-Anteil in der Struktur die Zeit signifikant erhöht werden muss, um eine Exfolierung zu erzielen. Hierbei wurde auf Basis der XRD- und REM-Untersuchung die notwendige Dauer der HF-Behandlung bestimmt, um exfolierte Schichten zu erhalten. Die Behandlungszeiten zeigen, dass durch die Substitution von Al mit Sn die Exfolierung erschwert wird. Ein Grund dafür liegt möglicherweise an der höheren Bindungsenergie von Sn in der MAX-Phase.^[54] Für alle exfolierten Phasen konnte die Bildung des MXens mittels XRD und REM nachgewiesen werden.

Im Weiteren wurde die Möglichkeit untersucht Chrom in die Ti_2AlC MAX-Phase zu substituieren und dann zu exfolieren, um ein chromhaltiges MXen zu erhalten. Dabei konnte festgestellt werden, dass durch das Hinzufügen von Chrom in die Reaktionsmischung die Bildung der 312-Phase bevorzugt wurde. Im Diffraktogramm konnte bereits bei einer Einwaage von 10 % die Bildung der 211- sowie 312-MAX-Phase beobachtet werden. Mit Erhöhung der Menge an Chrom konnte zudem gezeigt werden, dass die Bildung der 211-MAX-Phase weiter unterdrückt wurde. Eine Rietveld-Verfeinerung der kristallographischen Daten bestätigte diese Ergebnisse. Zudem konnte die Substitution mit Chrom in die 312 MAX-Phase ermittelt werden. Die angepassten Gitterparameter und das Volumen der Elementarzelle liegen im Bereich der Literaturwerte. Durch die Freigabe der Atomlagen wurde eine Besetzung mit $(\text{Ti}_{0,89}\text{Cr}_{0,11})_3\text{AlC}_2$ und $(\text{Ti}_{0,87}\text{Cr}_{0,13})_3\text{AlC}_2$ bestimmt. Eine anschließende Exfolierung dieser Phasen konnte erfolgreich durchgeführt und mittels XRD und REM gezeigt werden. Hierbei konnte zusätzlich mittels SAED gezeigt werden, dass das erhaltene MXen entlang einer Ebene Kristallgitterfehler aufwies. Für chrombasierte MAX-Phasen kommt es bei Exfolierung mit Flusssäure zur bevorzugten Bildung der Zerfallsprodukte Cr_xC_y (Cr_3C_2 , Cr_3C_7) und Cr_aO_b (Cr_3O_4 , CrO_3).^[134] Daher kann angenommen werden, dass, bei Exfolierung der substituierten MAX-Phase, Chrom aus der Struktur herausgelöst wurde und es

zu den beobachteten Kristallgitterfehler kommt. Ähnliches wurde bei scandiumhaltigen MAX-Phasen beobachtet. Hierbei wurden Kristallgitterfehler in Ti_4N_3 MXen beobachtet.^[135]

Neben diesen Substitutionsversuchen von MAX-Phasen und MXenen wurde ein MXen-basiertes Hybridmaterial durch Anbindung eines Polymers hergestellt und dessen Eigenschaften untersucht. Dafür wurde erfolgreich ein organisches Startermolekül auf die Oberfläche eines Ti_2CT_x MXen angebunden und mit DMAEMA Monomer polymerisiert. Für die Polymerisation wurde eine kontrollierte Photoiniferter-Polymerisation (SI-PIMP) verwendet und somit ein neues MXen Hybrid-Material hergestellt. XRD-Daten und elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen die erfolgreiche Synthese und Exfolierung der MAX-Phase, sowie eine Zunahme amorpher Anteile nach der Anbindung des Polymers. Mittels Spektroskopie und Thermogravimetrie wurde die tatsächliche kovalente Anbindung des organischen Moleküls an die OH-Gruppen auf der MXen-Oberfläche belegt. Die Thermoresponsivität von PDMAEMA wurde zudem anhand von Leitfähigkeitsmessungen gezeigt. Hierzu wurde das Hybrid-Material als dünner Film auf ein Glassubstrat präpariert und bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Für die Messung wurde der Film bei Raumtemperatur und im Bereich der LCST (40 °C) des Polymers temperiert und anschließend die Leitfähigkeit bestimmt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Leitfähigkeit über der LCST signifikant ansteigt und mit den theoretischen Berechnungen übereinstimmt.

3.2. Vanadiumbasierte MAX-Phasen und MXene

3.2.1. Genehmigung

Die Ergebnisse in diesem Kapitel wurden bereits veröffentlicht. Im weiteren Verlauf werden Abbildungen, Textabschnitte und Tabellen aus der Veröffentlichung verwendet und teilweise adaptiert mit Genehmigung von M. H. Tran, R. Brilmayer, L. Liu, H. Zhuang, C. Hess, A. Andrieu-Brunsen, C. S. Birkel, *ACS Applied Nano Materials* **2020**, 3, 4069. Copyright © 2020 American Chemical Society.

3.2.2. Stand der Literatur zu vanadiumhaltigen MAX-Phasen und MXenen

Die erste Vanadium MAX-Phase wurde bereits 1963 von Jeitschko *et al.* als 211-H-Phase synthetisiert.^[28] Erst mit dem neu erweckten Interesse an MAX-Phasen wurden höhere Vanadium MAX-Phasen entdeckt. 2007 wurde von Etzkorn *et al.* ein Einkristall von V_4AlC_{3-x} mit einem Kohlenstoffdefizit ($x = \sim 0,31$) synthetisiert.^[192] Durch reaktives Heißpressen bei 1700 °C konnte Hu *et al.* 2008 V_4AlC_3 als Nebenphase in Vanadiumcarbid erhalten.^[193] Der Massenanteil an V_4AlC_3 betrug in diesem Stoffgemisch etwa 18 Gew.-%. Eine Charakterisierung mittels Rietveld-Verfeinerung ergab eine Kristallstruktur, die dem Ti_4AlN_3 -Typ ähnlich ist. Die erhaltenen Gitterparameter für a und c entsprechen den bereits von Etzkorn publizierten Werten. Der geringe Massenanteil ermöglichte jedoch keine Aussagen über Eigenschaften und mögliche Anwendungen der MAX-Phase. Chenliang *et al.* führten theoretische Berechnungen durch und untersuchten unter anderem die mechanische Stabilität, elektronische Struktur sowie optische Eigenschaften.^[194] In der Struktur von V_4AlC_3 wurde eine Kombination aus kovalenter, ionischer und

metallischer Bindung berechnet und eine theoretische Härte von 9,33 GPa ermittelt. Zusätzlich wurden im Vergleich zu den bekannten Nb₄AlC₃ und Ta₄AlC₃ MAX-Phasen eine bessere Widerstandsfähigkeit gegenüber Verformung und uniaxialer Spannung kalkuliert. Es konnte eine Permittivität von $\epsilon = 126 \text{ F m}^{-1}$ bestimmt werden, wodurch V₄AlC₃ als dielektrisches Material in Frage kommt. Die Synthese von V₄AlC₃ wurde erstmals von Hamm *et al.* 2016 durch die Verwendung eines Mikrowellenlaborofens durchgeführt.^[195] Dazu wurden die Elemente als Pulver in einem Verhältnis von 4:5,2:3 (V:Al:C) zu einem Pressling verarbeitet und 60 min in einer geschlossenen evakuierten Ampulle im Mikrowellenlaborofen bei einer Mikrowellenleistung von 1000 W zur Reaktion gebracht. Auf diese Weise konnte nahezu phasenreines V₄AlC₃ (~90 Gew.-%) synthetisiert werden. Als Nebenphase wurde VC erhalten.

Das erste vanadiumbasierte MXen wurde 2013 durch die Arbeiten von Naguib *et al.* erhalten.^[196] Dabei wurde V₂AlC als Pulver 90 h mit 50 %-iger Flusssäure bei Raumtemperatur versetzt. Die vorherige Behandlung des Pulvers in einer Kugelmühle ermöglichte es die Reaktionszeit von 90 h auf 8 h zu reduzieren. Es war jedoch keine vollständige Exfolierung möglich. Die schwierigere Exfolierung kann aus dem Vergleich der Bindungsenergien von Ti₂AlC und V₂AlC erklärt werden.^[54] Die Oberfläche des erhaltenen V₂CT_x MXens bestand aufgrund der Exfolierungsbedingung aus Sauerstoff-, Hydroxid- und Fluor-Funktionalitäten. V₂CT_x wird als vielversprechendes Material für Lithium-Ionen-Batterien,^[196-198] Hochkapazitäts-Aluminium-Batterien,^[199] die Elektrokatalyse^[200] und leitfähige transparente Filme^[182-183] in der Literatur beschrieben.

3.2.3. Exfolierung von V₄AlC₃

Für die Exfolierung wird zunächst die Vorläuferverbindung V₄AlC₃ über die mikrowellenunterstützte Festkörpersynthese hergestellt.^[195] Dazu werden 0,382 g Vanadiumpulver (99,5 %, 325 mesh, Sigma Aldrich), 0,066 g Aluminiumpulver (99,5 %, 325 mesh, Alfa Aesar) und 0,068 g Graphitpulver (99,99995 %, APS 2-15 micron, Alfa Aesar) im Handschuhkasten eingewogen und mittels Achatmörser homogenisiert. Dabei beträgt das Verhältnis der eingewogenen Elemente 4:1,3:3 (V:Al:C). Über eine im Handschuhkasten befindliche Hydraulikpresse wird aus dem Pulvergemisch bei einem Druck von 5 t in 30 s ein Pressling (d = 1 cm, h = 0,5 cm) geformt. Der Pressling wird in einer Quarzglasampulle mit entsprechendem Aufsatz luftdicht verschlossen, an der Schlenkanlage evakuiert und zu einer ca. 6 cm langen verschlossenen Ampulle geschmolzen. Die gesamte Quarzglasampulle mit Pressling wird in einem Aluminiumoxidtiegel in 7 g Aktivkohle (Sukzeptormaterial) eingebettet und in einem Isolationsgehäuse mittig im Mikrowellenlaborofen platziert. Anschließend wird die Reaktion bei einer Mikrowellenleistung von 1600 W für einen Zeitraum von 60 min durchgeführt. Hierbei wird im Isolationshaus in der Mikrowellenkammer eine Reaktionstemperatur von $T_{\text{max}} = 1367 \text{ °C}$ (gemessen am Suszeptor) erreicht. Der Abkühlvorgang findet ebenfalls im Isolationshaus statt. Nachdem die

Quarzglasampulle auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird durch Öffnen der Ampulle das gesinterte Material erhalten und im Achatmörser zu feinem Pulver vermahlen.

Das Pulver wird mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Elektronenmikroskopie untersucht. Für den Exfolierungsprozess werden 200 mg langsam mit 15 ml Flusssäure (40 %, Merck KGaA) versetzt und 165 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird danach in ein PTFE-Zentrifugenröhrchen (Nalgene™ Oak Ridge Zentrifugenröhrchen, ThermoFischer Scientific) überführt und 5 min bei 5000 rpm in der Zentrifuge (Megafuge 1.0, Heraeus) aufgetrennt. Der Überstand wird verworfen. Das erhaltene Pulver wird mit 40 mL VE-Wasser redispersiert und zentrifugiert. Dieser Vorgang wird sechsmal wiederholt, bis sich ein pH-Wert von 7 einstellt. Anschließend wird das schwarze Pulver über Nacht im Trockenschrank (T6030, Heraeus) bei 120 °C getrocknet.

3.2.4. Charakterisierung von $V_4C_3 T_x$

Die Pulver werden zunächst röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Hierzu werden beide Pulver auf einem röntgenamorphen Klebefilm präpariert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 44 dargestellt. Oben ist das Diffraktogramm für (a) V_4AlC_3 sowie die Rietveld-Anpassung gezeigt. Bei der Rietveld-Anpassung werden die Nebenphasen V_2AlC und VC nicht berücksichtigt. Das untere Diffraktogramm zeigt die Daten der Probe (b) nach dem Prozess der Exfolierung.

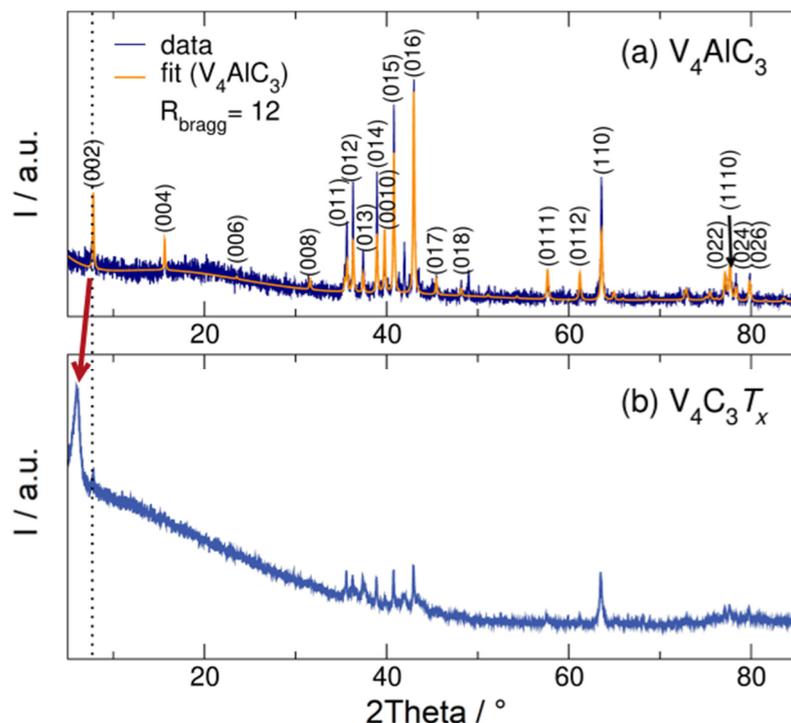


Abbildung 44: Röntgenpulverdiffraktogramme von V_4AlC_3 (a) vor und (b) nach Exfolierung mit Flusssäure. Zusätzlich ist die Rietveld-Anpassung für V_4AlC_3 sowie die Lage der Reflexe gezeigt.

Das Pulverdiffraktogramm (Abbildung 44, a) kann mit dem Strukturmodell in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ angepasst werden und die daraus erhaltenen Gitterparameter für $a = 2,924(16) \text{ \AA}$ und $c = 22,643(17) \text{ \AA}$ sind im Bereich der Literaturwerte ($a = 2,931 \text{ \AA}$ und $c = 22,7192 \text{ \AA}$)^[193]. In der Probe

werden neben V_4AlC_3 auch V_2AlC und VC als Nebenphasen gefunden. Aus der Rietveld-Anpassung kann bestimmt werden, dass beide Phasen gemeinsam einen Anteil von 15 % der Gesamtmasse ausmachen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe nach Exfolierung ist in Abbildung 44 (b) gezeigt. Im direkten Vergleich ist ersichtlich, dass die Intensität der Reflexe und damit die Kristallinität der Probe abnimmt, sowie der Anteil an amorphen Komponenten zunimmt. Zudem wird die Verschiebung des (002)-Reflexes zu kleineren 2θ Winkel beobachtet. Durch Entfernung der Aluminiumschicht, wird Wasser zwischen den Schichten eingelagert und so die Elementarzelle vergrößert. Der (110)-Reflex ist nicht von der Vergrößerung der Distanz zwischen den Schichten abhängig und seine Intensität bleibt unverändert. Die Reflexe im Bereich von 35° - 45° werden deutlich schwächer. Die Exfolierung von V_4AlC_3 wird so bestätigt. Die schwachen, noch vorhandenen Reflexe der MAX-Phase zeigen allerdings, dass sie vermutlich nicht komplett exfoliert wird. Im Weiteren werden elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die erfolgreiche Synthese des MXenes zu bestätigen.

Zunächst wird die Morphologie der Partikel im Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abbildung 45). Unterhalb der REM-Aufnahmen ist die EDX-Analyse sowie die resultierende Elementarzusammensetzung des Partikels gezeigt. Die typische Schichtstruktur von MAX-Phasen ist in der Abbildung 45 (a) der nicht exfolierten Probe deutlich zu erkennen. Durch die Behandlung mit Flusssäure verändert sich die Morphologie gegenüber der dichtgepackten Schichtstruktur der MAX-Phasen in eine aufgeweitete Ziehharmonikastruktur (Abbildung 45 (b)). Die EDX-Analyse zeigt, dass Aluminium in der exfolierten Probe größtenteils herausgelöst wird und im EDX-Spektrum lediglich in Spuren vorhanden ist. Es werden lediglich geringe Mengen Aluminium detektiert. Für die MAX-Phase wird ein ideales Verhältnis V:Al von 4:1 ermittelt. Die Quantifizierung von Kohlenstoff ist aufgrund der verwendeten Strahlungsenergie von 20 keV ungenau. Außerdem werden geringe Anteile an Silicium gefunden, welche wahrscheinlich auf Restsplitter der Quarzglasampulle hindeuten.

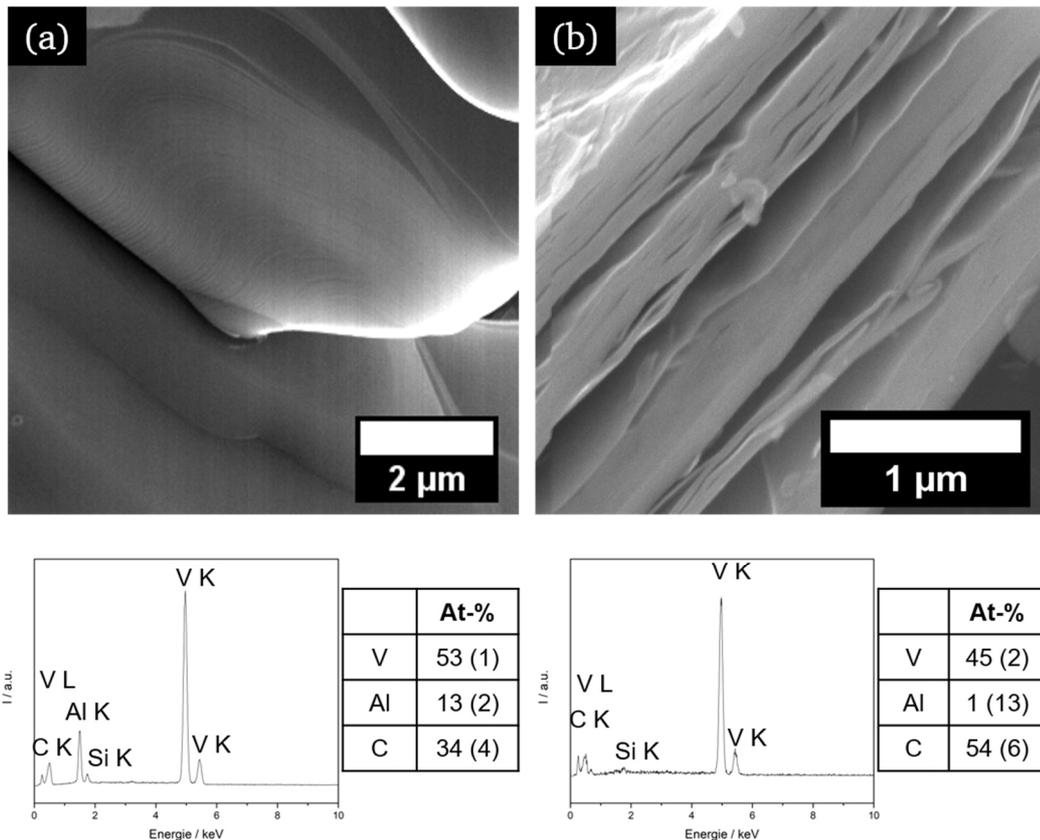


Abbildung 45: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (a) V_4AlC_3 und (b) nach Exfolierung mit Flusssäure. Zusätzlich ist die EDX Analyse der Partikel dargestellt.

In Abbildung 46 sind hochaufgelöste Rastertransmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (STEM-HAADF, *scanning transmission electron microscope high-angle annular dark-field*) eines Schichtpakets auf atomarer Ebene dargestellt. Einzelne $V_4C_3T_x$ -Schichten können an einem freiliegenden Partikel beobachtet werden. Die schweren Vanadiumatome sind als helle Punkte in der Aufnahme zu sehen. Der atomare Aufbau der Schichtstrukturen ist sichtbar. Diese aus vier Atomlagen aufgebauten Schichten entsprechen den V_4C_3 -Einheiten der ursprünglichen MAX-Phase. Bei den dunklen Bereichen zwischen den V_4C_3 -Schichten handelt es sich um amorphe Bereiche, in denen sich vor der Exfolierung Aluminium befand. Die Erkenntnisse aus der Untersuchung mittels TEM bestätigen die Synthese des MXens ($V_4C_3T_x$).

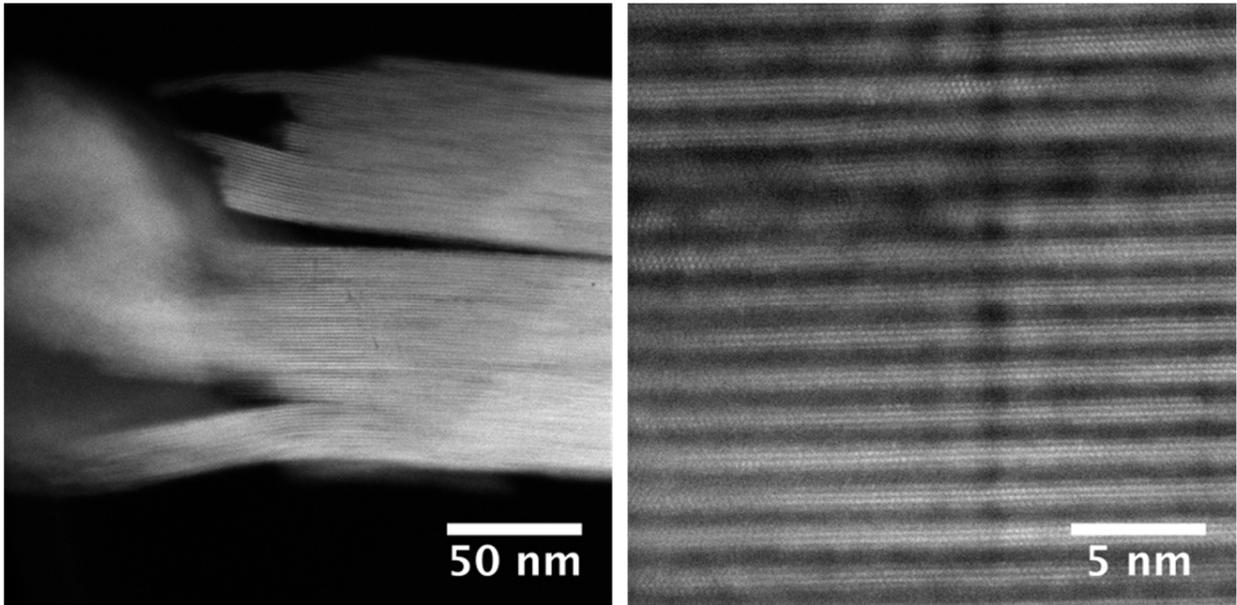


Abbildung 46: Transmissionselektronenmikroskopie-Dunkelfeld-Aufnahme (STEM-HAADF) eines $V_4C_3 T_x$ -Schichtpakets.

In Verbindung mit den TEM-Aufnahmen werden EELS-Analysen (Elektronenenergieverlustspektroskopie) eines freistehenden Bereichs durchgeführt (Abbildung 47). Dies ermöglicht die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung auf lokaler Ebene im Nanometerbereich.

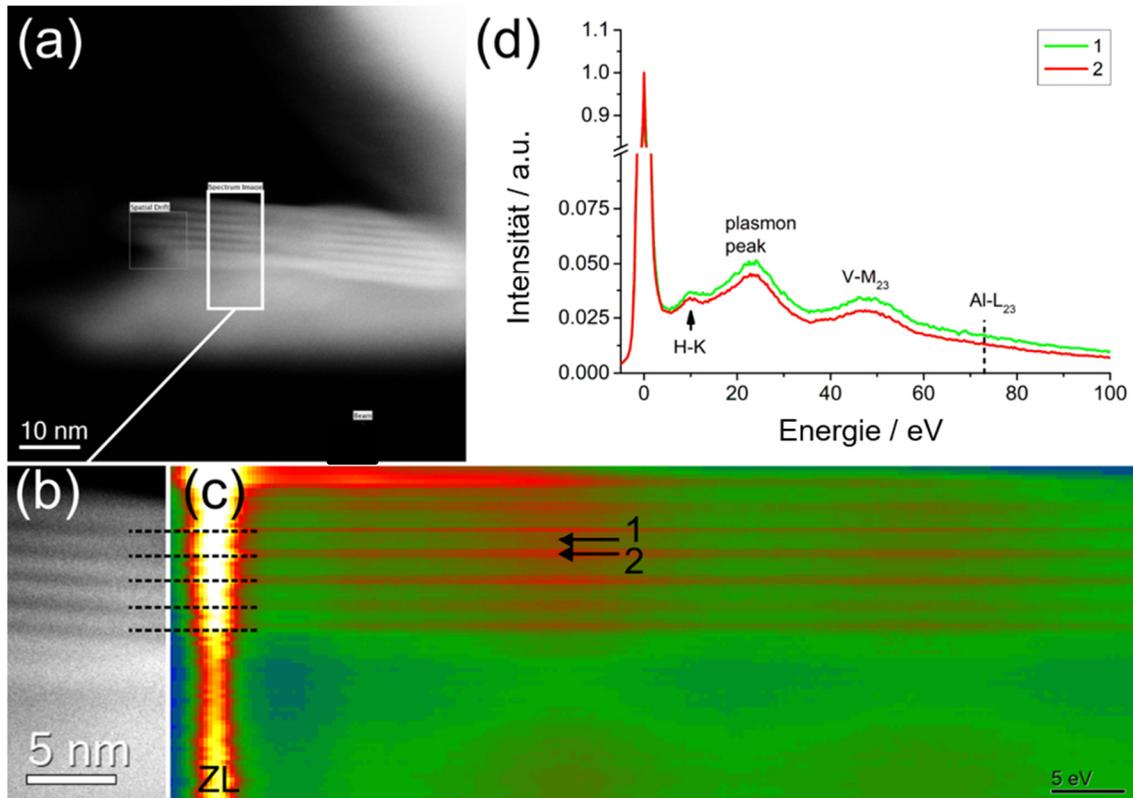


Abbildung 47: In Bild (a) ist eine STEM-HAADF-Aufnahme eines freistehenden $V_4C_3 T_x$ -Partikels gezeigt. Ein Ausschnitt daraus ist in (b) vergrößert dargestellt. An diesem Ausschnitt wird eine Elektronenenergieverlustspektroskopie-Analyse (EEL) durchgeführt und eine zweidimensionale Karte aus den EELS-Daten hergestellt, welche in (c) abgebildet ist. An Position 1 und 2 ist ein EEL Spektrum aufgenommen und in (d) abgebildet.

Am vergrößerten Ausschnitt (b) wird eine EELS-Bereichsanalyse durchgeführt. Zur besseren Übersicht werden die V_4C_3 -Schichten grün (1) und die amorphe Zwischenebene rot (2) dargestellt. Das EEL-Spektrum zeigte im Bereich von 10 eV ein Signal, welches wasserstoffhaltigen Oberflächengruppen zugeordnet werden kann. Die V-M_{2,3}-Energieverlustkanten können sowohl im grünen als auch im roten Bereich gemessen werden. Für Aluminium wird, wie erwartet, keine Energieverlustkante gefunden, wodurch die erfolgreiche Exfolierung der MAX-Phase bestätigt wird.

Zusätzlich werden an zwei Schichtpaketen mit unterschiedlicher Orientierung Elektronenbeugungsexperimente und EDX-Messungen durchgeführt (Abbildung 48). Der Partikel aus Abbildung 48 (a) befindet sich in einer (111)-Achsenorientierung, während das Schichtpaket bei (d) in einer (101)-Orientierung liegt. An den Schichtpaketen werden jeweils an den weiß markierten Bereichen Beugungsbilder (in Abbildung 48 (b) und (e)) aufgenommen, die eine Überstruktur des Schichtpaketes bei $1/3$ und $2/3$ jedes Reflexes aufzeigen (siehe Pfeile). Zusätzlich weisen die Beugungsbilder mögliche Defekte am Kohlenstoffuntergitter auf.^[192, 201] Die Indizierung des Beugungsmusters erfolgt anhand der V_4C_3 -Kristallstruktur.^[202-203] Dabei handelt es sich um ein kubisches Kristallsystem vom NaCl-Typ mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, welches erstmals von Chang *et al.* beschrieben wurde.^[203] Eine EDX-Analyse in diesem Bereich (in Abbildung 48 bei (c) und (f)) ergibt, dass ausschließlich Vanadium und Kohlenstoff nach der Exfolierung zurückbleiben. Das Kupfersignal stammt von dem verwendeten TEM-Netzchen.

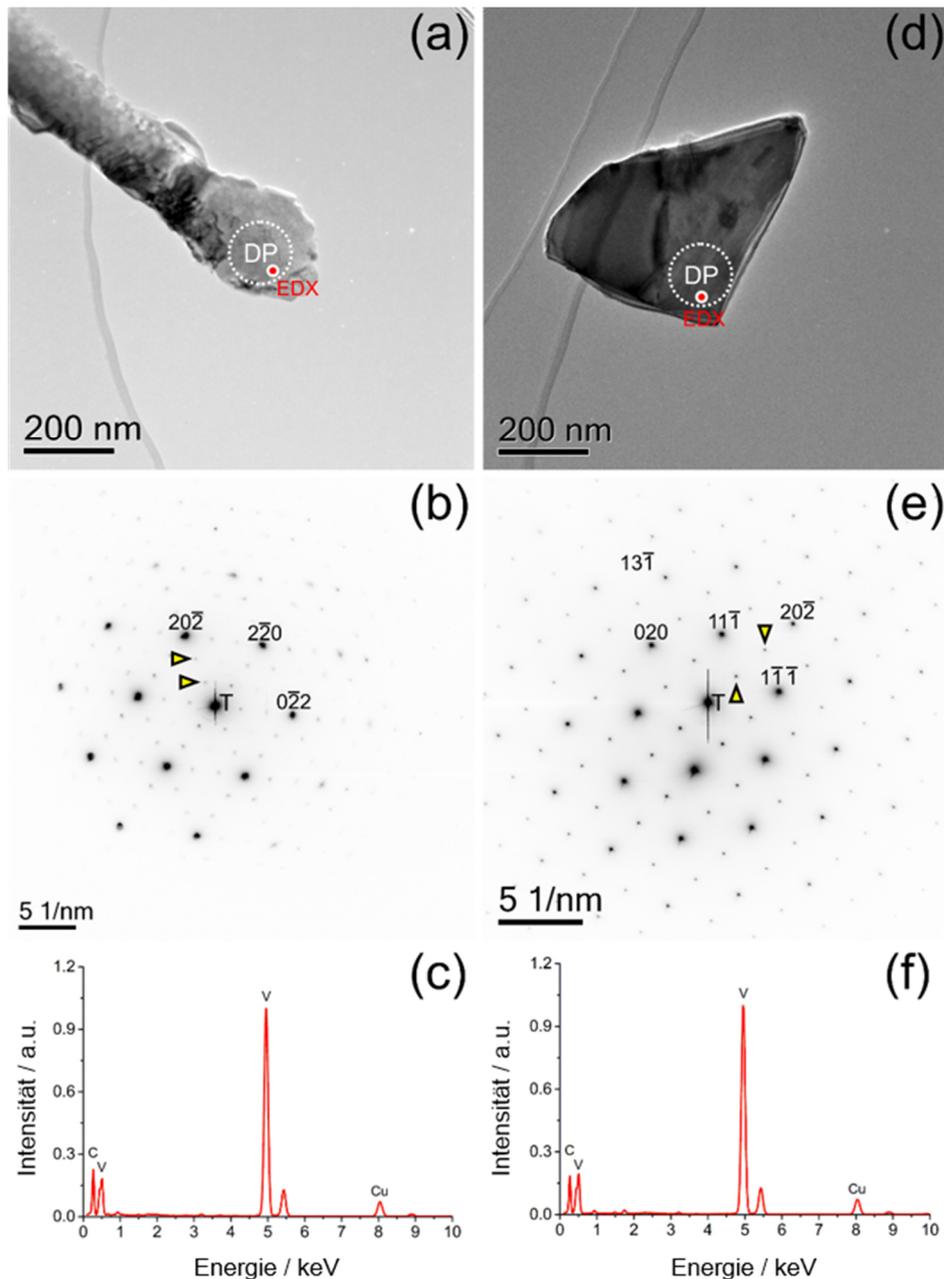


Abbildung 48: TEM-Hellfeld-Aufnahme von zwei $V_4C_3T_x$ -Partikeln (a) und (d). An den markierten Bereichen werden Beugungsbilder aufgenommen und in (b) sowie (e) abgebildet. EDX-Analysen der beiden Partikel sind in (c) und (f) gezeigt. Der Unterschied der beiden Partikel liegt in ihrer kristallografischen Orientierung, während der Partikel bei (a) eine Achsenorientierung mit $[111]$ besitzt, ist der Partikel bei (d) in $[101]$ ausgerichtet.

3.2.5. Elektrokatalytische Aktivität von $V_4C_3T_x$

Für die elektrochemische Untersuchung wird eine Katalysatorlösung des MXens aus 5 mg $V_4C_3T_x$ mit 5 μL Nafion in 500 μL Ethanol, welche mittels Ultraschallbad 30 min behandelt wird, hergestellt. Von der Katalysatorlösung werden 2 μL auf die Scheibenelektrode getropft und an Luft getrocknet. Auf diese Weise wird eine Katalysatorbeladung der Elektrode von 0,1 mg cm^{-2} erzielt. Die elektrochemische Messung wird zwischen 0,1 und -1,0 V mit einem Ablenkungstakt von 10 mV s^{-1} durchgeführt. Der gesamte Messzyklus wird 100 mal wiederholt und das erhaltene Voltammogramm in Abbildung 49 (a) gezeigt.

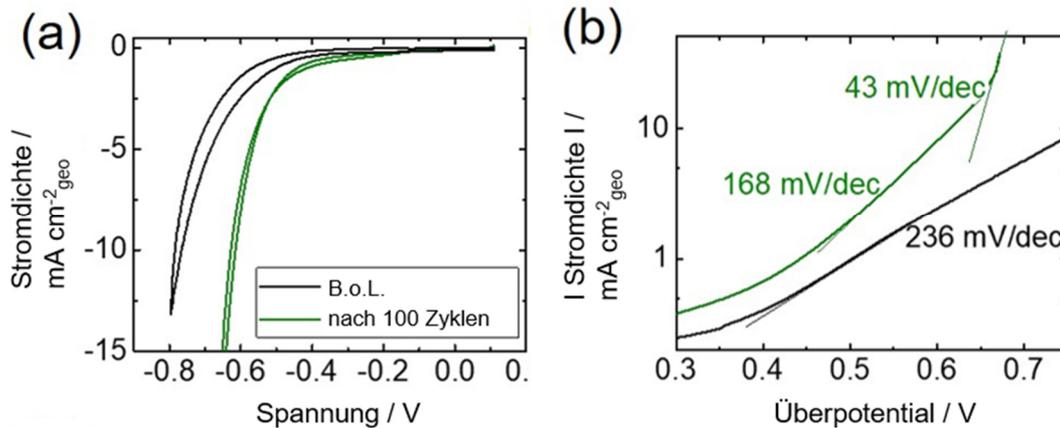


Abbildung 49: Darstellung des Cyclovoltammogramms (a) mit dem zugehörigen Tafel-Plot (b). Die schwarze Kurve zeigt den ersten Zyklus und der hundertste Zyklus ist grün dargestellt.

Im Cyclovoltammogramm ist die Stromdichte gegen die angelegte Spannung aufgetragen und zeigt die Messung zu Beginn (BoL, *Beginning of life*, schwarze Linie) und nach 100 Zyklen (EoL, *End of life*, grüne Linie). Nach 100 Messzyklen wird eine deutliche Verbesserung der katalytischen Aktivität von $V_4C_3T_x$ erhalten. Die Überspannung kann um nahezu 200 mV verringert werden. Um die Vorgänge während der Elektrokatalyse besser zu verstehen, ist in Abbildung 49 (b) der Tafel-Plot gezeigt. Aus dem Tafel Plot wird eine Zellspannung von 240 mV dec^{-1} erhalten. In der Arbeit von Shinagawa *et al.* werden über kinetische Modelle für die Wasserstoffentwicklungsreaktion folgende Zellspannungen bestimmt:^[204]

Volmer	$H^+ + e^- \rightarrow H_{\text{ads}}$	120 mV dec^{-1}
Heyrovsky	$H^+ + H_{\text{ads}} + e^- \rightarrow H_2 \uparrow$	40 mV dec^{-1}
Tafel	$2 H_{\text{ads}} \rightarrow H_2 \uparrow$	30 mV dec^{-1}

Die Zellspannung kann in Abhängigkeit der gewählten Parameter leicht variieren, jedoch ist keiner der Schritte (Volmer, Heyrovsky, Tafel) geschwindigkeitsbestimmend für die vorliegende Zelle. Folglich sind vermutlich parallel ablaufende Prozesse, beispielweise Strukturänderungen des MXens, limitierend für die elektrochemische Katalyse. Röntgenphotospektroskopische Messungen vor (schwarze Linie) und nach (grüne Linie) der elektrochemischen Untersuchung werden durchgeführt, um die Oberflächenstruktur aufzuzeigen (Abbildung 50).

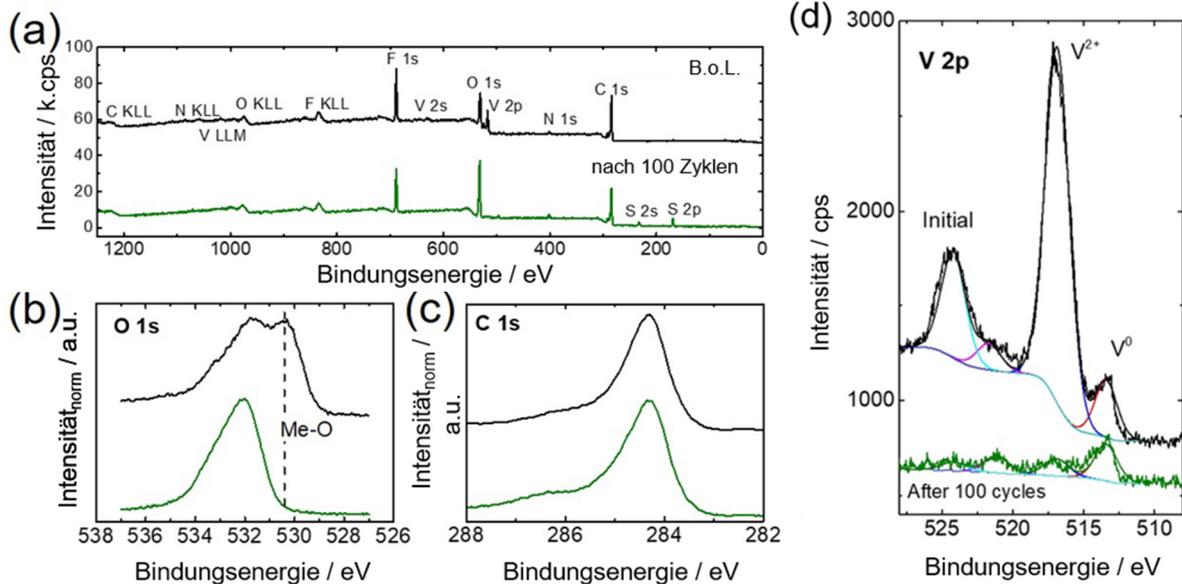


Abbildung 50: Ergebnisse aus der XPS-Analyse vor (schwarz) und nach (grün) der elektrochemischen Reaktion einer $V_4C_3T_x$ -Katalysatorartinte. In Bild (a) ist das gesamte XPS Spektrum gezeigt, während die Bereiche für Sauerstoff O 1s (b), Kohlenstoff C 1s (c) und Vanadium V 2p (d) vergrößert dargestellt sind.

Mittels XPS-Analyse kann die Anwesenheit von Vanadium, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor gezeigt werden. Hierdurch wird die Abwesenheit von Aluminium und damit die erfolgreiche Exfolierung der MAX-Phase auf der Oberfläche bestätigt. Die Fein-Auflösungen der O 1s (b), C 1s (c) und V 2p (d) Bereiche sind ebenfalls in Abbildung 50 dargestellt. Im O 1s Spektrum sind zwei Schultern mit einer Bindungsenergie von ~ 532 eV und ~ 530 eV zu erkennen. Diese beiden Signale stammen aus dem Prozess der Exfolierung mit Flusssäure und der Oxidation der MXen Oberfläche (530 eV) sowie der Anbindung von Wasser (532 eV).^[205] Für Kohlenstoff (Abbildung 50 (c)) wird ein Signal bei 284 eV gefunden, welches der Bindungsenergie in einem Metallcarbid entspricht. Für Vanadium werden Signale bei ~ 525 eV, ~ 517 eV und ~ 513 eV detektiert. Das Signal bei 513 eV entspricht der V-C-Bindung des MXens. Die bereits zuvor beschriebene Metalloxid-Spezies wird für Vanadium als V^{4+} bei 517 eV beobachtet. Das Signal bei 525 eV kann nicht eindeutig zugeordnet werden, da in diesem Bereich verschiedene Signale (metallisch, V^{4+} , V^{2+}) auftreten können. Nach der Elektrokatalyse verschwinden sowohl im O 1s als auch im V 2p Bereich die Vanadiumoxid-Signale, was auf die Entfernung von Vanadiumoxid auf der Oberfläche hindeutet. Die katalytische Aktivität wird somit vermutlich durch Vanadium aus der $V_4C_3T_x$ -Struktur verursacht.

3.2.6. Zusammenfassung der Synthese von V_4AlC_3 und $V_4C_3T_x$

Die Synthese von V_4AlC_3 wurde nach der Vorschrift von Hamm *et al.* erfolgreich durchgeführt.^[195] Aus der erhaltenen MAX-Phase wurde anschließend durch Exfolierung mit Flusssäure ein neues MXen erhalten. Die neue MXen-Phase besaß die Summenformel $V_4C_3T_x$ und wurde mittels Diffraktometrie sowie verschiedenen mikroskopischen Methoden charakterisiert. Im Röntgenpulverdiffraktogramm

wurde nach der Exfolierung eine Intensitätsabnahme der MAX-Phasenreflexe und die Verschiebung des (002)-Reflexes zu kleineren Winkeln beobachtet. Die verbleibenden Reflexe der MAX-Phase deuteten auf eine unvollständige Exfolierung hin. Die Verschiebung des (002)-Reflexes wurde durch das Herauslösen von Aluminium aus der Struktur, der Zunahme des Abstands zwischen den Schichten und der dadurch entstehenden Verlängerung der *c*-Achse hervorgerufen. Das Herauslösen von Aluminium wurde durch EDX-Analysen bestätigt. Zudem wurde mittels REM die typische Schichtstruktur von MAX-Phasen und die typische Morphologie von MXenen bei der exfolierten Probe gezeigt. Bei der exfolierten Probe handelte es sich nicht um eine delaminierte Probe, sondern um ein zusammenhängendes Paket aus MXen-Schichten. Eine lokale Untersuchung der exfolierten Partikel mittels TEM wurde ebenfalls durchgeführt. Hierbei konnten die Schichten aus V_4C_3 -Einheiten auf atomarer Ebene beobachtet werden. Die Kristallstruktur konnte anhand von Beugungsbildern erfolgreich nachgewiesen werden. Zudem wurden erste elektrokatalytische Untersuchungen mit $V_4C_3T_x$ durchgeführt. Das MXen wurde in der Wasserstoffentwicklungsreaktion eingesetzt. Die katalytische Aktivität von $V_4C_3T_x$ war geringer als von Mo_2CT_x von Seh et al.^[103] Nach 100 Zyklen wurde die benötigte Überspannung um ~ 200 mV verringert. Um die ablaufenden Vorgänge besser zu verstehen, wurden XPS Analysen vor und nach der elektrochemischen Reaktion durchgeführt. Aus den Spektren konnte die Anwesenheit von Vanadiumoxid auf der Oberfläche nachgewiesen werden, welches im Verlauf der Katalyse entfernt wurde. Demnach war Vanadium in der V_4C_3 -Einheit und nicht Vanadiumoxid die katalytisch-aktive Komponente. Außerdem konnte festgestellt werden, dass oxidische-Gruppen durch die elektrochemische Reaktion von der Oberfläche des MXenes entfernt wurden.

Neueste Forschungsarbeiten zeigten, dass $V_4C_3T_x$ aufgrund der hohen spezifischen Kapazität und Stabilität ein vielversprechendes Elektrodenmaterial in Superkondensatoren ist.^[206-208] Weiterhin wurde 2019 von Zhou *et al.* $V_4C_3T_x$ als Anodenmaterial für Lithiumionenbatterien untersucht und dabei eine hohe elektrische Kapazität, gute Wiederholungsraten sowie eine außergewöhnliche Langzeitstabilität für das MXen beschrieben.^[209] Zudem beschrieb Zhao *et al.* 2020 eine mögliche Anwendung von $V_4C_3T_x$ in der Biomedizin als Sensormaterial für Aceton in der Erkennung von Diabetes mit einer hohen Selektivität.^[210]

3.3. Chrombasierte MAX-Phasen und MXene

3.3.1. Genehmigung

Einige Ergebnisse in diesem Kapitel wurden bereits veröffentlicht. Im weiteren Verlauf werden Abbildungen, Textabschnitte und Tabellen aus der Veröffentlichung verwendet und teilweise adaptiert mit Genehmigung von M. H. Tran, A. M. Malik, M. T. Duerrschnabel, A. Regoutz, P. K. Thakur, T.-L. Lee, D. Perera, L. Molina-Luna, K. Albe, J. Rohrer, C. S. Birkel, *Dalton Transactions* **2020**, 49, 12215. Copyright Royal Society of Chemistry 2020.

3.3.2. Stand der Literatur zu chromhaltigen MAX-Phasen und MXenen

Zu den ersten MAX-Phasen, welche bereits durch Nowotny *et al.* synthetisiert wurden, gehören auch die chromhaltigen MAX-Phasen Cr_2AlC und Cr_2GaC .^[104] Erst durch neue Erkenntnisse über das Potential von MAX-Phase durch Barsoum, wurde die Forschung und Synthese neuer MAX-Phasen vorangetrieben.^[211] Hierbei konnte das Nitrid-Analogon der carbidischen Chrom-MAX-Phase, Cr_2GaN , synthetisiert werden.^[211] Die Cr_2AlN -MAX-Phase konnte bisher experimentell nicht nachgewiesen werden. Abgesehen davon wurden zahlreiche Substitutionen an chromhaltigen MAX-Phasen durchgeführt. Eine Substitution von Chrom durch Vanadium^[35, 110] oder Titan^[110] konnte für einzelne Verbindungen durchgeführt werden. Dabei wurde von Schuster beschrieben, dass für das Ti-Cr-Al-C-System eine Mischungslücke existiert, während für das Cr-V-Al-C-System die höchste Tendenz besteht eine feste Lösung auszubilden.^[110] Im Ti-Cr-Al-C-System konnte von Liu *et al.* die Synthese von $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ gezeigt werden.^[212] Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen von Burr *et al.* zeigten, dass Cr ausschließlich in geringen Konzentrationen (< 2 %) oder in einem exakten Cr/(Cr + Ti) Verhältnis von 2/3 in die $(\text{Cr}, \text{Ti})_3\text{AlC}_2$ MAX-Phase eingebaut werden kann.^[131] In dem beschriebenen Verhältnis konnten weitere Substitutionen mit Scandium, Yttrium und Zirkonium in der $(\text{Cr}_{2/3}\text{M}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ (M = Sc, Y, Zr) *i*-MAX-Phase synthetisiert werden.^[213-214] Mit Vanadium in einem 1:1-Verhältnis zu Chrom gelang Zhou *et al.* die Synthese der 312- und der höheren 413-, 513-MAX-Phasen, welche für chromhaltige MAX-Phasen vorher nicht bekannt waren.^[215] Im weiteren konnten mit Mangan verschiedene chromhaltige MAX-Phasen, wie beispielsweise $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$,^[216] $(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{GaC}$,^[217] $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AuC}$,^[217] $(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{GeC}$,^[218-219] erfolgreich hergestellt und magnetische Eigenschaften untersucht werden. Zudem wurde von Hamm *et al.* gezeigt, dass auch kleine Mengen Eisen in Cr_2AlC dotiert werden können.^[216] Eine Substitution konnte außerdem auch an der A-Position der MAX-Phase durchgeführt werden. Hierbei wurde beispielsweise von Yu *et al.* eine $\text{Cr}_2(\text{Al}_{0.97}\text{Si}_{0.03})\text{C}$ -^[220] und von Cabioch *et al.* eine $\text{Cr}_2(\text{Al}_x\text{Ge}_{1-x})\text{C}$ -MAX-Phase^[221] hergestellt und die mechanischen Eigenschaften bestimmt.

Über chromhaltige MXene ist bislang kaum etwas bekannt. Ein Grund dafür ist die herausfordernde Exfolierung von chromhaltigen MAX-Phasen. Eine allgemein gültige Methode für die Exfolierung von

chrombasierten MAX-Phasen konnte bislang nicht beschrieben werden. Daher basieren die meisten Veröffentlichungen zu diesem Thema auf theoretischen Arbeiten.^[25-27, 222-225] Dennoch sind chromhaltige MXene von besonderem Interesse, da für Cr_2CF_2 , $\text{Cr}_2\text{C}(\text{OH})_2$, Cr_2NF_2 , $\text{Cr}_2\text{N}(\text{OH})_2$ and Cr_2NO_2 von Khazaei *et al.* ferromagnetisches Verhalten berechnet wurde.^[72] Die reine Exfolierung von Cr_2AlC mit gängigen Exfolierungsmitteln konnte bisher nicht durchgeführt werden. Anasori *et al.* zeigte eine partielle Exfolierung einer $\text{Cr}_2\text{TiAlC}_2$ MAX-Phase mit einer Mischung aus HCl und LiF.^[69] Hierbei konnte anhand von EDX-Analysen ein Aluminium Restanteil von 20 % gezeigt werden. Ebenso wurde von Naguib *et al.* gezeigt, dass es bei Exfolierung von $(\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_2\text{AlC}$ mit HF gleichermaßen zu einer partiellen Entfernung von Al kommt.^[43] Pang *et al.* beschrieb eine vollständige Exfolierung von Cr_2AlC zum MXen durch eine HF-freie elektrochemische Methode.^[226] Die dargestellten Ergebnisse der Röntgendiffraktion und Elektronenmikroskopie lassen jedoch keine klare Verifizierung eines MXens zu. Abgesehen von den vorgestellten Arbeiten sind kaum experimentelle Daten über die Exfolierung von chromhaltigen MAX-Phasen bekannt, sodass dieses Themengebiet weiterhin herausfordernd und von großem Interesse ist. Soundiraraju *et al.* gelang im Jahr 2020 die Exfolierung von Cr_2AlC mit einer Kombination aus FeCl_3 und Weinsäure.^[227] Im Folgendem werden verschiedene chromhaltige MAX-Phasen hergestellt und mit unterschiedlichen Exfolierungsmitteln behandelt. Diese Proben werden daraufhin mittels Röntgendiffraktion, sowie elektronenmikroskopischen und -spektroskopischen Methoden charakterisiert.

3.3.3. Synthese und Exfolierung von Cr_2AlC

Die Synthese von Cr_2AlC für die nachfolgende Exfolierung wird nach Hamm *et al.* durchgeführt.^[216] Hierfür wird zunächst Cr_2Al als Vorstufe hergestellt und zu Cr_2AlC umgesetzt. Dazu werden Chrompulver (>99,5 %, 325 mesh, Sigma Aldrich) und Aluminiumpulver (>99,97 %, 325 mesh, ChemPur) im Handschuhkasten in einem Verhältnis von 2:1,3 (Cr:Al) mit einem Achatmörser homogenisiert. Das Pulvergemisch wird anschließend 30 s bei 5 t zu einem Pressling ($d = 1 \text{ cm}$, $h = 0,5 \text{ cm}$) verpresst. Der Pressling wird in ein Quarzglasrohr überführt und mit einem Quick-Fit Aufsatz gasdicht verschlossen. Das Quarzglas wird oberhalb des Presslings (ca. 4 cm) verengt und über den Quick-Fit-Aufsatz an einer Schlenkapparatur evakuiert. Mit einem Handbrenner wird das Quarzglasrohr an der verengten Stelle abgetrennt und eine evakuierte Quarzglasampulle erhalten. Die Quarzglasampulle wird in einem Korundtiegel mit 7 g Aktivkohle (gekörnt bis 2,5 mm, Grüssing GmbH) eingebettet und im Isolationshaus des Mikrowellenlaborofens platziert. Für die Reaktion wird der Pressling 30 min bei 800 W zur Reaktion gebracht und anschließend im Isolationshaus auf Raumtemperatur abgekühlt. In Abbildung 51 ist der Temperaturverlauf der Reaktion dargestellt. Der erhaltene Festkörper wird aus der Quarzglasampulle befreit und an Luft in einem Achatmörser zu Pulver verrieben. Das Cr_2Al -Pulver wird mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert und weiterverarbeitet. Im Weiteren wird es mit Graphitpulver (>99,9995 %, APS 2-15 micron, Alfa Aesar) umgesetzt. Hierzu werden beide Pulver in

einem Verhältnis von 1:1 ($\text{Cr}_2\text{Al}:\text{C}$) im Achatmörser homogenisiert und 30 s bei 5 t zu einem Pressling ($d = 1 \text{ cm}$, $h = 0,5 \text{ cm}$) gepresst. Der Pressling wird wie zuvor beschrieben in einer Quarzglasampulle verschlossen und anschließend 30 min bei 1200 W im Mikrowellenlaborofen zur Reaktion gebracht. Der gemessene Temperaturverlauf ist in Abbildung 51 dargestellt. Nach dem Abkühlvorgang wird der erhaltene Festkörper aus der Quarzglasampulle befreit und im Achatmörser zu Pulver verrieben. Bei einer unzureichenden Reaktion wird der Pressling erneut homogenisiert und ein zweites Mal bei denselben Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht. Die Charakterisierung der MAX-Phase wird mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Elektronenmikroskopie durchgeführt.

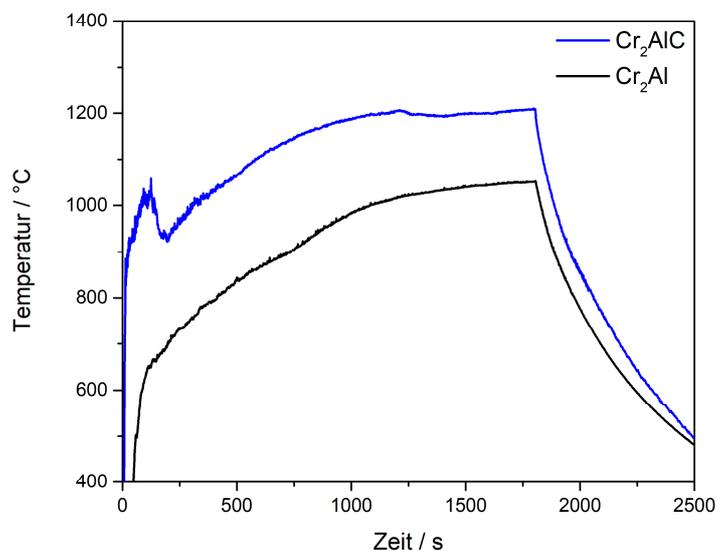


Abbildung 51: Temperaturverlauf der Synthesen von Cr_2Al und Cr_2AlC im Mikrowellenlaborofen.

Die Exfolierung von Cr_2AlC wird analog der Ti_2AlC -Exfolierung durchgeführt. Hierzu werden 20 mL einer 10 %-igen Flusssäure in einen PE-Reaktionsbehälter vorgelegt. Anschließend werden 200 mg Cr_2AlC langsam unter ständigem Rühren zur Flusssäure hinzugefügt. Aufgrund der starken Exothermie der Reaktion wird der Reaktionsbehälter von außen in einem Eiswasserbad gekühlt. Die Suspension wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Über eine Zentrifuge (Megafuge[®] 1.0, Heraeus) wird der Feststoff von der Flüssigkeit getrennt. Der Feststoff wird in Wasser resuspendiert und erneut mittels Zentrifuge getrennt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Waschvorgangs wird die Flusssäure vollständig aus dem Feststoff herausgewaschen. Als Indiz für ein erfolgreiches Herauswaschen der Flusssäure wird der Feststoff bis zur Neutralität gewaschen. Im Anschluss an den Waschprozess wird der Feststoff über Nacht im Trockenschrank (T6030, Heraeus) bei 80 °C getrocknet.

3.3.3.1. Charakterisierung von Cr_2AlC und der mit Flusssäure behandelten Probe

Cr_2Al und Cr_2AlC werden zunächst mittels Röntgendiffraktometrie untersucht (Abbildung 52). Zudem wird mittels XRD die vollständige Umsetzung von Cr_2Al zu Cr_2AlC nachgewiesen.

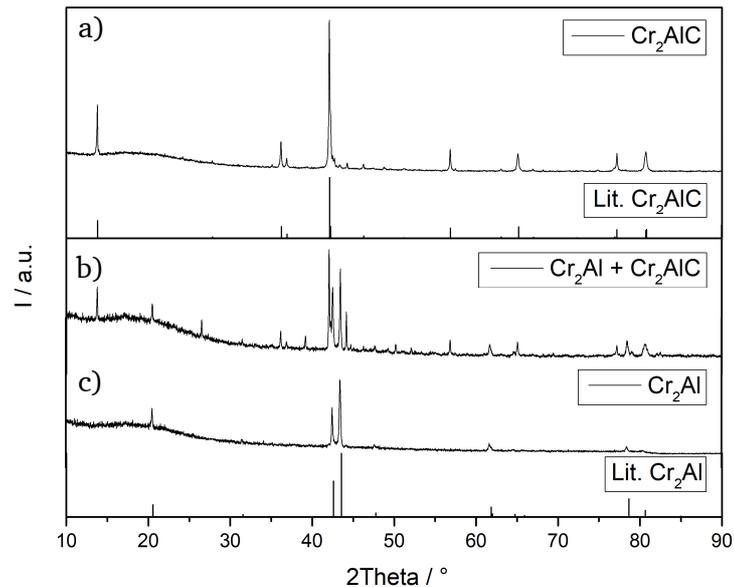


Abbildung 52: Diffraktogramme von Cr₂Al (c) und nach dem ersten (b) und zweiten (c) Schritt der Umsetzung zu Cr₂AlC.

Sowohl die Synthese von Cr₂Al als auch die weitere Umsetzung zur MAX-Phase wird durch die Pulverdiffraktogramme bestätigt. Im Diffraktogramm von Cr₂Al werden keine Reflexe einer Nebenphase beobachtet, sodass von einer phasenreinen Synthese von Cr₂Al ausgegangen werden kann. Die weitere Synthese zur MAX-Phase kann ebenfalls im Diffraktogramm nachverfolgt werden. Hierbei kann anhand der Diffraktogramme (b) und (c) die Umsetzung von Cr₂Al zu Cr₂AlC gezeigt werden. Nach der ersten Umsetzung lagen zunächst noch beide Phasen vor. Eine erneute Umsetzung der Probe nach wiederholter Homogenisierung des Reaktionsgemisches, führt zur vollständigen Umsetzung. Cr₂AlC wird im nächsten Schritt mit Flusssäure versetzt und die Exfolierung zum MXene untersucht. Bei Verwendung von 40 %-iger Flusssäure wird eine stark exotherme Reaktion der Reaktanden beobachtet, sodass nachfolgende Exfolierungen bei niedrigeren Konzentrationen durchgeführt werden. Die exfolierten Materialien werden zunächst mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert. In Abbildung 53 sind die gemessenen Diffraktogramme der exfolierten Materialien im Vergleich zur MAX-Phase bei verschiedenen Exfolierungsbedingungen gezeigt.

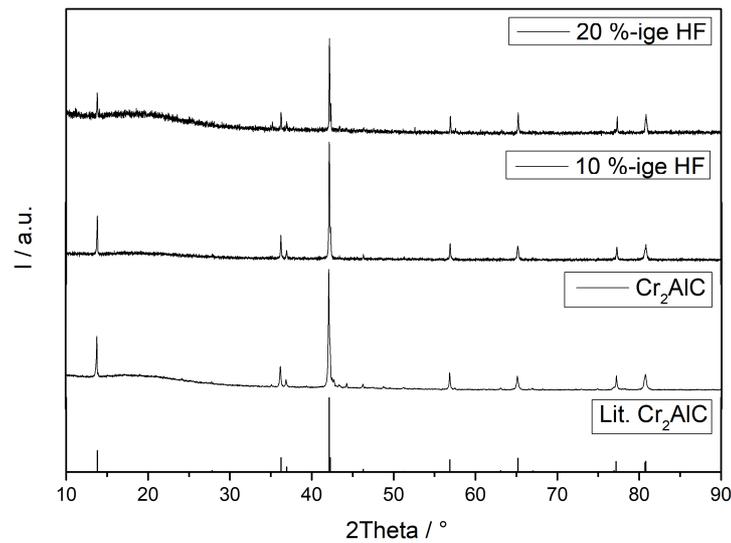


Abbildung 53: Diffraktogramme nach der Behandlung von Cr₂AlC mit 10 %-iger und 20 %-iger Flusssäurelösung nach 4 h.

Wie in Abbildung 53 zu erkennen ist, kann nach der Verwendung von 10 %-iger als auch 20 %-iger HF keine Exfolierung beobachtet werden. Die Reflexintensitäten erscheinen jedoch nach Behandlung mit 20 %-iger HF leicht abzunehmen. Die weitere Charakterisierung dieser Proben wird mittels REM durchgeführt und ist in Abbildung 54 dargestellt.

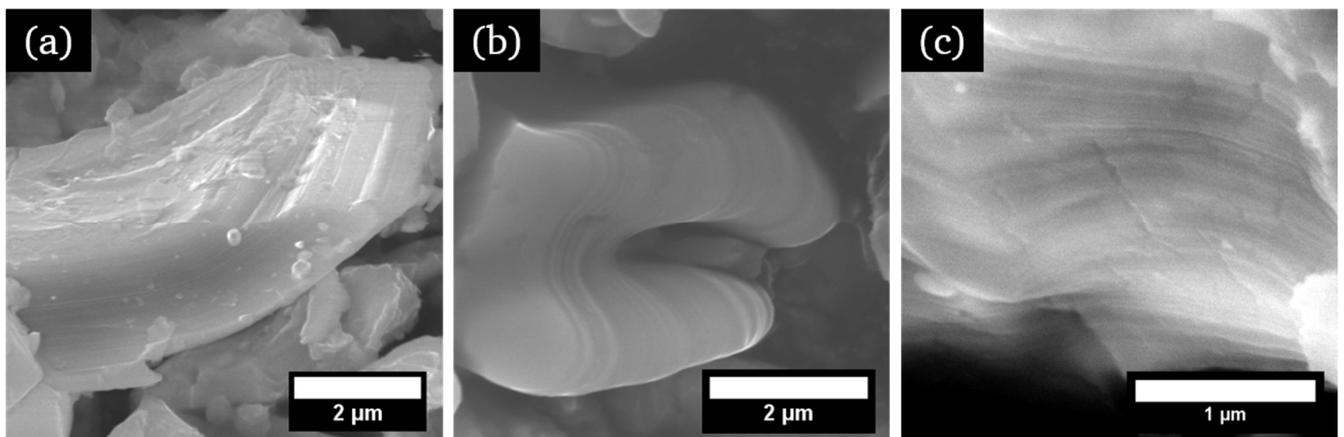


Abbildung 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Cr₂AlC (a) sowie den mit 10 %-iger (b) und 20 %-iger (c) Flusssäure behandelten Proben.

Durch die Behandlung von Cr₂AlC mit verdünnter Flusssäure kann keine Exfolierung der MAX-Phase erreicht werden. Die typische Schichtstruktur der MAX-Phase kann bei allen untersuchten Proben im REM nachgewiesen werden. Nach Behandlung mit 20 %-iger HF kann allerdings eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie beobachtet werden (Abbildung 55).

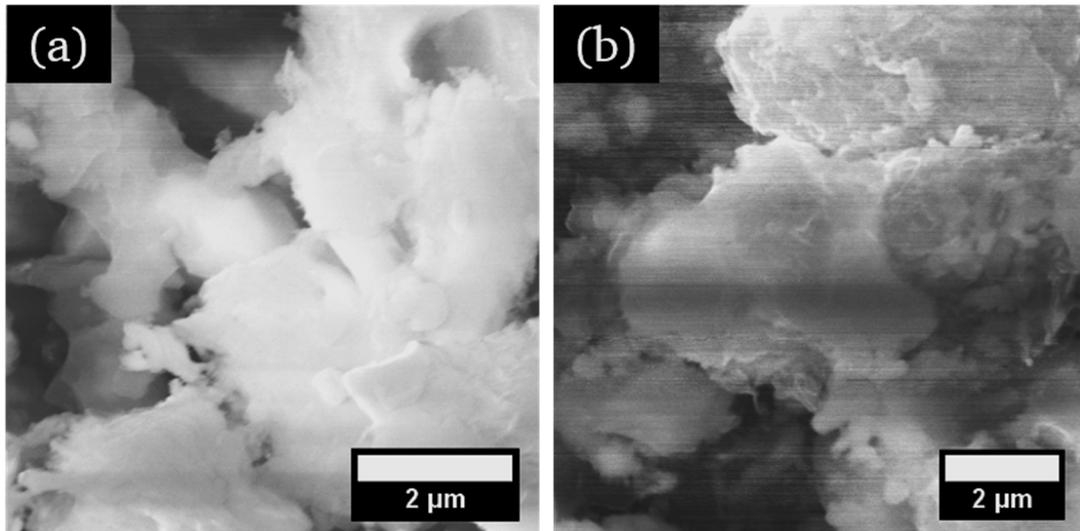


Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Cr_2AlC nach Behandlung mit 20 %-iger Flusssäure nach 4 h.

Die höherkonzentrierte Säure scheint die Oberfläche stärker anzugreifen. Die Oberfläche des Materials (siehe Abbildung 55 (a)) besitzt nach der Behandlung einen rauen Charakter. Durch die amorphe Oberfläche entstehen aufgrund von Aufladungseffekten außerdem Messartefakte (siehe Abbildung 55 (b)). Die Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung von Flusssäure nicht als Exfolierungsmittel für Cr_2AlC geeignet ist.

3.3.4. Synthese von Cr_2GaC über verschiedene Methoden

Die Synthese von Cr_2GaC wird über verschiedene Syntheserouten realisiert und die erhaltenen MAX-Phasen anschließend exfoliert. Zunächst werden die MAX-Phasen untereinander verglichen und die Auswirkung der verwendeten Synthesemethode auf die nachfolgende Exfolierung bestimmt. Folgende Hypothese wird aufgestellt: Unterschiedliche Methoden führen zu verschiedenen Morphologien und können einen möglichen Einfluss auf die Exfolierbarkeit besitzen. Die Probenpräparation wird über die klassische Festkörpermethode und eine nasschemische Sol-Gel-Route durchgeführt. Zudem wird die thermische Nachbehandlung der Reaktionsmischung bzw. des Sols im Mikrowellenlaborofen sowie in einem Rohrofen umgesetzt.

3.3.4.1. Festkörpersynthese von Cr_2GaC

Für die klassische Festkörpersynthese werden 0,280g (2 Äq.) Chrompulver (>99,5 %, 325 mesh, Sigma Aldrich) und 0,032 g (1 Äq.) Graphitpulver (99,99995 %, APS 2-15 micron, Alfa Aesar) im Handschuhkasten mit einem Achatmörser homogenisiert. Gallium (99,99 %, Stücke, Chempur) wird in außerhalb des Handschuhkastens mit einem Skalpell in kleine Stücke geschnitten und 0,225 g (1,2 Äq.) abgewogen. Das Pulvergemisch wird anschließend mit den Galliumstücken in das Presswerkzeug geschichtet und ca. 1 s bei einem Druck von 1 t zu einem Pressling ($d = 1 \text{ cm}$, $h = 0,5 \text{ cm}$) gepresst. Der Pressling wird in ein Quarzglasrohr überführt und über einen Quick-Fit Aufsatz luftdicht verschlossen.

An einem Wasserstoffbrenner wird das Quarzglasrohr 5 cm oberhalb des Presslings verengt und anschließend an einer Schlenkapparatur evakuiert. Das Quarzglasrohr wird an der verengten Stelle mit Hilfe eines Handbrenners abgetrennt, sodass eine verschlossene evakuierte Quarzglasampulle erhalten wird. Die Quarzglasampulle wird im Anschluss entweder im Mikrowellenlaborofen oder im Rohrofen (Carbolite® Gero EVA 12/150B mit Temperaturprogrammregler, Typ E3216) thermisch nachbehandelt. Im Mikrowellenlaborofen wird die Quarzglasampulle in einem Korundtiegel in 7 g Aktivkohle (gekörnt bis 2,5 mm, Grüssing GmbH) eingebettet und in ein Isolierhaus platziert. Das Isolierhaus wird anschließend im Mikrowellenlaborofen fixiert und der Pressling 10 min bei 900 W zur Reaktion gebracht. Bei der thermischen Behandlung am Rohrofen wird die Quarzglasampulle dazu mittig im Rohrofen platziert und 5 h bei 900 °C thermisch behandelt. Nach dem Abkühlvorgang wird der Pressling aus der Quarzglasampulle geholt und im Achatmörser zu Pulver verrieben. Das Pulver wird mittels XRD, REM und EDX charakterisiert. In Tabelle 8 sind die Einwaagen und die Reaktionsbedingungen zusammengefasst.

Tabelle 8: Einwaagen, Stoffmengen und Reaktionsbedingungen für die Synthese von Cr₂GaC.

	Verhältnis Cr:Ga:C	m(Cr) / g	n (Cr) / mmol	m(Ga) / g	n (Ga) / mmol	m(C) / g	n (C) / mmol	Therm. Behandlung	Parameter
Cr ₂ GaC	2:1,2:1	0,280	5,39	0,226	3,24	0,033	2,75	Mikrowellenlaborofen	900 W 10 min
		0,281	5,40	0,225	3,23	0,032	2,66	Rohrofen	900 °C 5 h

3.3.4.2. Sol-Gel-Synthese von Cr₂GaC

Bei der Sol-Gel-Route wird zunächst ein Sol hergestellt, welches im Anschluss zu einem Gel verarbeitet wird. Für die Herstellung des Sols werden 0,525 g (1,05 Äq.) Gallium(III)-Nitrat Octahydrat (99 %, Chempur), 1,0 g (2 Äq.) Chrom(III)-Nitrat Nonahydrat (99 %, Honeywell Fluka) und 0,733 g (3,05 Äq.) Citronensäure (99 %, Alfa Aesar) in ein Becherglas eingewogen und mit 10 mL Wasser unter Rühren gelöst. Die violette Lösung wird bei 70 - 80 °C zu einem hochviskosen Gel eingengt. Das erhaltene violette Gel wird für die thermischen Nachbehandlungen mittels Mikrowellenlaborofen oder Rohrofen in ein Korundröhrchen bzw. Korundschiffchen überführt. Im Rohrofen werden dieselben Ofenparameter wie bei der Festkörpersynthese verwendet. Am Mikrowellenlaborofen wird das Gel 45 min unter Ar-Schutzgas bei 700 W thermisch behandelt. Die erhaltenen MAX-Phasen werden nach dem Abkühlvorgang über einen Achat-Mörser zu Pulver verrieben und mittels XRD, REM und EDX charakterisiert. Die Einwaagen und Reaktionsparameter sind in Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 9: Verwendete Einwaagen, Stoffmengen und Reaktionsbedingungen für die Synthese von Cr₂GaC mittels Sol-Gel Synthese.

	Verhältnis Cr:Ga:C	m(Cr*) / g	n (Cr) / mmol	m(Ga#) / g	n (Ga) / mmol	m(C§) / g	n (C) / mmol	Therm. Behandlung	Parameter
Cr ₂ GaC	2:1,05:3,05	1,0	2,5	0,525	1,31	0,733	3,82	Mikrowellenlaborofen	700 W 45 min
		1,0	2,5	0,524	1,31	0,732	3,81	Rohröfen	900 °C 5 h

* Bezogen auf Chrom(III)-Nitrat Nonahydrat

Bezogen auf Gallium(III)-Nitrat Octahydrat

§ Bezogen auf Citronensäure

3.3.4.3. Charakterisierung von Cr₂GaC und Vergleich der Synthesemethoden

Die Synthese von Cr₂GaC wird durch verschiedene Methoden realisiert und die Produkte mittels Röntgendiffraktion untersucht. Im Folgenden werden die MAX-Phasen, welche über die Festkörpersynthese hergestellt werden mit „FK“ und die aus der Sol-Gel Methode mit „SG“ gekennzeichnet. Zusätzlich wird die thermische Behandlung im Mikrowellenlaborofen mit MW und im im Rohröfen mit RO bezeichnet. Im Folgenden werden zunächst die Proben aus der Festkörpersynthese mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und verglichen.

Die Diffraktogramme der Proben aus der Festkörpersynthese mittels thermischer Nachbehandlung im Mikrowellenlaborofen (FK MW) und im Rohröfen (FK RO) sind in Abbildung 56 dargestellt.

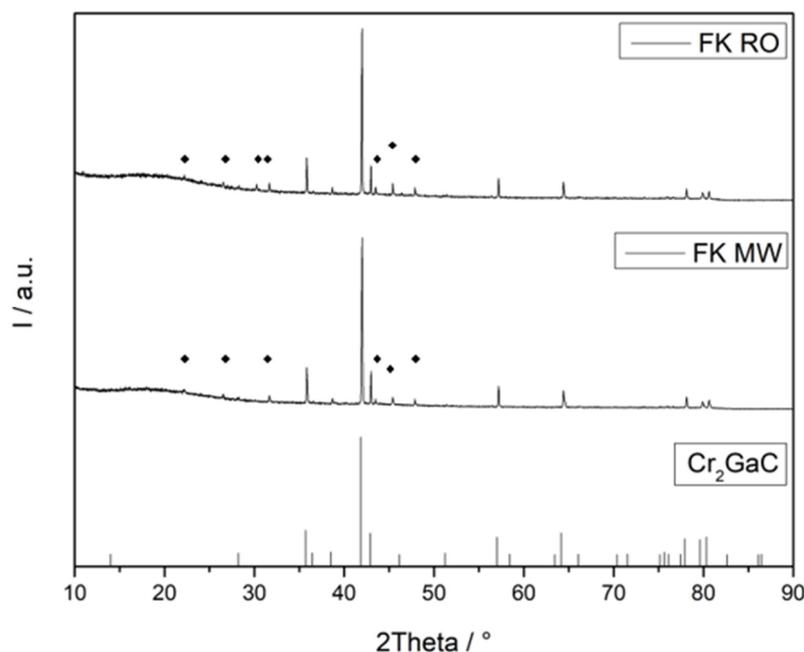


Abbildung 56: Diffraktogramme der Proben aus der Festkörpersynthese von Cr₂GaC mittels thermischer Nachbehandlung im Rohröfen (FK RO) und im Mikrowellenlaborofen (FK MW). In den Diffraktogrammen sind zusätzliche Reflexe (♦) sichtbar, welche nicht eindeutig identifiziert werden können.

Anhand der Diffraktogramme ist deutlich zu erkennen, dass durch die konventionelle Synthese im Festkörper die gewünschte Cr₂GaC MAX-Phase unabhängig von der thermischen Behandlung erhalten wird. Mittels Röntgendiffraktometrie sind keine Unterschiede in der verwendeten Methode sichtbar. Durch beide Methoden, MW und RO, werden zusätzliche Reflexe beobachtet und mit ◆ gekennzeichnet, welche nicht identifiziert werden können. Eine Anpassung der Diffraktogramme wird mittels Rietveld-Methode durchgeführt und ist in Abbildung 57 für beide Methoden dargestellt. Zusätzlich sind die erhaltenen kristallografischen Strukturdaten aus der Rietveld Anpassung in Tabelle 10 zusammengefasst.

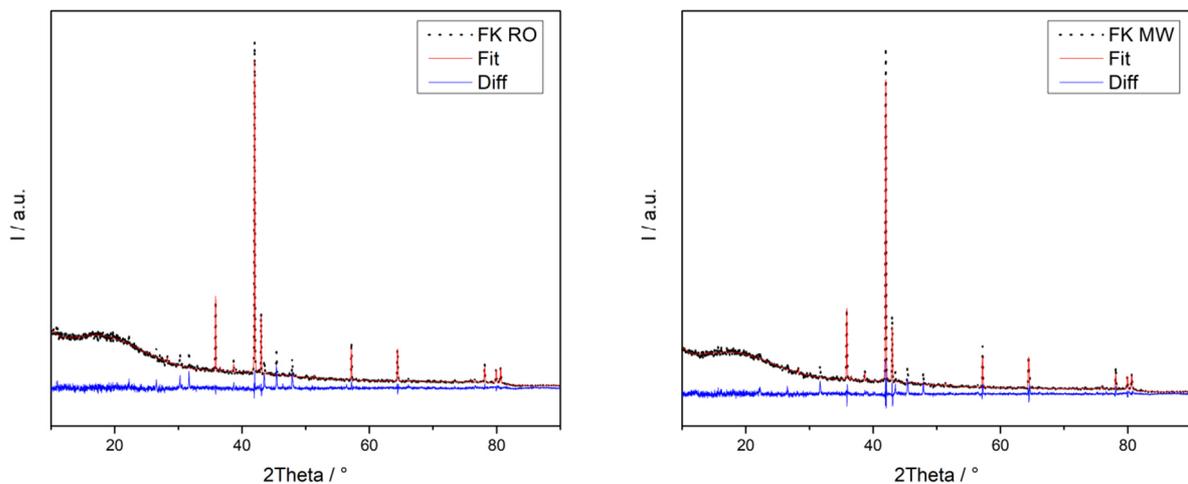


Abbildung 57: Rietveld-Anpassung der Daten für Cr₂GaC aus der Festkörpersynthese mit anschließender thermischer Nachbehandlung im Rohrofen (FK RO) und im Mikrowellenlaborofen (FK MW). Hierbei sind das gemessene Diffraktogramm (schwarze Punkte), das berechnete Diffraktogramm (rote Linie) und die Differenzkurve (blau Linie) zusammen aufgetragen.

Tabelle 10: Ergebnisse der Rietveld-Anpassung der Cr₂GaC Synthese mittels Rohrofen (FK RO) und Mikrowellenlaborofen (FK MW).

	Cr ₂ GaC FK RO	Cr ₂ GaC FK MW	Cr ₂ GaC (Lit.) ^[28]
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	<i>P63/mmc</i>	<i>P63/mmc</i>	<i>P63/mmc</i>
Gitterparameter	a (Å) = 2,8982 (1) c (Å) = 12,6465 (4)	a (Å) = 2,8983 (2) c (Å) = 12,6495 (6)	a (Å) = 2,886 c (Å) = 12,616
Volumen der Elementarzelle (Å ³)	92,0 (1)	92,0 (1)	91,0
Dichte (g·cm ⁻³)	6,7 (1)	6,7 (1)	
Anzahl verfeinerter Parameter	24	22	
R_{exp}	6,35	6,44	
R_{wp}	8,52	9,01	
R_p	5,39	5,87	
R_{Bragg}	7,886	6,367	
GOF	1,34	1,47	

Die Gitterparameter für Cr_2GaC aus der Festkörpersynthese stimmen mit den Werten aus der Literatur überein, was die erfolgreiche Synthese von Cr_2GaC bestätigt.^[28] Dabei können unabhängig von der thermischen Nachbehandlung nahezu identische Werte erhalten werden.

Die Diffraktogramme der Sol-Gel-Proben sind in Abbildung 58 dargestellt. Beide Methoden der thermischen Behandlung der Gele werden zusammen abgebildet.

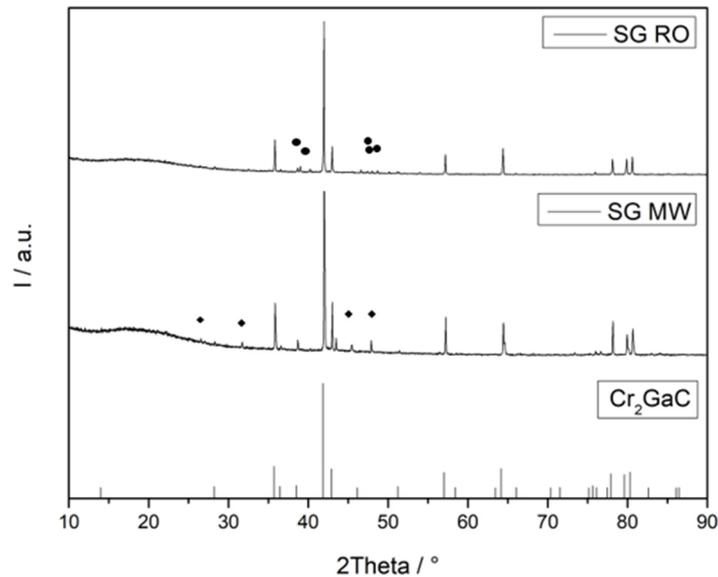


Abbildung 58: Diffraktogramme der Proben aus der Sol-Gel Synthese von Cr_2GaC mittels thermischer Nachbehandlung im Rohofen (SG RO) und im Mikrowellenlaborofen (SG MW). Im oberen Diffraktogramm ist mit ● die Nebenphase Cr_3C_2 markiert und die Reflexe mit ◆ markierten Reflexe im unteren Diffraktogramm können nicht eindeutig identifiziert werden.

Durch die nasschemische Syntheseroute kann die MAX-Phase, wie aus dem Diffraktogramm in Abbildung 58 ersichtlich, erhalten werden. Ein Unterschied durch die verwendete thermische Nachbehandlung auf die Struktur der MAX-Phase ist nicht sichtbar. Die Nebenphasen deuten jedoch auf einen Einfluss in der Nachbehandlung hin. Nach Behandlung im Rohofen wird lediglich die Nebenphase Cr_3C_2 erhalten, während nach Behandlung im Mikrowellenlaborofen eine unbekannte Nebenphase erhalten wird. Eine anschließende Rietveld-Anpassung der kristallografischen Daten ist in Abbildung 59 abgebildet und in Tabelle 11 zusammengefasst.

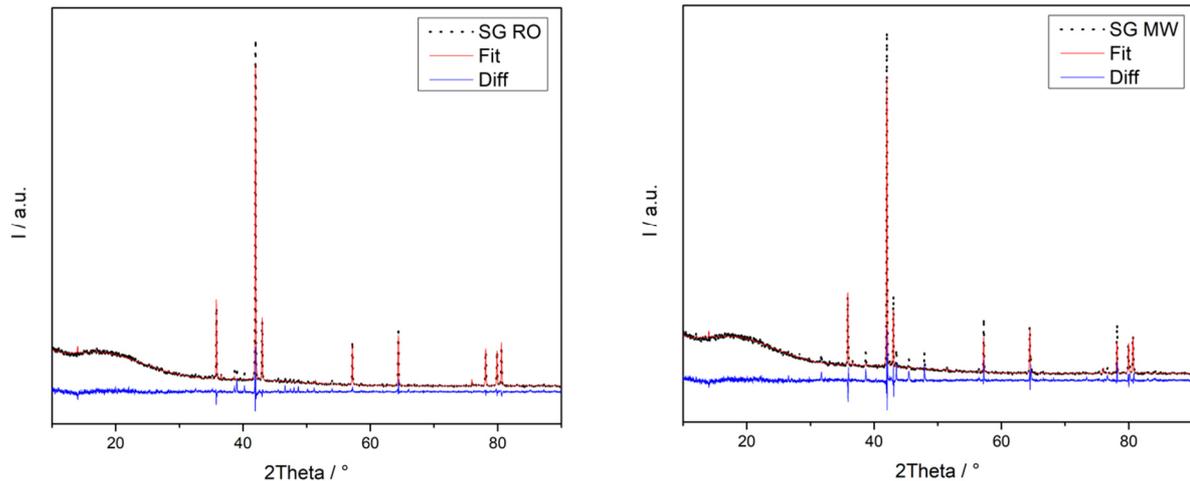


Abbildung 59: Rietveld-Anpassung der Proben für Cr₂GaC aus der Sol-Gel Synthese mit anschließender thermischer Nachbehandlung im Rohrofen (SG RO) und im Mikrowellenlaborofen (SG MW). Hierbei ist das gemessene Diffraktogramm (schwarze Punkte), das berechnete Diffraktogramm (rote Linie) und die Differenzkurve (blau Linie) aufgetragen.

Tabelle 11: Ergebnisse der Rietveld-Anpassung der Cr₂GaC Synthese mittels Rohrofen (SG RO) und Mikrowellenlaborofen (SG MW).

	Cr ₂ GaC SG RO	Cr ₂ GaC SG MW	Cr ₂ GaC (Lit.) ^[28]
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	<i>P63/mmc</i>	<i>P63/mmc</i>	<i>P63/mmc</i>
Gitterparameter	a (Å) = 2,8991 (1) c (Å) = 12,6421 (2)	a (Å) = 2,8974 (2) c (Å) = 12,6427 (6)	a (Å) = 2,886 c (Å) = 12,616
Volumen der Elementarzelle (Å ³)	92,0 (1)	91,9 (1)	91,0
Dichte (g·cm ⁻³)	6,7 (1)	6,7 (1)	
Anzahl verfeinerter Parameter	22	22	
R_{exp}	4,35	4,69	
R_{wp}	6,26	8,32	
R_p	4,44	5,29	
R_{Bragg}	4,587	5,563	
GOF	1,44	1,77	

Die Auswertung der erhaltenen kristallografischen Daten zeigt nahezu identische Werte, welche bereits für die Proben aus der Festkörpersynthese erhalten wurden und der Literatur entsprechen.^[28] Die Auswahl der Methode für die thermische Nachbehandlung zeigt keinen Einfluss auf die Struktur der MAX-Phase. Die weitere Charakterisierung der Phasen mittels REM soll den Einfluss der Synthesemethoden auf die erhaltenen MAX-Phasen zeigen (Abbildung 60).

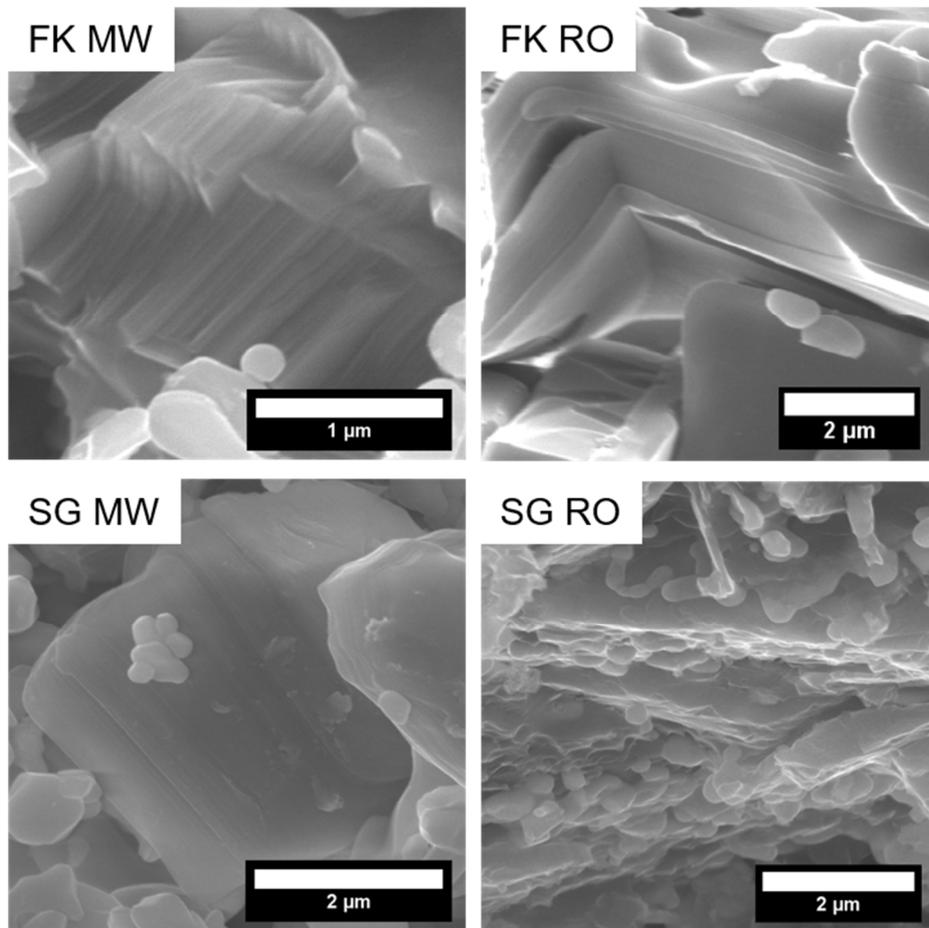


Abbildung 60: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Cr_2GaC aus verschiedenen Synthesemethoden.

Die Untersuchung der Morphologie der MAX-Phasen zeigt, dass bis auf die SG RO Probe weiterhin die typische Schichtstruktur der MAX-Phasen erhalten wird. Bei den Partikeln handelt es sich um dichtgepackte Schichten. Die charakteristische MAX-Phasenstruktur kann jedoch nicht für die Sol Gel Probe, welche im Rohrofen thermisch behandelt wurde, beobachtet werden. Hierbei werden Partikel erhalten, welche eine schichtartige Struktur aufzeigen, aber nicht dichtgepackt vorliegen. Die Partikelstruktur besitzt keine eindeutige Morphologie. Ein Grund für die Ergebnisse könnte die starke Durchmischung bei der Sol-Gel-Methode sein, da so die Ausbildung der MAX-Phase mit einer statistischen Ausrichtung erfolgt. Für die SG Probe, welche im Mikrowellenlaborofen behandelt wurde, kann die typische Schichtstruktur von MAX-Phasen erkannt werden. Die Nachbehandlung im Mikrowellenlaborofen führt demnach dazu, dass die Schichtstruktur dennoch ausgebildet wird. Es kann anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen gezeigt werden, dass durch die Wahl der Synthesemethode eine MAX-Phase mit einer untypischen Morphologie erhalten wird. Dies wurde auch in der Arbeit von Siebert *et al.* beobachtet.^[92]

3.3.5. Behandlung der Cr_2GaC MAX-Phase mit verschiedenen Exfolierungsmittel

Die aus verschiedenen Syntheserouten erhaltenen Cr_2GaC MAX-Phasen werden im Folgenden mit unterschiedlichen Exfolierungsmitteln umgesetzt, um eine Exfolierung von Cr_2GaC zum Cr_2CT_x MXen zu

erreichen. Dazu werden 200 mg der MAX-Phase in einer Weithalsflasche (Nalgene™, PP Weithalsflaschen) vorgelegt und mit jeweils 20 mL eines Exfolierungsmittels umgesetzt. Bei Flusssäure als Exfolierungsmittel werden besondere Sicherheitsvorkehrungen, welche bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben wurden, angewendet. Die Behandlung von Cr₂GaC wird mit verschiedenen Reaktionszeiten durchgeführt. Im Anschluss an die Behandlung wird die Suspension in Zentrifugenröhrchen (50 mL Zentrifugenröhrchen Eco mit Stehrand, Carl Roth®) überführt und mittels Zentrifuge (Megafuge® 1.0, Heraeus) 4 min mit 4000 rpm separiert. Die überstehende Lösung wird dekantiert und das verbleibende Pulver mit 30 mL Wasser versetzt. Die Suspension wird erneut zentrifugiert und das Pulver vom Exfolierungsmittel getrennt. Im Falle der Exfolierungsmittel HCl oder NaOH wird der Waschvorgang dreimal wiederholt, während für Flusssäure der Waschvorgang insgesamt sechsmal durchgeführt wird, sodass die Flusssäure aus dem Pulver vollständig herausgewaschen werden konnte. Das Pulver wird im Trockenschrank (T6030, Heraeus) über Nacht bei 80 °C getrocknet. Die Analyse der Produkte erfolgt mittels Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie.

3.3.5.1. Behandlung von Cr₂GaC mit Flusssäure

Im Folgenden wird die Exfolierung mit Flusssäure untersucht. Nach Behandlung mit Flusssäure wird die Probe mit Röntgenpulverdiffraktion untersucht. Als Vorstufe wird für die Exfolierung mit HF die MAX-Phase aus der Sol-Gel-Route eingesetzt. Die Exfolierung wird für die Probe SG RO mit einer 40 %-igen Flusssäure über 4 h oder 24 h durchgeführt. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 61 abgebildet.

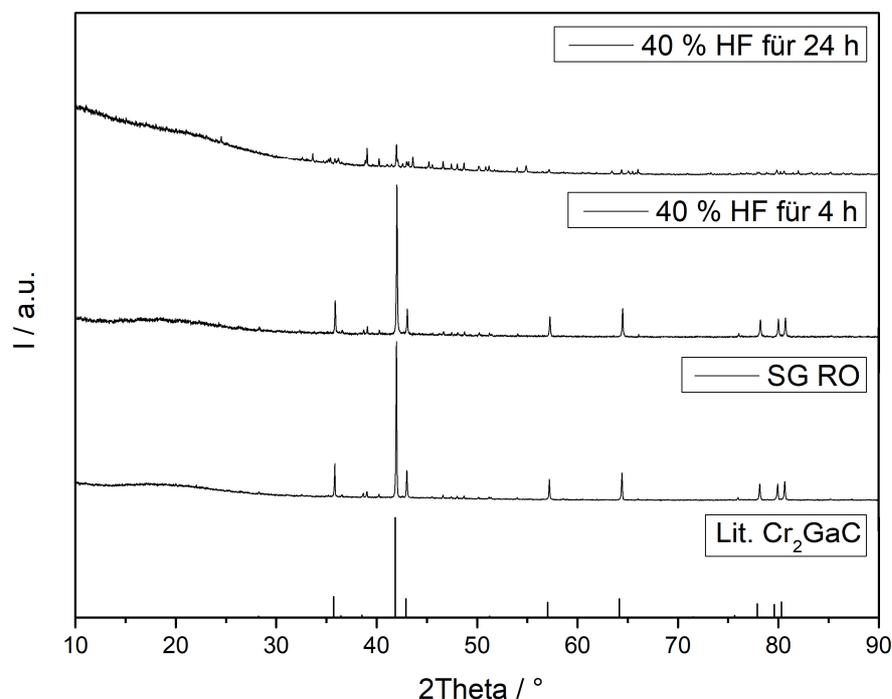


Abbildung 61: Diffraktogramme der Probe nach der Behandlung der SG RO Probe mit 40 %-iger Flusssäure nach 4 h und 24 h.

Die vierstündige Flusssäure-Behandlung der SG RO Probe zeigt keinerlei Hinweise auf eine Entfernung von Ga aus der Struktur. Erst nachdem die Reaktionszeit auf 24 h erhöht wird, kann eine Veränderung im Diffraktogramm beobachtet werden. Es wird eine deutliche Abnahme der Intensität der Reflexintensität von Cr_2GaC erhalten. Neben der Abnahme der Hauptreflexe werden weitere Reflexe sichtbar. Für die weitere Analyse wurde das Diffraktogramm vergrößert in Abbildung 62 dargestellt.

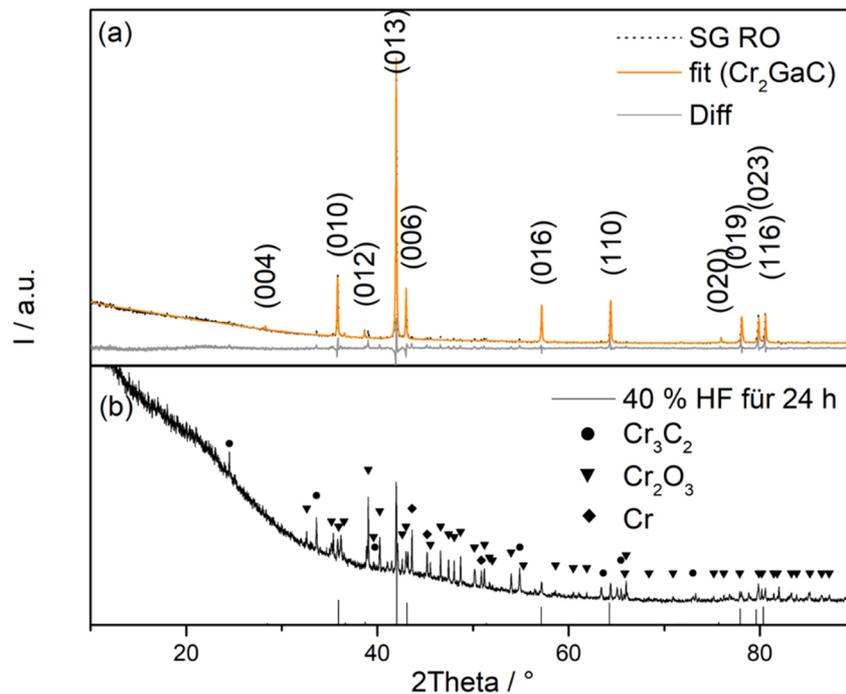


Abbildung 62: Detaillierte Darstellung des Diffraktogramms von Cr_2GaC aus der Sol-Gel-Synthese mittels Rohrofensynthese sowie der Flusssäure behandelten Probe nach 24 h.

Die vergrößerte Darstellung des Diffraktogramms (Abbildung 62, b) ermöglicht die Feinanalyse der gemessenen Reflexe. So können neben den Reflexen von Cr_2GaC auch die Phasen Cr_3C_2 , Cr_2O_3 und Cr identifiziert werden. Cr_3Ga , welches während der Cr_2GaC -Synthese als Nebenphase erhalten wird, kann nicht mehr beobachtet werden. Weiterhin wird durch Behandlung der Probe mit Flusssäure nach 24 h die Reflexintensität der MAX-Phase verringert, was auf eine Zersetzung der MAX-Phase hinweist. Der hohe amorphe Untergrund im Diffraktogramm lässt keine Hinweise auf eine mögliche Bildung des MXens zu. Aus diesem Grund kann die Bildung eines MXens nicht mit Sicherheit festgestellt werden, sodass weitere Analysen mittels TEM und EDX durchgeführt werden. Hierbei werden verschiedene Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie genutzt, deren Ergebnisse in Abbildung 63 dargestellt sind. In Abbildung 63 (a) ist eine Hellfeld-Aufnahme eines Partikels gezeigt. An dem markierten Kreis wird ein Elektronenbeugungsexperiment durchgeführt (Abbildung 63 (b)). Dabei wird die Probe für die Messung in [100]-Achsenorientierung gedreht. Zudem kann im Randbereich des Partikels eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme (HRTEM, *high resolution TEM*) erhalten werden. Das

HRTEM-Bild ist in Abbildung 63 (c) gezeigt und zeigt die atomare Struktur des Partikels. Zudem wird am markierten Bereich der Ausschnitt vergrößert und in der rechten oberen Ecke des Bildes (c) abgebildet. Im dargestellten Ausschnitt kann das Strukturmodell von Cr_3C_2 mit einer $[100]$ -Achsenorientierung auf die beobachtete atomare Lage eingefügt werden. Das Strukturmodell wird anhand blauer Atome für Chrom angedeutet. Eine FFT-Analyse (*fast-fourier-transformation*) der atomaren Struktur aus (c) ist in (d) gezeigt und stimmt mit dem gemessenen Beugungsbild in (b) überein.

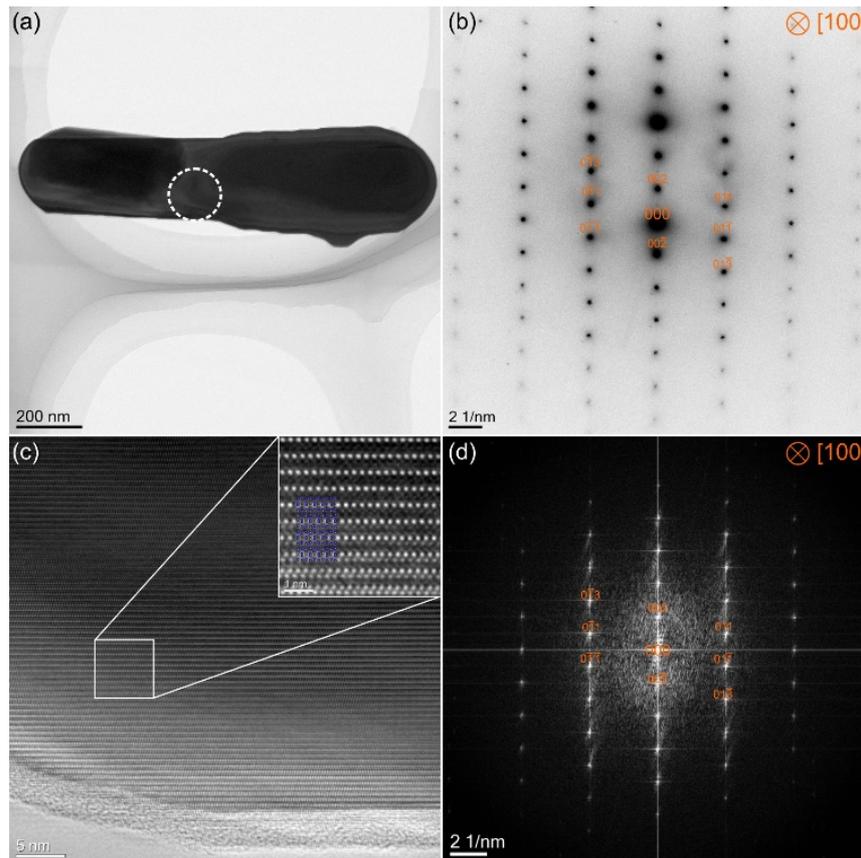


Abbildung 63: Ergebnisse aus der TEM-Analyse eines Partikels nach Behandlung von Cr_2GaC mit Flußsäure. Dabei wird in (a) eine Hellfeld-Aufnahme des Partikels gezeigt. An dem weiß markierten Bereich in (a) wird ein Elektronenbeugungsbild (SAED) aufgenommen und in (b) dargestellt. Der Abschnitt (c) zeigt eine HRTEM-Aufnahme des Partikels am Randbereich. Eine FFT Analyse von (c) wird in (d) gezeigt.

Die quantitative Analyse der Elementzusammensetzung des in Abbildung 63 (a) gezeigten Partikels ist in Abbildung 64 dargestellt. Hierzu werden zwei verschiedene Methoden genutzt, um die erhaltenen Daten zu verifizieren. In der linken Spalte handelt es sich um eine EDX-Analyse, während in der rechten Spalte eine EELS-Analyse gezeigt ist. Für die Analysen werden Dunkelfeld-Bilder aufgenommen und die Elementverteilung von Cr, Ga und C bestimmt. In den STEM-EDX-Aufnahmen werden zudem Signale der Elemente im leeren Raum beobachtet. Die beobachteten Signale werden hierbei durch das erhöhte Untergrundrauschen im Vakuum erzeugt. Aus diesem Grund werden bei der Quantifizierung der Elemente ausschließlich Signale vom Partikel verwendet. Hierbei wird ein Cr:C-Verhältnis von 60:40

ermittelt, während Ga unterhalb der Detektionsgrenze des Detektors lag, sodass es sich bei dem betrachteten Partikel um Cr_3C_2 handelt.

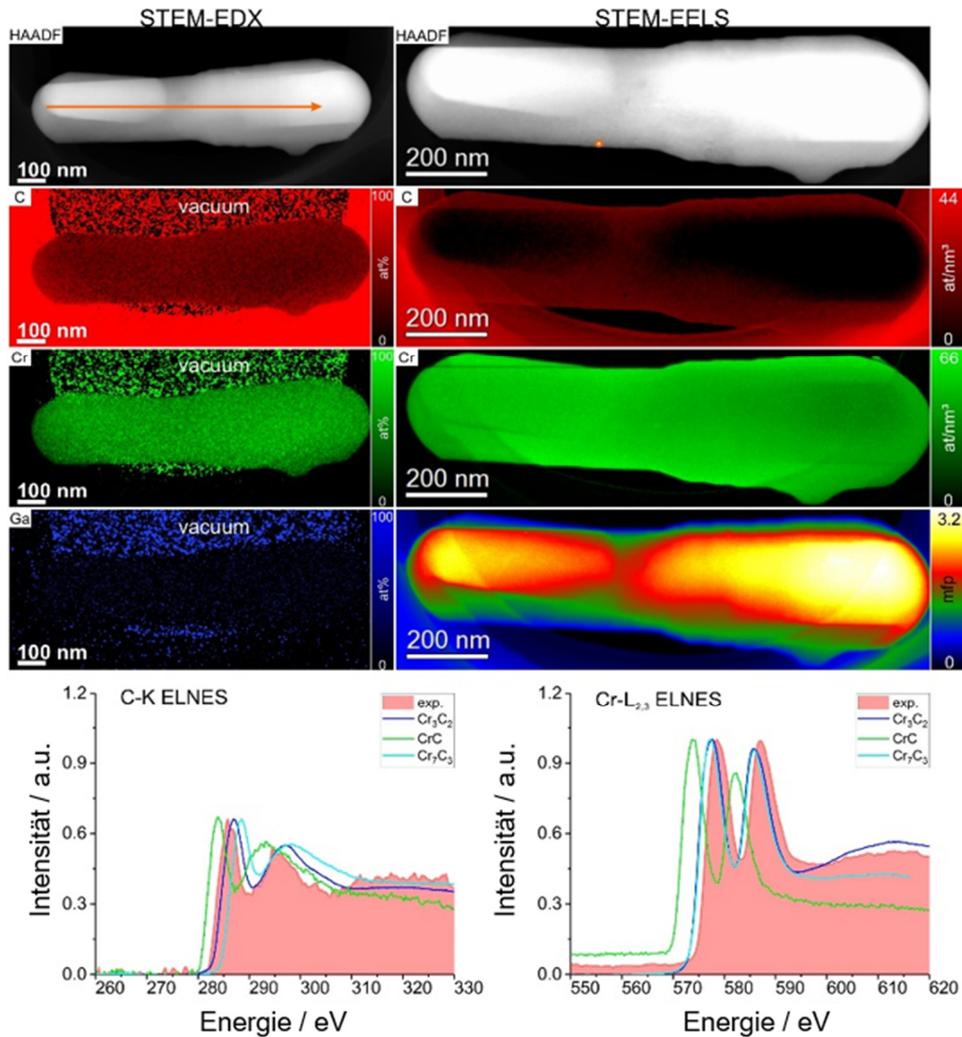


Abbildung 64: Chemische Analyse des Cr_3C_2 -Partikels aus Abbildung 63. Es werden Dunkelfeld-Bilder (HAADF) aufgenommen und sowohl eine STEM-EDX-Analyse (linke Spalte) wie auch eine STEM-EELS-Analyse (rechte Spalte) an dem Partikel durchgeführt. Zusätzlich ist die Elektronen-Nahkantenfeinstruktur (ELNES) der EELS-Daten in den zwei unteren Bildern gezeigt.

Aus der Bereichsanalyse wird die Verteilung von Chrom und Kohlenstoff im Partikel sichtbar. Ein Farbverlauf von weiß zu schwarz verdeutlicht die Dicke (mfp, *mean free path*) des Partikels. Aufgrund der Dicke im Zentrum des Partikels ist die Quantifizierung von Kohlenstoff in diesem Bereich ungenau. Eine Analyse im Randbereich (< 1 mfp) ergibt die Anzahl von 67 Cr- und 45 C-Atomen pro nm^{-3} und bestätigt die zuvor durchgeführte STEM-EDX-Analyse des Cr_3C_2 Partikels. Außerdem wird die Nahkanten-Feinstruktur (ELNES, *electron near-edge fine-structure*) der C-K und Cr- $L_{2,3}$ Kante untersucht. Die experimentell erhaltene Feinstruktur wird mit der EELS-Datenbank für Cr_3C_2 , CrC und Cr_7C_3 verglichen.^[228-230] Für beide Feinstrukturen passt das Modell für Cr_3C_2 am besten überein. Hierbei wird vor allem der Kantenbeginn sowie die Form des Modells mit den experimentellen Daten verglichen.

Im Folgenden werden zudem photoelektronenspektroskopische Analysen an der Probe durchgeführt. Hierzu werden XPS-Daten mit 1,49 keV (SXPS, *soft x-ray photoelectron spectroscopy*) und 5,93 keV (HAXPES, *hard x-ray photoelectron spectroscopy*) aufgenommen. Durch die Messung mittels SXPS und HAXPES wird die Probe in Abhängigkeit der Tiefe untersucht und dadurch sowohl die Oberfläche als auch die innere Schicht charakterisiert. Das gemessene Spektrum aus der SXPS und HAXPES Analyse ist in Abbildung (a) gezeigt. Zudem sind vergrößerte Ausschnitte der jeweiligen Elemente in Abbildung 65 (b-e) gezeigt.

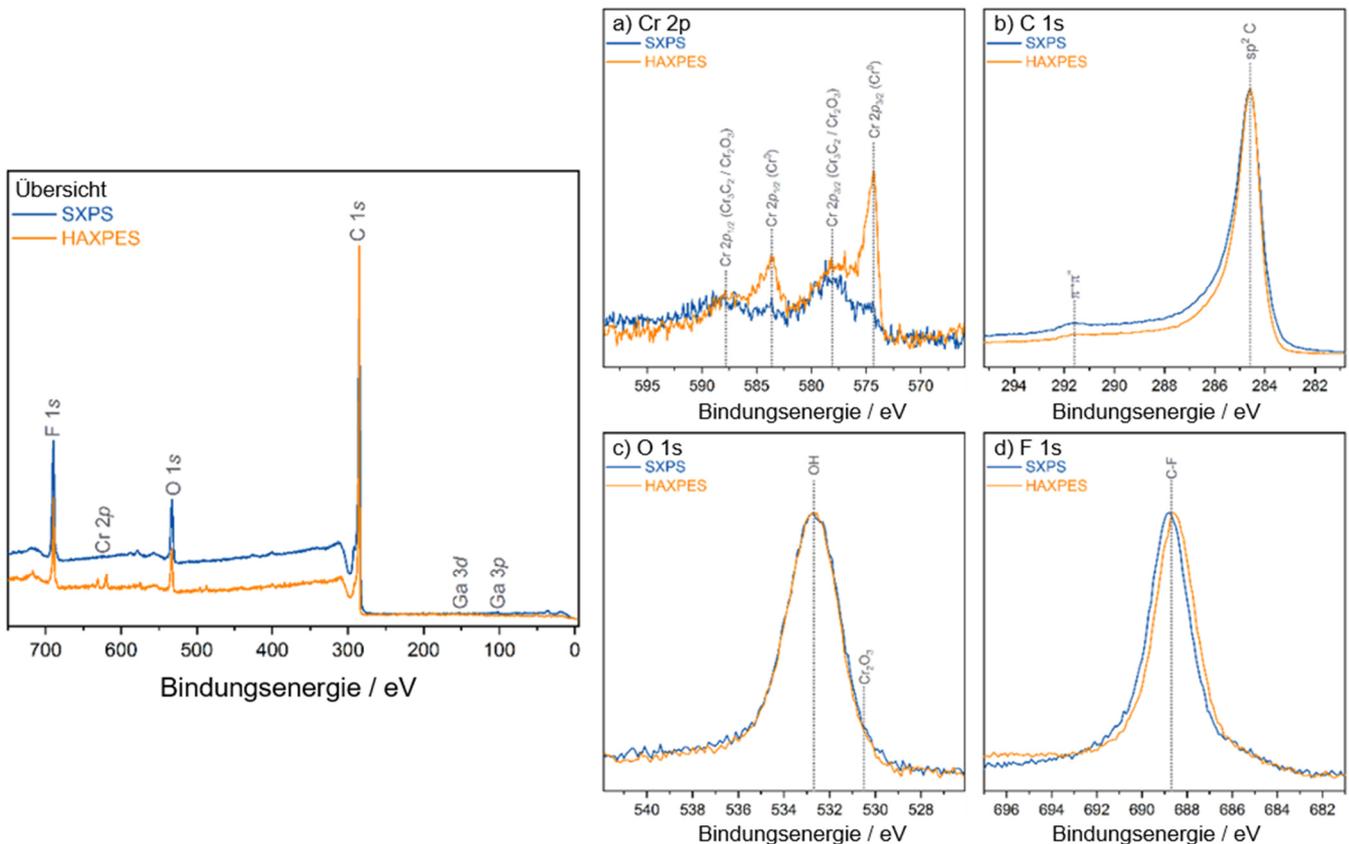


Abbildung 65: Photoelektronenspektren von Proben aus SXPS- und HAXPES-Analysen in (a). Zusätzlich sind vergrößerte Ausschnitte der jeweiligen Elemente in (b) – (e) dargestellt.

Durch Vergleich der Spektren aus der SXPS- und HAXPES-Analyse kann bei Cr 2p der größte Unterschied beobachtet werden. Aus der tieferen Schicht des Partikels können mittels HAXPES-Signale für elementares Cr bei 574,3 eV und 583,5 eV für Cr 2p_{3/2} und Cr 2p_{1/2} gezeigt werden. Die Signale bei 578 eV und 588 eV zeigen das Vorhandensein von Cr₃C₂ oder Cr₂O₃. Hierbei wird mittels SXPS/HAXPES aufgrund der Linienform des Cr 2p Signals und der niedrigen Intensität keine Unterscheidung zwischen Cr₃C₂ und Cr₂O₃ durchgeführt. Daher wird angenommen, dass die Oberfläche des Partikels mit Cr₃C₂ oder Cr₂O₃ bedeckt ist, während im Inneren elementares Chrom vorliegt. Für Kohlenstoff wird in beiden Spektren ein graphitisches sp²-Signal in der typischen asymmetrischen Form beobachtet. Des Weiteren sind π→π*-Satellitensignale eines angeregten Zustands (*shake-up satellite peaks*) sichtbar. Das Spektrum des O 1s Kerns zeigt ein breites Signal, welches einer Hydroxidspezies zugeordnet werden kann. Eine

Identifizierung von Cr_2O_3 (bei ca. 530,5 eV) kann jedoch nicht durchgeführt werden, da das Signal von der Hydroxidspezies überlagert wird. Das F 1s Kern-Spektrum deutet mit einer Bindungsenergie bei 688,8 eV auf eine C-F_x Spezies hin.

Im Weiteren werden theoretische Berechnungen für die Exfolierung von Ti_2AlC und Cr_2GaC durchgeführt und die beobachteten Ergebnisse mit den erhaltenen Berechnungen verglichen. Das Ti_2AlC System dient hierbei als Referenz, da die Exfolierung für Ti_2AlC bekannt ist. Die Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen werden mittels GPAW^[231] Pythoncode durchgeführt. Dieser basiert auf der Projektor-erweiterten Wellen-Methode (PAW, *projector augmented wave*)^[187] mit zusätzlicher atomarer Umgebungssimulation (ASE, *atomic simulation environment*)^[232]. Für die Berechnung des Austausch-Korrelations-Potential wird das Näherungsverfahren nach der verallgemeinerten Gradientennäherung (GGA, *generalized gradient approximation*) mit den Parametern aus dem PBE-Funktionaltheorem,^[186] welches nach den Autoren Perdew, Burke und Ernzerhof benannt wurde, verwendet. Die ebene Wellenexpansion der Wellenfunktion wird bei einem konvergierten Wert von 500 eV begrenzt. Die Brillouin-Zone wird mit einem Monkhorst-Gitter (Monkhorst-Pack type k-meshes) bei einer Netzdichte von 3 Å aufgebaut. Eine ionische Relaxation wird bis 0,001 eV Å⁻¹ durchgeführt. Für die Optimierung der Zelle wird der Stress unter 0,001 eV Å⁻³ gehalten und eine totale Differenz der Energie um 2 meV F⁻¹ U⁻¹ beibehalten.

Bei der Behandlung der MAX-Phase mit Flusssäure kommt es neben der gewünschten MXen-Bildung auch zu unerwünschten Nebenreaktionen. Hierbei kann es zur Bildung der stabilen binären Carbide, wie beispielsweise Cr_3C_2 und TiC , kommen. Zudem wird die Bildung eines M_2AC_2 in Betracht gezogen, welches im Folgenden als „MAX₂ene“ bezeichnet wird. Das MAX₂ene ist eine zweidimensionale Schicht, die senkrecht zum MXen steht und die Zersetzung der MAX-Phase zeigt. In Abbildung 66 sind die möglichen Reaktionen der MAX-Phase gezeigt.

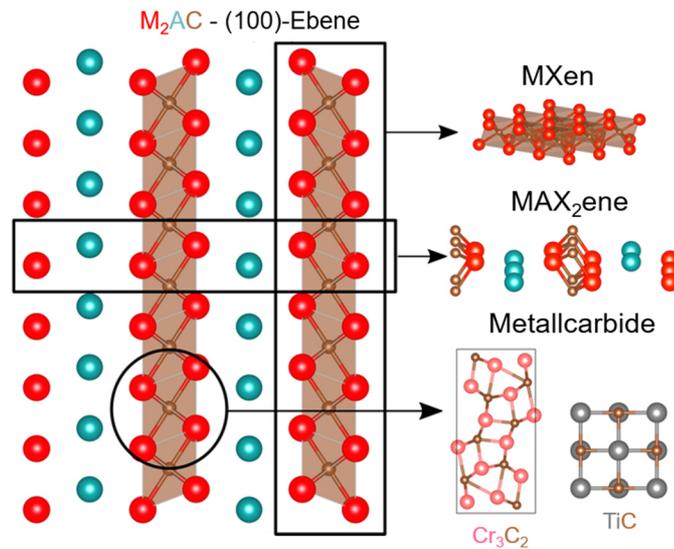


Abbildung 66: Atomare Ansicht der (100)-Ebene der MAX-Phase und die mögliche Bildung des MXens, des „MAX₂enes“ und der Metallcarbide.

Die Änderung der Enthalpie ($\Delta_r G$) für die Bildung des MXens und „MAX₂enes“ wird durch folgende Gleichungen berechnet.

$$\Delta_r G = g_{M_2CF_x} + g_{AF_3} + \frac{x+3}{2} g_{H_2} - g_{M_2AC} - (x+3)g_{HF} \quad \text{Gleichung 3}$$

$$\Delta_r G = g_{M_2AC_2F_x} + g_{AF_3} + g_M + \frac{x+3}{2} g_{H_2} - g_{M_2AC} - (x+3)g_{HF} \quad \text{Gleichung 4}$$

Hierbei ist g_i die freie Energie der angegebenen Phasen. Die freie Energie der festen Phasen (M_2CF_x , AF_3 , M_2AC , $M_2AC_2F_x$ and M) wird durch die Energie aus der DFT-Rechnung ersetzt. Für x wird ein Wert von 2 angenommen, was einer gesättigten Oberfläche des MXens bzw. „MAX₂enes“ entspricht. Mit M werden die rein metallischen Phasen bcc-Cr und hcp-Ti beschrieben. Für Wasserstoff wird eine hochverdünnte Lösung angenommen, sodass die Moleküle unabhängig voneinander betrachtet werden und das chemische Potential mit $g_i = \mu_{H_2}^0$ berechnet wird. Somit ist die Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ einzig vom chemischen Potential der Flusssäure (μ_{HF}) abhängig. Das chemische Potential variiert zwischen zwei Grenzen. Die obere Grenze ist durch die Energie der HF-Moleküle in einer hochverdünnten Lösung im Grundzustand gegeben und somit gilt $\mu_{HF}^{max} = \mu_{HF}^0$. Für die untere Grenze gilt, dass das chemische Potential von Wasserstoff in Flusssäure gleich dem in reinem Wasser ist, sodass $\mu_{HF}^{min} = \mu_F^0 - \mu_H^0 + 2\mu_H^{H_2O}$ und $\mu_H^{H_2O}$ das chemische Potential von Wasserstoff in Wasser ist. Für $\mu_H^{H_2O}$ wird das Gleichgewicht zwischen H_2O und OH verwendet. Die μ_i^0 werden aus den Gesamtenergien der binären Fluoride/Hydride und den experimentellen Enthalpien bei 0 K bezüglich der Standardzuständen berechnet.^[233] Die dadurch berechneten Reaktionsenthalpien für die Bildung des MXens, „MAX₂enes“ und des binären Carbids wird in Abbildung 67 für Ti_2AlC (a) und Cr_2GaC (b) dargestellt.

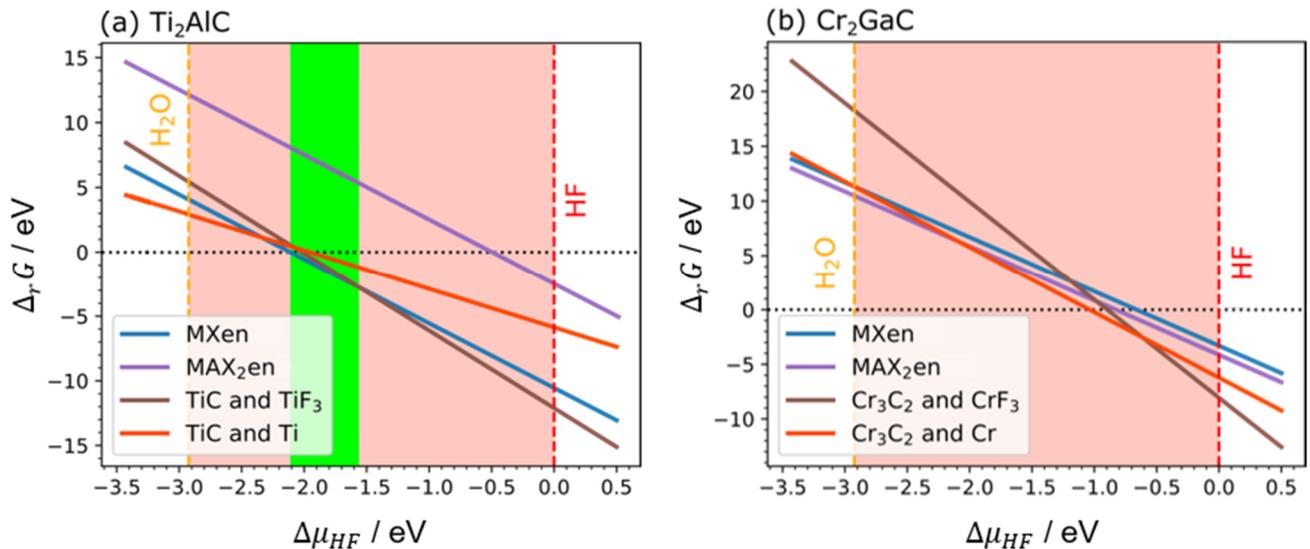


Abbildung 67: Berechnete Reaktionsenthalpien ($\Delta_r G$) für die Bildung eines MXens und der konkurrierenden Reaktionsprodukte ausgehend von (a) Ti_2AlC und (b) Cr_2GaC in Abhängigkeit des chemischen Potentials von HF ($\Delta\mu_{HF}$).

Für eine erfolgreiche Exfolierung der MAX-Phase zu MXenen müssen bestimmte Kriterien erfüllt werden. Die Reaktionsenthalpie der MXen-Bildung sollte einen negativen Wert aufweisen und niedriger als die Reaktionsenthalpie der konkurrierenden Reaktionen liegen, sodass die Bildung der unerwünschten Phasen nicht bevorzugt abläuft. Bei der Ti_2AlC -MAX-Phase (a) konnte ein Bereich (grün markiert) erhalten werden, bei dem die zuvor beschriebenen Kriterien erfüllt sind. In diesem Bereich liegt die Gerade der Reaktionsenthalpie für das MXen sowohl im negativen Bereich als auch unterhalb der Reaktionsenthalpien der konkurrierenden Reaktionen. Dadurch ist die Bildung des MXens aus der Ti_2AlC MAX-Phase, wie bereits aus der Literatur bekannt ist, möglich. Im Fall von Cr_2GaC (b) kann kein Bereich beobachtet werden, bei dem die gewählten Kriterien erfüllt werden. Vielmehr ist die Bildung von Cr_3C_2 entsprechend der DFT Berechnungen bevorzugt. Dies entspricht ebenfalls den experimentell beobachteten Ergebnissen der Behandlung von Cr_2GaC mit Flusssäure.

3.3.5.2. Behandlung von Cr_2GaC mit Natriumhydroxid

Als nächstes wird die milde Exfolierung von Cr_2GaC mittels NaOH untersucht. Alameda *et al.* gelang mit NaOH die Exfolierung der MoAlB MAB-Phase. Sie erhielten isolierte freistehende MoAlB-Schichten.^[234] Zudem wurde von Lui *et al.* gezeigt, dass durch die Zugabe von NaOH die Exfolierung von Graphen verbessert werden konnte.^[235] Als Vorstufe wird in dieser Arbeit Cr_2GaC aus einer Festkörpersynthese im Mikrowellenlaborofen und aus einer Sol-Gel Synthese im Rohrofen verwendet. Die Exfolierung wird analog der Behandlung mit Flusssäure durchgeführt. Hierfür wird eine 3 N/6 N NaOH-Lösung (Natriumhydroxid $\geq 98\%$, Plätzchen, GPR RECTAPUR[®]) hergestellt und als Exfolierungsmittel eingesetzt. In Abbildung 68 sind die Diffraktogramme nach Behandlung der SG RO Proben mit NaOH nach unterschiedlichen Reaktionsbedingungen gezeigt.

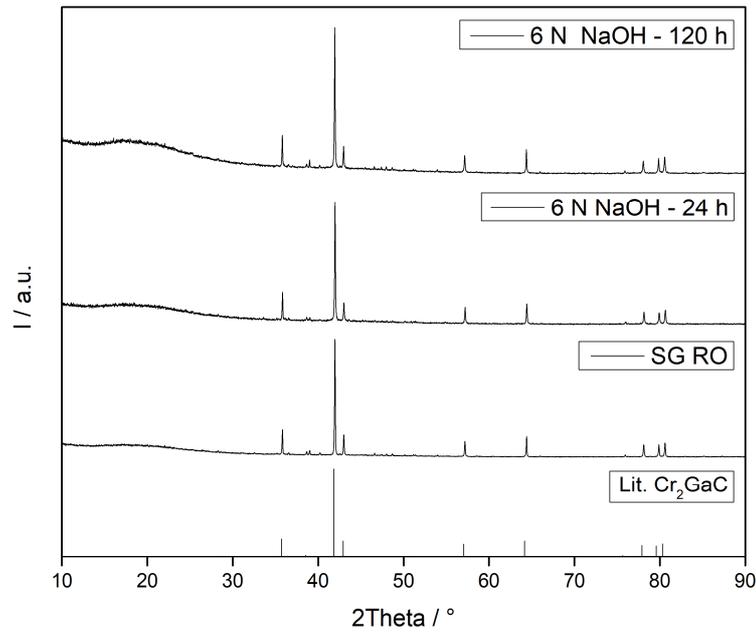


Abbildung 68: Diffraktogramme der Proben nach Behandlung von Cr_2GaC (SG RO) mit 6 N NaOH und verschiedenen Reaktionszeiten.

Anhand der Diffraktogramme (Abbildung 68) kann nach 24 h in 6 N NaOH-Lösung keine Exfolierung und Veränderung der Reflexe nachgewiesen werden. Im Diffraktogramm sind lediglich die Reflexe der MAX-Phase und eine geringe Erhöhung des amorphen Untergrundes zu sehen. Daher wird die Reaktionszeit auf 120 h erhöht, was jedoch auch nicht zur Exfolierung führt. Es kann im Diffraktogramm allerdings ein signifikanter Anstieg des amorphen Untergrundes gezeigt werden. Weiterhin sind die Reflexe von Cr_2GaC im Diffraktogramm sichtbar, sodass eine Exfolierung mittels Röntgendiffraktion nicht bewiesen werden kann. Die nachfolgende Untersuchung der behandelten Phasen mittels REM ist in Abbildung 69 dargestellt.

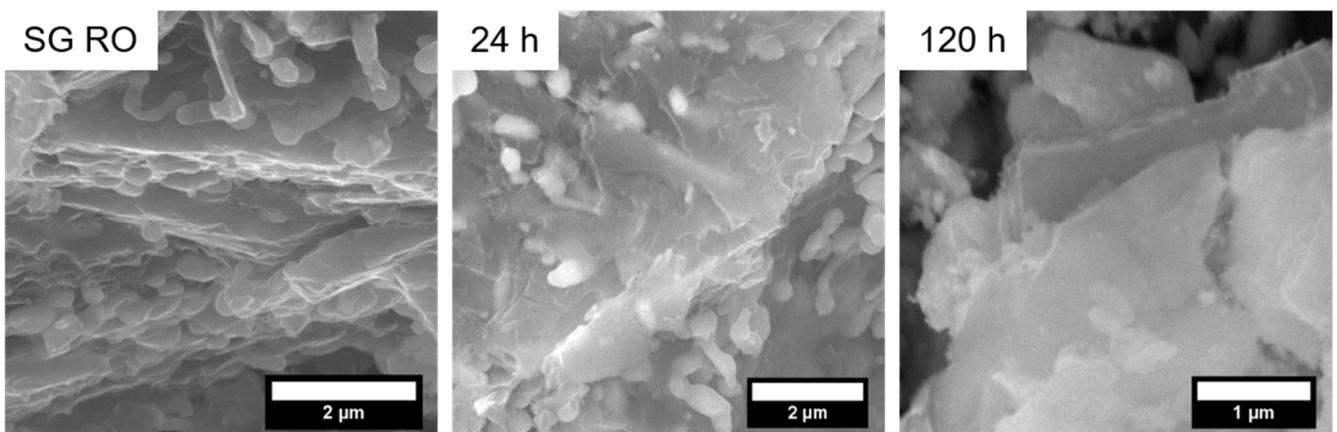
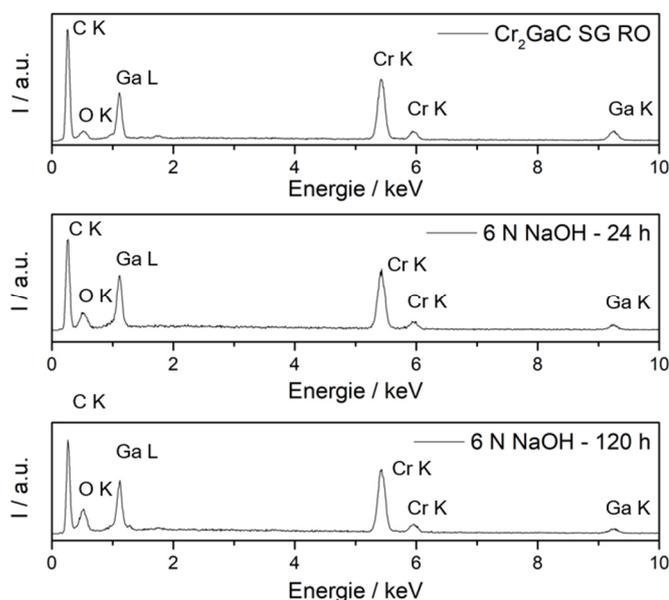


Abbildung 69: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit Natronlauge behandelten Cr_2GaC (SG RO) MAX-Phase im Vergleich zum Ausgangsmaterial.

Durch die Behandlung mit Natronlauge wird eine Veränderung der Oberflächenmorphologie bewirkt. Mit längerer Reaktionszeit erhöht sich der Anteil der amorphen Bestandteile in der Umgebung der

MAX-Phasen-Partikel. Im direkten Vergleich der unbehandelten MAX-Phase mit der Probe nach 120 h in 6 N NaOH kann anhand der REM Aufnahmen gezeigt werden, dass die Partikel durch die Behandlung eine rauere Oberfläche aufweisen. Zudem zeigen Ergebnisse aus der EDX-Analyse (Abbildung 70), dass das Elementverhältnis von Cr und Ga nach der Behandlung weiterhin nahezu bei 2:1 bleibt. Der geringere Ga-Anteil in der Probe nach 120-stündiger Behandlung liegt im Bereich des Messfehlers der EDX-Analyse, sodass nicht von einem Herauslösen von Gallium ausgegangen werden kann. Der große C-Anteil stammt aus der Synthese über die Sol-Gel Methode, da hierbei ein hoher Kohlenstoffüberschuss durch die Citronensäure erzeugt wird. Zusätzlich besteht die verwendete Klebefolie für die Präparation der Rasterelektronenmikroskopie Proben aus Kohlenstoff und führt zu den hohen C-Anteilen in der EDX-Analyse.



NaOH Behandlung	SG RO	24 h NaOH	120 h NaOH
Element	At-%	At-%	At-%
Cr	6 (1)	11 (2)	11 (1)
Ga	3 (2)	5,5 (5)	5 (5)
C	87 (1)	78 (2)	76 (2)
O	4 (4)	5,5 (4)	8 (3)
Cr : Ga	2 : 1	2 : 1	2 : 0,91

Abbildung 70: Ergebnisse aus der EDX-Analyse der Proben nach der Behandlung mit NaOH (24 h und 120 h) im Vergleich zur eingesetzten MAX-Phase.

Anhand der gezeigten Ergebnisse kann angenommen werden, dass Cr_2GaC , welches durch die verwendete Sol-Gel Synthese eine untypische Morphologie aufweist, mit NaOH nicht zum MXen umgesetzt werden kann. Als nächstes werden die Proben aus der Festkörpersynthese mit Natronlauge behandelt. Die zugehörigen Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 71 gezeigt.

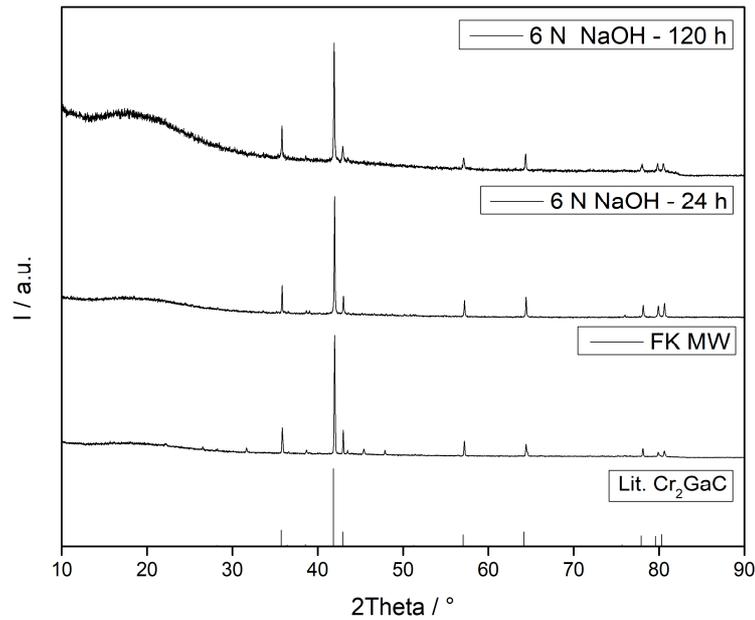


Abbildung 71: Diffraktogramme der Proben nach der Behandlung von Cr₂GaC (FK MW) mit 6 N NaOH und verschiedenen Behandlungszeiten.

Die Diffraktogramme zeigen einen ähnlichen Effekt, wie die behandelten SG RO Proben. Es kann ebenfalls ein Anstieg des amorphen Untergrunds mit steigender Behandlungsdauer gezeigt werden. Aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 72 ist auch nach einer Zeit von 120 h in der NaOH-Lösung keine Veränderung in der Schicht-Morphologie der MAX-Phasen zu erkennen. Eine sichtliche Verätzung der Oberfläche, wie bei den Proben aus der Sol-Gel-Synthese, kann für die MAX-Phase aus der Festkörpersynthese nicht beobachtet werden. Die Analyse der Elementzusammensetzung mittels EDX ist in Abbildung 73 dargestellt.

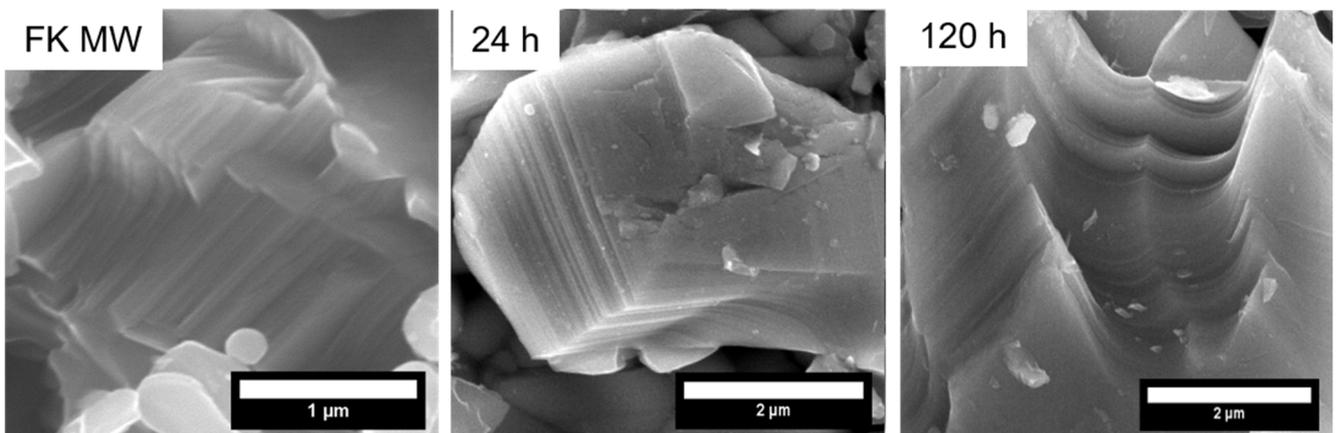
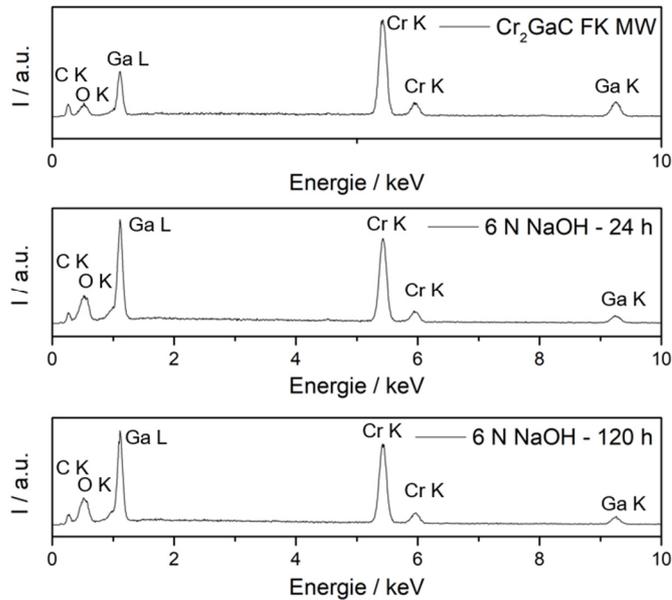


Abbildung 72: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit Natronlauge behandelte Cr₂GaC (FK MW) MAX-Phase im Vergleich zum Ausgangsmaterial.



NaOH Behandlung	FK MW	24 h NaOH	120 h NaOH
Element	At-%	At-%	At-%
Cr	22 (1)	26 (1)	16 (1)
Ga	11 (2)	14 (2)	8 (2)
C	58 (3)	49 (4)	65 (2)
O	10 (3)	12 (3)	11 (3)
Cr : Ga	2 : 1	2 : 0,93	2 : 1

Abbildung 73: Ergebnisse aus der EDX-Analyse der Proben nach Behandlung mit NaOH (24 h und 120 h) im Vergleich zur eingesetzten MAX-Phase.

Wie erwartet, wird für die FK-Proben im Vergleich zu den SG-Proben ein geringer C-Anteil erhalten, da dieses nicht im Überschuss eingesetzt wurde. Dennoch ist durch die verwendete Graphitklebefolie, sowie die schlechte Quantifizierung von leichten Elementen mittels EDX, der atomare Anteil an Kohlenstoff nicht identisch mit der eingesetzten Menge. Das Verhältnis von Chrom zu Gallium entspricht auch nach der Behandlung mit NaOH dem ursprünglichen 2:1 Verhältnis der MAX-Phase und deutet darauf hin, dass keine Exfolierung mit den verwendeten Parametern erreicht werden kann.

3.3.5.3. Behandlung von Cr₂GaC mit Salzsäure

Im Weiteren wird die Behandlung mit Salzsäure untersucht. Von Zhang *et al.* wurde aus einer Cr₂AlB₂ MAB-Phase mit Salzsäure erfolgreich die Al-Lage entfernt und CrB Nanosheets erhalten.^[236] In dieser Arbeit wird die Behandlung mit HCl mit der MAX-Phase aus der Festkörpersynthese (FK MW) bei verschiedenen Konzentrationen und Zeiten von 24 h bis 192 h durchgeführt. In Abbildung 74 sind die Diffraktogramme der behandelten Phasen dargestellt.

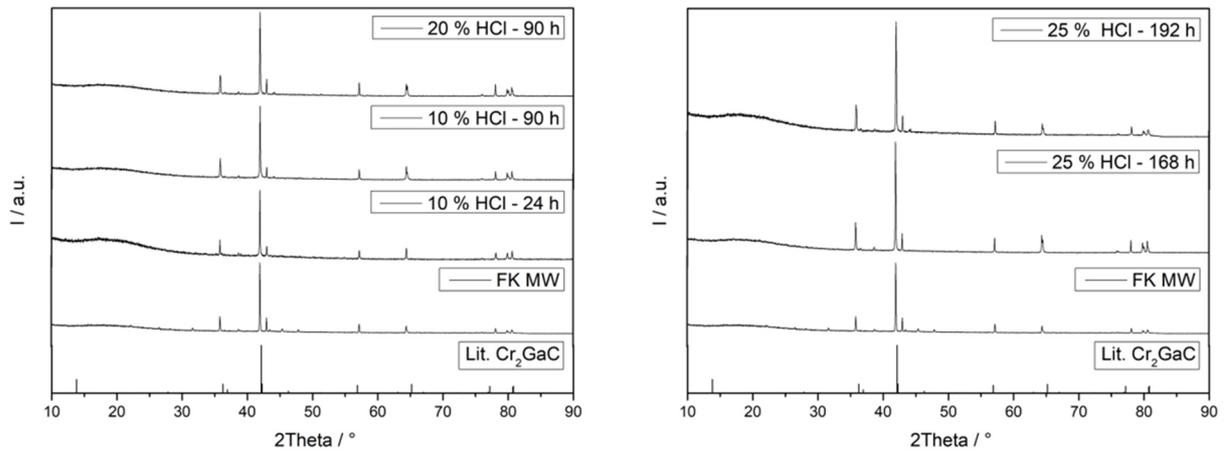


Abbildung 74: Diffraktogramme nach der Behandlung von Cr₂GaC (FK MW) mit HCl und verschiedenen Bedingungen.

Für die Exfolierung mit Salzsäure wird zunächst eine 10 %-ige HCl-Lösung verwendet und die MAX-Phase 24 h behandelt. Es werden weiterhin die Reflexe von Cr₂GaC nachgewiesen. Hierbei ist nicht von einer erfolgreichen Exfolierung auszugehen, sodass in den folgenden Versuchen eine höhere Konzentration eingesetzt wird. Zudem wird auch die Zeit der Exfolierung verlängert. Jedoch kann beim Vergleich der Diffraktogramme keine Veränderung des Reflexmusters erreicht werden. Infolgedessen werden die behandelten Phasen am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen werden in Abbildung 75 dargestellt. Aufgrund der Ergebnisse aus der XRD-Analyse werden lediglich REM-Aufnahmen nach Behandlung über 168 h und 192 h gezeigt.

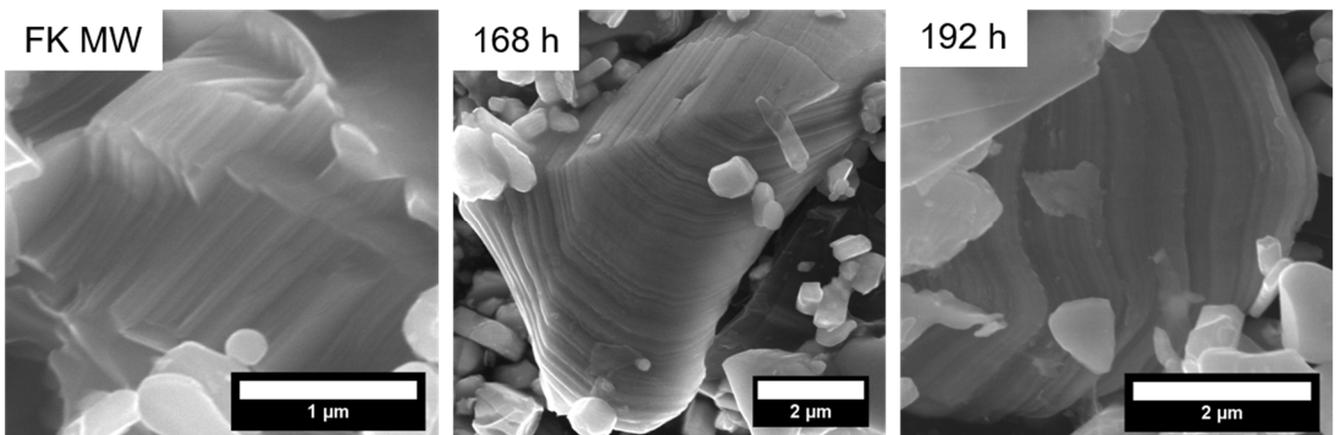
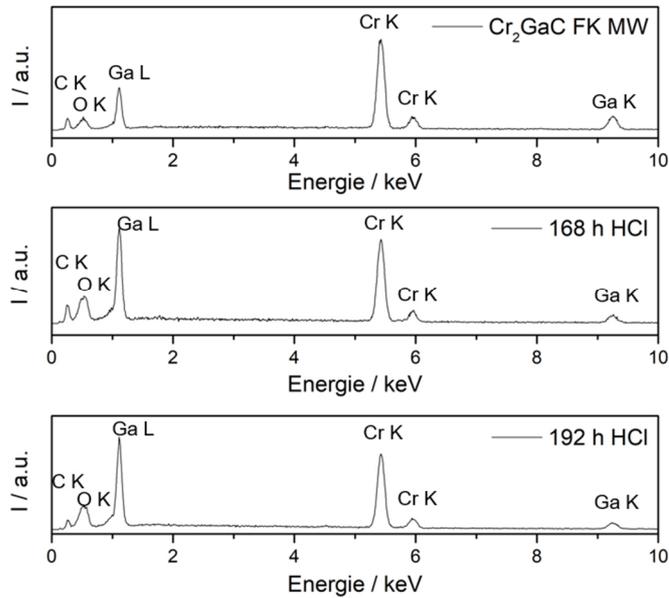


Abbildung 75: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der unbehandelten Cr₂GaC-MAX-Phase (FK MW) und der MAX-Phasen, die über 168 h bzw. 192 h mit 25 %-iger Salzsäure behandelt wurden.

Wie in Abbildung 75 gezeigt, wird auch nach einer Behandlungsdauer von 168 h und 192 h mit einer 25 %-igen HCl-Lösung weiterhin die Schichtstruktur der MAX-Phase erhalten. Eine Aufweitung der Schichten wird nicht bewirkt. Die EDX-Analysen an den betrachteten Partikeln sind Abbildung 76 dargestellt.



HCl Behandlung	FK MW	168 h HCl	192 h HCl
Element	At-%	At-%	At-%
Cr	28 (1)	31 (2)	36 (1)
Ga	14 (2)	18 (6)	18 (3)
C	43 (5)	37 (8)	32 (4)
O	15 (3)	14 (4)	14 (2)
Cr : Ga	2 : 1	2 : 1,16	2 : 1

Abbildung 76: Ergebnisse aus der EDX-Analyse der Proben nach Behandlung mit einer 25 %-igen HCl-Lösung nach 168 h und 192 h im Vergleich zur eingesetzten MAX-Phase.

Für alle Phase wird ein 2:1-Verhältnis von Chrom zu Gallium gemessen, sodass Gallium durch das gewählte Exfolierungsmittel nicht herausgelöst werden kann. Die Ergebnisse aus der XRD-, REM- und EDX-Analyse zeigen keine Hinweise auf eine Umsetzung der MAX-Phase zum MXen. Durch die Behandlung mit Salzsäure kann somit keine Entfernung der Al-Schicht aus der MAX-Phase erreicht werden.

3.3.5.4. Behandlung von Cr₂GaC mit EDTA

Im Folgenden wird ein neuer Ansatz für die Exfolierung von Cr₂GaC untersucht. Dabei wird EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure) als Komplexbildner eingesetzt, um eine Exfolierung einzuleiten. Die Exfolierung mittels Komplexbildner wurde bereits von James *et al.* an MgB₂ und AlB₂ beschrieben.^[237] In dieser Veröffentlichung wurden zweidimensionale boridische Schichten durch Exfolierung der Metalldiboride mit EDTA erhalten. Gallium bildet mit EDTA ebenfalls einen stabilen Komplex,^[238] sodass die Exfolierung von Cr₂GaC mittels EDTA in dieser Arbeit untersucht wird. Dazu wird die MAX-Phase mit 20 mL einer 0,1 M Na₂EDTA-Lösung (Grüssing, für analytische Zwecke (PA)) behandelt. Als MAX-Phase wird Cr₂GaC aus der Festkörpersynthese und Sol-Gel-Route eingesetzt. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 77 (für FK links und SG rechts) dargestellt.

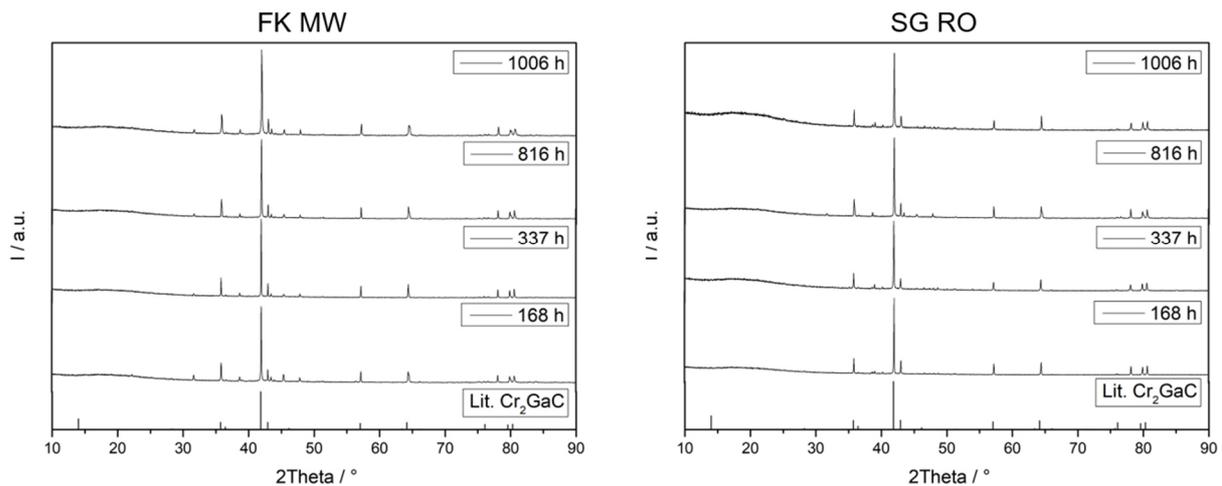


Abbildung 77: Diffraktogramme nach der Behandlung einer Cr_2GaC MAX-Phase mit EDTA und verschiedenen Zeiten. Links sind die Ergebnisse nach der EDTA-Behandlung der MAX-Phase, die mittels Festkörpersynthese hergestellt wurde, rechts die der MAX-Phase, die mittels Sol-Gel-Route synthetisiert wurden, dargestellt.

Die Diffraktionsdaten der Produkte nach der EDTA-Behandlung zeigen keine Veränderung im Vergleich zur Ausgangsverbindung. Im Diffraktogramm können nur die Reflexe der Ausgangsverbindung Cr_2GaC nachgewiesen werden. Ein Anzeichen für eine Exfolierung, wie beispielsweise die Abnahme der Reflexintensität, wird nicht beobachtet. REM-Aufnahmen sind in Abbildung 78 dargestellt.

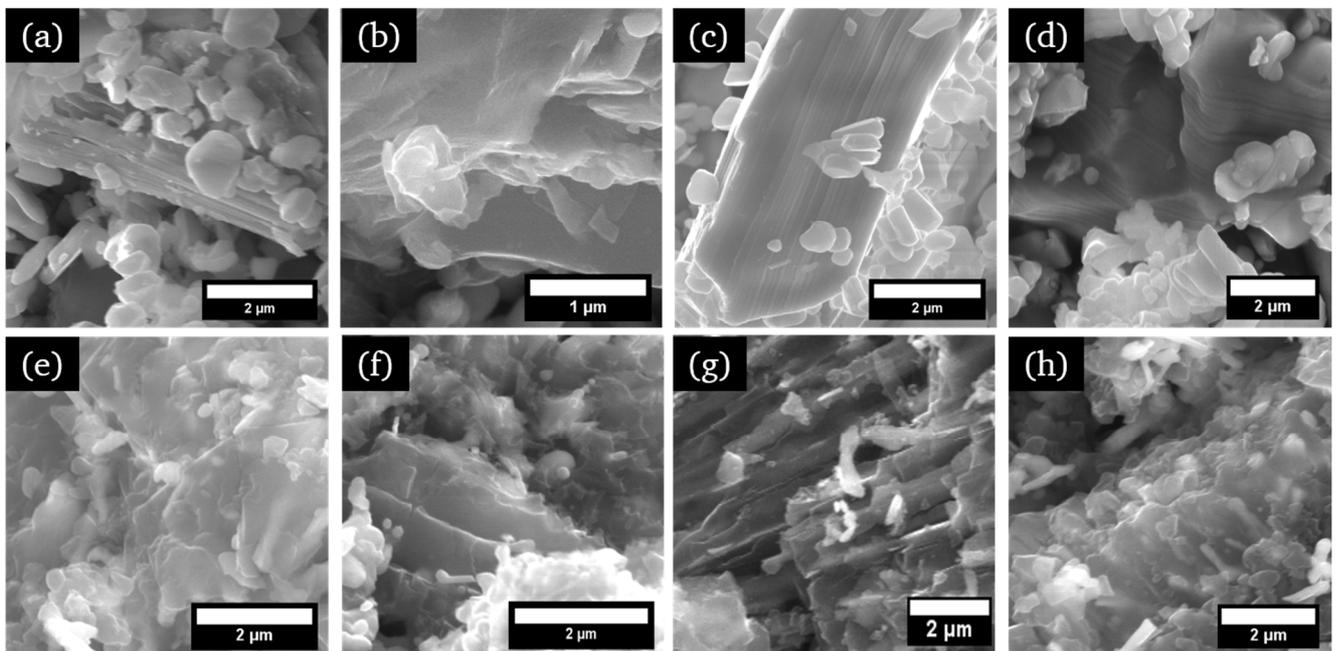


Abbildung 78: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Cr_2GaC im Vergleich zu den Produkten aus den verschiedenen Syntheserouten: FK (a, b, c, d) und SG (e, f, g, h). Von links nach rechts steigt die Behandlungszeit: 168 h (a, e), 337 h (b, f), 816 h (c, g) und 1006 h (d, h).

In den REM-Aufnahmen werden in allen Proben Schichtstrukturen beobachtet. Die Schichten liegen in einer kompakten Struktur vor, sodass es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um die MAX-Phase handelt. Des Weiteren zeigen die Schichten keine Aufweitung, welche für die Bildung eines MXens sprechen würde. Die Analyse der betrachteten Schichten mittels EDX (siehe Abbildung 79, beispielhaft für die

Proben 1006 h) ergab ein nahezu ideales 2:1-Verhältnis von Chrom zu Gallium. Aufgrund des hohen Anteils an amorphem Kohlenstoff, ist die Quantifizierung fehlerbehaftet. Dieser Überschuss bewirkt, dass die Werte für Cr und Ga niedrig sind und Fehlern derselben Größenordnung erhalten werden. Eine Analyse der Proben mittels EELS am Transmissionselektronenmikroskop würde im Falle der SG-Proben zu besseren Ergebnissen führen.

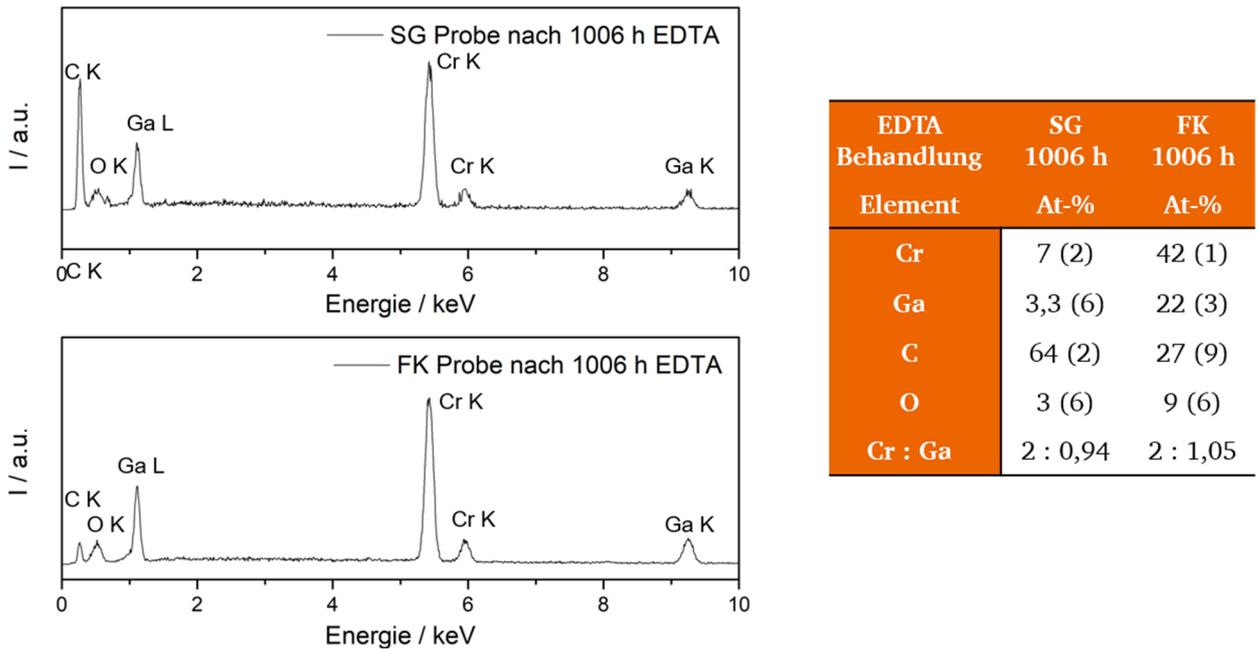


Abbildung 79: Ergebnisse aus der EDX-Analyse der SG und FK Proben nach 1006-stündiger Behandlung mit EDTA.

Cr₂GaC aus der Festkörpersynthese (FK MW) nach 168 h wird zusätzlich mittels EELS am TEM untersucht. Die Ergebnisse (STEM-HAADF mit EELS-Analyse) sind in Abbildung 80 dargestellt.

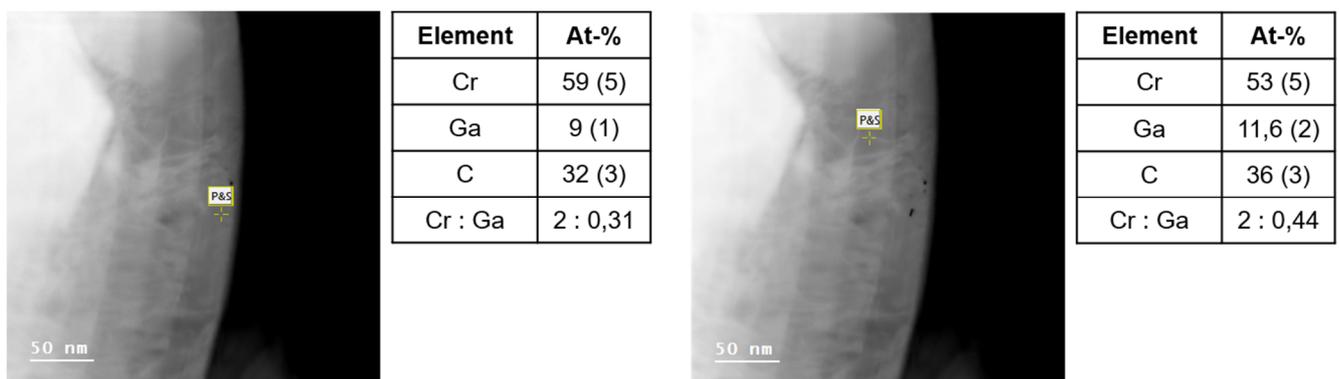


Abbildung 80: STEM-HAADF-Bild eines Partikels von FK MW nach 168-stündiger Behandlung mit EDTA sowie die EELS-Analyse an zwei unterschiedlichen Orten.

Im STEM-HAADF-Bild aus Abbildung 80 kann die Schichtstruktur der Verbindung deutlich erkannt werden. An den markierten Stellen werden EELS-Analysen durchgeführt. Die erhaltenen Elementarzusammensetzungen entsprechen nicht den Ergebnissen der EDX-Analyse. Hierbei wird ein Cr:Ga-Verhältnis abweichend vom idealen 2:1-Verhältnis berechnet. Am Rand des Partikels wird ein Cr:Ga-

Verhältnis von 2:0,31 gemessen, während im inneren Bereich der Anteil an Ga höher ist und ein Verhältnis von 2:0,44 gemessen wird. Die Ergebnisse zeigen die Entfernung von Gallium im Randbereich. Eine weitere EELS-Analyse in der Mitte des Partikels würde eventuell diesen Trend bestätigen, ist jedoch aufgrund der Schichtdicke nicht durchführbar. Die Exfolierung von Ga erscheint anhand der EELS-Ergebnisse möglich und sollte für die Proben mit längerer Behandlungszeit wiederholt werden. Dennoch zeigen die XRD-Ergebnisse, dass die Erhöhung der Behandlungszeit nicht zum vollständigen Herauslösen von Gallium führt.

3.3.6. Zusammenfassung von chrombasierten MAX-Phasen und MXenen

Die Exfolierung von chrombasierten MAX-Phasen zu den jeweiligen MXenen wurde untersucht. Dafür wurden die MAX-Phasen Cr_2AlC und Cr_2GaC im Mikrowellenlaborofen hergestellt, charakterisiert und anschließend exfoliert. Die Synthese von Cr_2AlC wurde über die Vorstufe Cr_2Al realisiert und mittels XRD und REM charakterisiert. Eine Exfolierung dieser Phase mittels Flusssäure führte nicht zur gewünschten Bildung des Cr_2CT_x MXens. Sowohl in den Diffraktogrammen als auch in den REM-Aufnahmen konnte keine Veränderung durch die Behandlung mit 10 %-iger HF-Lösung beobachtet werden. Bei der Behandlung mit 20 %-iger HF-Lösung wurde eine Art Verätzung der MAX-Phase nachgewiesen und auf den Zerfall der MAX-Phase geschlossen. Ein weiteres Indiz dafür war die erhaltene grüne Reaktionslösung. Um den Einfluss des A-Elementes zu bewerten, wurde außerdem die Cr_2GaC Phase mit HF behandelt. Dabei sollte der Einfluss der Probenmorphologie untersucht werden. Die Synthese von Cr_2GaC wurde über verschiedene Synthesemethoden (Festkörper, Sol-Gel) durchgeführt und die MAX-Phasen mit unterschiedlichen Exfolierungsmitteln behandelt. Durch die Sol-Gel-Methode wurden MAX-Phasen-Partikel erhalten, welche keine typische Schichtstruktur aufwiesen. Die nasschemische Synthese führte zu einem hohen Mischungsgrad der Reaktanden, sodass es in Folge der thermischen Behandlung zur Bildung von anisotropen Partikeln kam. Die Oberflächenmorphologie der MAX-Phase wurde untersucht, um eine mögliche Exfolierung zum Cr_2CT_x MXen zu bewerten. Cr_2GaC wurde 24 h mit einer 40 %-igen HF-Lösung behandelt und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Nach der Exfolierung zeigte das Diffraktogramm eine deutliche Abnahme der Reflexintensität von Cr_2GaC und zusätzliche Reflexe von Cr_3C_2 , Cr_2O_3 sowie elementarem Cr. Die Untersuchung der Partikel mittels TEM zeigte nicht die für MXene typische Morphologie. Mittels EDX und EELS wurde nachgewiesen, dass es sich um Cr_3C_2 Partikel handelte. Theoretische Berechnung zum Exfolierungsverhalten von Ti_2AlC und Cr_2GaC zeigten, dass für Ti_2AlC mit Flusssäure ein Bereich existiert, in dem die Bildung des MXens im Gegensatz zu Nebenreaktionen (TiC , Zerfall) bevorzugt abläuft. Für Cr_2GaC konnte kein Bereich erhalten werden, bei dem dieser Fall zutrifft. Die Ergebnisse zeigten, dass Flusssäure nicht geeignet ist, um Cr_2AlC und Cr_2GaC zu exfolieren. Aus diesem Grund wurde die Exfolierung mit mildereren Exfolierungsmitteln untersucht. Dafür wurde Cr_2GaC mit HCl und NaOH bei verschiedenen Konzentrationen und Zeiten exfoliert. Zudem wurde Cr_2GaC aus der

Festkörpersynthese und der Sol-Gel Route für die Exfolierung eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Behandlung mit NaOH die Oberfläche der MAX-Phase angegriffen wurde, aber keine Exfolierung stattfand. Die Exfolierung mit HCl zeigte auch nach einer längeren Behandlungszeit keine Veränderung des Materials. Sowohl mittels XRD als auch REM konnte lediglich die MAX-Phase nachgewiesen werden. Auch konnte durch die ungewöhnliche Morphologie der Sol-Gel-Probe keine Exfolierung von Cr₂GaC erhalten werden. Im Anschluss wurde die Exfolierung durch einen Komplexbildner untersucht. Hierfür wurde EDTA als Ligand verwendet, da dieser mit Gallium einen stabilen Komplex ausbildet. Zunächst konnte nach der Behandlung mittels EDTA keine Veränderung im Diffraktogramm beobachtet werden. Auch die Analyse am Rasterelektronenmikroskop zeigte keine Anzeichen einer Exfolierung. Mittels EELS-Analyse konnten jedoch bei der Probe nach 168 h im Randbereich eines Partikels Cr:Ga-Verhältnisse von 2:0,31 und 2:0,44 festgestellt werden. Eine EDX-Analyse des Partikels am Rasterelektronenmikroskop zeigte ein ideales Verhältnis von 2:1. Eine anschließende Erhöhung der Exfolierungszeit bis zu 1006 h führte jedoch nicht zu vollständigen Exfolierung von Cr₂GaC.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Exfolierungsverhalten verschiedener MAX-Phasen untersucht, was unter anderem zur Synthese eines neuen MXens ($V_4C_3T_x$) führte. Außerdem wurde die Oberflächenchemie des bekannten MXens Ti_2CT_x genutzt, um ein Polymer-MXen Hybridmaterial herzustellen. Um die Exfolierbarkeit verschiedener MXene zu untersuchen, wurden titan-, vanadium- und chrombasierte MAX-Phasen sowie quaternäre Mischphasen hergestellt. Bei der literaturbekannten Ti_2AlC -MAX-Phase wurde sowohl die *M*-Position (Ti) als auch die *A*-Position (Al) mit unterschiedlichen Elementen substituiert und das Exfolierungsverhalten der resultierenden Phasen untersucht. In der *A*-Position konnte erfolgreich die komplette feste Lösung zwischen Ti_2AlC und Ti_2SnC ($Ti_2Al_{1-x}Sn_xC$ mit $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$) hergestellt werden. Anhand von Röntgendiffraktionsdaten sowie elektronenmikroskopischen Untersuchungen konnte die erfolgreiche Substitution der MAX-Phase gezeigt und die exakte Stöchiometrie der quaternären Phasen berechnet werden. Die anschließende HF-Behandlung zeigte, dass durch die Substitution von Aluminium die Zeit für eine Exfolierung (Entfernen des A Elements) deutlich verlängert werden musste. Es konnte kein Einfluss der Substitution auf die MXen-Morphologie nach vollständiger Exfolierung festgestellt werden. Zinn besitzt im Vergleich zu Aluminium ein höheres Redoxpotential, wodurch die erschwerte Exfolierung erklärt werden konnte.^[54]

Eine Substitution auf der *M*-Position mit Chrom und die anschließende Exfolierung sollte zu einem chromhaltigen MXen führen. Dazu wurden bei der Synthese von Ti_2AlC geringe Anteile von Titan mit Chrom substituiert. Die zusätzliche Verwendung von Chrom führte bereits bei niedrigen Cr-Konzentrationen zur bevorzugten Bildung der 312- anstelle der 211-MAX-Phase. Ein Grund könnten an der Stabilität der Mischphase liegen, sodass mit Chrom die 312-MAX-Phase ausgebildet wurde. Dies konnte sowohl anhand von XRD-Messungen als auch mittels EDX-Analysen gezeigt werden. Bei weiterer Erhöhung des Chromanteils konnte beobachtet werden, dass die Bildung der 211-MAX-Phasen weiter unterdrückt wurde und stattdessen TiC gebildet wurde. Die Synthese führte also zu Cr-substituierten Ti_3AlC_2 , wobei die ermittelten Gitterparameter etwas höher waren als die Literaturwerte. Mittels Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktionsdaten wurden Zusammensetzungen von $(Ti_{0,86}Cr_{0,14})_3AlC_2$ und $(Ti_{0,8}Cr_{0,2})_3AlC_2$ ermittelt. Hierbei wären weitere Analysen der Phase und die erneute Bestimmung der Chrom-Titan-Verhältnisse in der Struktur interessant. Eine Analyse der Materialien mittels Synchrotronstrahlung oder Neutronenbeugung könnte zur besseren Auflösung der kristallografischen Daten führen, sodass die Auswertung mittels Rietveld-Verfeinerung genauere Ergebnisse liefern könnte.

Die Exfolierung der Phase konnte durch Behandlung mit wässriger Flusssäure erfolgreich durchgeführt werden. Im Rasterelektronenmikroskop wurden die für MXene typischen Schichtstruktur gezeigt. Die EDX-Analyse zeigte, dass Aluminium nahezu vollständig herausgelöst wurde. Außerdem wurde kein Chrom mehr nachgewiesen. Dieser Effekt wurde im Detail mittels Transmissionselektronenmikroskopie

untersucht. In den Elektronenbeugungsbildern konnte eine diffuse Streuung der Beugungspunkte entlang einer Gitterachse beobachtet werden, welche durch Kristallgitterfehler hervorgerufen wurde. Diese wurden durch das Herauslösen von Chrom aus der MAX-Phase während des Exfolierungsschrittes ausgebildet. Die gezielte Herstellung solcher MXene mit Defektstrukturen könnte interessante Eigenschaften hervorrufen und neue Anwendungsbereiche ermöglichen. Daher wäre die weitere Untersuchung der Phase bezüglich der induzierten Fehlstellen und die daraus resultierende Änderung der Eigenschaften spannend.

Die Oberfläche von MXenen ist mit verschiedenen funktionalen Gruppen (T_x) stabilisiert, die das Resultat der chemischen Exfolierung sind. In einem weiteren Projekt wurden die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des gut untersuchten MXens Ti_2CT_x genutzt, um ein Polymer (PDMAEMA) kovalent anzubinden. Dazu wurde zunächst N,N-(Diethylamino)dithiocarbamoyl-benzyl-(trimethoxy)silan (SBDC) als Inifertermolekül auf die Oberfläche des MXens angebunden und im nächsten Schritt am Iniferter die Polymerisation von 2-(Dimethylamino)ethyl-methacrylat (DMAEMA) mittels UV-Licht gestartet. Das thermoresponsive Verhalten des Polymers führte zu einer kontrollierbaren Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit des MXen-Hybridmaterials. Bei Temperaturen über der LCST (*lower critical solution temperature*, untere kritische Lösungstemperatur) ziehen sich die Polymerketten zusammen, die auf der Oberfläche des MXens zwischen den Schichten verankert sind. Dadurch reduziert sich der Abstand zwischen den leitfähigen Ti_2C Schichten und die Leitfähigkeit des Hybridmaterials steigt an. Bei Temperaturen unterhalb der LCST lässt sich der umgekehrte Fall beobachten: Das Polymer weitet sich auf, der Abstand zwischen den Schichten nimmt zu und die Leitfähigkeit sinkt. Dies konnte durch DFT-Rechnungen, die unterschiedliche Abstände zwischen den MXen-Schichten in Betracht ziehen, bestätigt werden.

Mehr als 90% aller Publikationen befassen sich mit Ti-basierten MXenen, da diese am einfachsten und variabelsten hergestellt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Familie der MAX-Phasen allerdings um ein neues V-basiertes MXen erweitert werden ($V_4C_3T_x$). Dafür wurde als Vorstufe die V_4AlC_3 -MAX-Phase im Mikrowellenlaborofen synthetisiert. Die anschließende erfolgreiche Exfolierung von V_4AlC_3 konnte mit 40 %-iger Flußsäure bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Um das Anwendungspotential der neuen MXen Phase auszuloten, wurden dessen elektrokatalytische Eigenschaften während der Wasserstoffbildungsreaktion (HER) untersucht. Die Aktivität ist relativ gering, allerdings nimmt sie interessanter Weise über 100 Messzyklen zu. XPS Analysen vor und nach den Messzyklen lassen die Hypothese zu, dass eine oxidische V-Spezie während der katalytischen Reaktion von der Oberfläche des MXens entfernt wurde und vermutlich metallisches Vanadium die katalytisch aktive Spezies ist.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Exfolierungsverhaltens verschiedener chrombasierter MAX-Phasen, um ein chrombasiertes MXen zu erhalten. Aus neueren Literaturstellen ist bekannt, dass die entsprechende Synthese alles andere als trivial ist. Hierfür können zwei Beispiele genannt werden, in denen eine erfolgreiche Synthese von Cr_2CT_x beschrieben wurde. Pang *et al.* beschreibt eine thermisch unterstützte elektrochemische Exfolierung von 211 MAX-Phasen.^[226] Im zweiten Beispiel wurde von Soundiraraju *et al.* eine Exfolierung von Cr_2AlC mittels Eisenchlorid und Weinsäure vorgestellt.^[227] In dieser Arbeit wurden die MAX-Phasen Cr_2AlC und Cr_2GaC hergestellt und mit verschiedenen Exfolierungsmitteln behandelt. Die Behandlung der Cr_2AlC MAX-Phase mittels Flusssäure führte nicht zum gewünschtem MXen, sondern zu einer partiellen Zersetzung. Im Weiteren wurde Cr_2GaC durch eine unkonventionelle nasschemische Sol-Gel Route mit anschließender Temperaturbehandlung synthetisiert. Dies führte zu anisotropen MAX-Phasen Partikeln (anstelle von Schichtpaketen), was die Hypothese zuließ, dass die reduzierte Partikelgröße die Exfolierung positiv beeinflussen könnte. Allerdings konnte dies nicht bestätigt werden, da die Behandlung mit wässriger HF zu einer Zersetzung der MAX-Phasen Partikel führte. Eine mögliche Ursache hierfür konnte mit Hilfe von theoretischen Berechnungen gefunden werden. Diese zeigten, dass für die Umsetzung von Cr_2GaC mit Flusssäure die Bildungsenthalpie des Zersetzungsprodukts kleiner als die Bildungsenthalpie des MXens ist. Somit ist die Zersetzung gegenüber der Bildung von Cr_2CT_x bevorzugt. Um alternative (mildere) Exfolierungsmittel zu untersuchen, wurden verschiedene Cr_2GaC Proben mit HCl und NaOH behandelt. Auch hierbei wurde nicht die Bildung des MXens beobachtet. Durch Natronlauge konnte teilweise eine Verätzung des Materials, anhand der Veränderung der Oberflächenmorphologie, beobachtet werden. Durch Salzsäure wurde keine Veränderung der MAX-Phase verursacht. Außerdem wurde eine Exfolierung mittels EDTA durchgeführt, da EDTA mit Gallium einen stabilen Komplex bilden und dadurch eine Exfolierung der MAX-Phase erfolgen kann. Eine EELS-Analyse der Probe nach 168 h zeigte, dass im Randbereich eines Cr_2GaC Partikels geringe Anteile an Gallium herausgelöst wurden, was ein vielversprechender Hinweis auf eine mögliche Exfolierung mit EDTA ist. Hierzu müssen allerdings weitreichendere Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Forschungsarbeiten rund um das Themengebiet der MAX-Phasen und MXenen ist bei weitem nicht ausgeschöpft und bietet aufgrund der interessanten und vielseitigen Eigenschaften dieser Materialklasse eine Grundlage für viele weitere Forschungsarbeiten. Diese Arbeit bietet interessante Hinweise auf mögliche Exfolierungsmethoden und Modifikationen von MXenen.

5. Literaturverzeichnis

- [1] D. Li, R. B. Kaner, *Science* **2008**, *320*, 1170.
- [2] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. H. Castro Neto, *Science* **2016**, 353.
- [3] H. Zhang, *ACS Nano* **2015**, *9*, 9451.
- [4] L. W. T. Ng, G. Hu, R. C. T. Howe, X. Zhu, Z. Yang, C. G. Jones, T. Hasan, *Printing of Graphene and Related 2D Materials: Technology, Formulation and Applications*, Springer International Publishing, New York, **2018**.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666.
- [6] A. Tiwari, M. Syväjärvi, *Advanced 2D Materials*, John Wiley & Sons, Beverly, **2016**.
- [7] A. T. S. Wee, H. Mark C., C. Manish, Y. Gogotsi, *ACS Nano* **2016**, *10*, 8121.
- [8] Y. Gogotsi, B. Anasori, *ACS Nano* **2019**, *13*, 8491.
- [9] B. Anasori, Y. Gogotsi, *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes)*, Springer, Berlin, **2019**.
- [10] M. Seredych, C. E. Shuck, D. Pinto, M. Alhabeab, E. Precetti, G. Deysher, B. Anasori, N. Kurra, Y. Gogotsi, *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, 3324.
- [11] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 992.
- [12] M. Alhabeab, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 7633
- [13] J. Zhang, N. Kong, S. Uzun, A. Levitt, S. Seyedin, P. A. Lynch, S. Qin, M. Han, W. Yang, J. Liu, X. Wang, Y. Gogotsi, J. M. Razal, *Advanced Materials* **2020**, *32*, 2001093.
- [14] 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, *Science* **2013**, *341*, 1502.
- [15] Z. Jakšić, M. Obradov, O. Jakšić, D. Tanasković, D. V. Radović, *2019 IEEE 31st International Conference on Microelectronics (MIEL)*, **2019**, pp. 91.
- [16] K. Hantanasirisakul, Y. Gogotsi, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1804779.
- [17] P. Salles, D. Pinto, K. Hantanasirisakul, K. Maleski, C. E. Shuck, Y. Gogotsi, *Advanced Functional Materials* **2019**, *29*, 1809223.
- [18] K. Maleski, V. N. Mochalin, Y. Gogotsi, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 1632.
- [19] N. Chaudhari, H. Jin, B. Kim, D. S. Baek, S. H. Joo, K. Lee, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 24564.
- [20] J. Chen, Q. Huang, H. Huang, L. Mao, M. Liu, X. Zhang, Y. Wei, *Nanoscale* **2020**, *12*, 3574.
- [21] V. M. Hong Ng, H. Huang, K. Zhou, P. S. Lee, W. Que, J. Z. Xu, L. B. Kong, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 3039.
- [22] M. Khazaei, A. Mishra, N. S. Venkataramanan, A. K. Singh, S. Yunoki, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2019**, *23*, 164.
- [23] J.-C. Lei, X. Zhang, Z. Zhou, *Frontiers of Physics* **2015**, *10*, 276.
- [24] X. Li, Z. Huang, C. Zhi, *Frontiers in Materials* **2019**, *6*, 312.
- [25] D. D. Sun, Q. K. Hu, J. F. Chen, A. G. Zhou, *Key Engineering Materials* **2014**, 602-603, 527.
- [26] M. Je, Y. Lee, Y.-C. Chung, *Thin Solid Films* **2016**, 619, 131.
- [27] Y. Zhang, F. Li, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, 433, 222.
- [28] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1963**, *94*, 672.
- [29] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, *79*, 1953.
- [30] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, J. Wang, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 3765.
- [31] J. Zhang, B. Liu, J. Y. Wang, Y. C. Zhou, *Journal of Materials Research* **2009**, *24*, 39.
- [32] L. Zheng, J. Wang, X. Lu, F. Li, J. Wang, Y. Zhou, *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 3068.
- [33] G. Deysher, C. E. Shuck, K. Hantanasirisakul, N. C. Frey, A. C. Foucher, K. Maleski, A. Sarycheva, V. B. Shenoy, E. A. Stach, B. Anasori, Y. Gogotsi, *ACS Nano* **2019**, *14*, 204
- [34] M. Sokol, V. Nату, S. Kota, M. W. Barsoum, *Trends in Chemistry* **2019**, *1*, 210.

- [35] E. N. Caspi, P. Chartier, F. Porcher, F. Damay, T. Cabioch, *Materials Research Letters* **2015**, *3*, 100.
- [36] M. Dahlgqvist, A. Petruhins, J. Lu, L. Hultman, J. Rosen, *ACS Nano* **2018**, *12*, 7761.
- [37] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps*, William Andrew, New Jersey, **1996**.
- [38] S. T. Oyama, J. C. Schlatter, J. E. Metcalfe, J. M. Lambert, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1988**, *27*, 1639.
- [39] R. B. Levy, M. Boudart, *Science* **1973**, *181*, 547.
- [40] Y. Zhong, X. Xia, F. Shi, J. Zhan, J. Tu, H. J. Fan, *Advanced Science* **2016**, *3*, 1500286.
- [41] Y. G. Gogotsi, R. A. Andrievski, *Materials science of carbides, nitrides and borides*, 68, Springer Science & Business Media, St. Petersburg, **2012**.
- [42] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4248.
- [43] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1322.
- [44] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. Barsoum, Y. Gogotsi, *Advanced Materials* **2013**, *26*, 992.
- [45] X.-H. Zha, K. Luo, Q. Li, Q. Huang, J. He, X. Wen, S. Du, *Europhysics Letters* **2015**, *111*, 26007.
- [46] Y. Bai, K. Zhou, N. Srikanth, J. H. L. Pang, X. He, R. Wang, *RSC Advances* **2016**, *6*, 35731.
- [47] G. R. Berdiyrov, K. A. Mahmoud, *Applied Surface Science* **2017**, *416*, 725.
- [48] B. Anasori, M. R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, *Nature Materials* **2017**, *2*, 16098.
- [49] A. Feng, Y. Yu, Y. Wang, F. Jiang, Y. Yu, L. Mi, L. Song, *Materials & Design* **2017**, *114*, 161.
- [50] J. Halim, M. R. Lukatskaya, K. M. Cook, J. Lu, C. R. Smith, L.-Å. Näslund, S. J. May, L. Hultman, Y. Gogotsi, P. Eklund, M. W. Barsoum, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 2374.
- [51] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Nature* **2014**, *516*, 78.
- [52] P. Urbankowski, B. Anasori, T. Makaryan, D. Er, S. Kota, P. L. Walsh, M. Zhao, V. B. Shenoy, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Nanoscale* **2016**, *8*, 11385.
- [53] L. Wang, H. Zhang, B. Wang, C. Shen, C. Zhang, Q. Hu, A. Zhou, B. Liu, *Electronic Materials Letters* **2016**, *12*, 702.
- [54] M. Khazaei, A. Ranjbar, K. Esfarjani, D. Bogdanovski, R. Dronskowski, S. Yunoki, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 8579.
- [55] M. Alhabeib, K. Maleski, T. S. Mathis, A. Sarycheva, C. B. Hatter, S. Uzun, A. Levitt, Y. Gogotsi, *Angewandte Chemie* **2018**, *57*, 5444.
- [56] J. Halim, S. Kota, M. R. Lukatskaya, M. Naguib, M.-Q. Zhao, E. J. Moon, J. Pitock, J. Nanda, S. J. May, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 3118.
- [57] C. Xu, L. Wang, Z. Liu, L. Chen, J. Guo, N. Kang, X.-L. Ma, H.-M. Cheng, W. Ren, *Nature Materials* **2015**, *14*, 1135.
- [58] D. Geng, *2D Materials* **2016**, *4*, 011012.
- [59] R. Meshkian, L.-Å. Näslund, J. Halim, J. Lu, M. W. Barsoum, J. Rosen, *Scripta Materialia* **2015**, *108*, 147.
- [60] J. Zhou, X. Zha, F. Y. Chen, Q. Ye, P. Eklund, S. Du, Q. Huang, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 5008.
- [61] J. Zhou, X. Zha, X. Zhou, F. Chen, G. Gao, S. Wang, C. Shen, T. Chen, C. Zhi, P. Eklund, S. Du, J. Xue, W. Shi, Z. Chai, Q. Huang, *ACS Nano* **2017**, *11*, 3841.
- [62] H.-W. Wang, M. Naguib, K. Page, D. J. Wesolowski, Y. Gogotsi, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 349.
- [63] X. Sang, Y. Xie, M.-W. Lin, M. Alhabeib, K. L. Van Aken, Y. Gogotsi, P. R. C. Kent, K. Xiao, R. R. Unocic, *ACS Nano* **2016**, *10*, 9193.
- [64] O. Mashtalir, M. Naguib, V. N. Mochalin, Y. Dall'Agnesse, M. Heon, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, **2013**, *4*, 1716.
- [65] M. Kurtoglu, M. Naguib, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *MRS Communications* **2012**, *2*, 133.
- [66] V. N. Borysiuk, V. N. Mochalin, Y. Gogotsi, *Computational Materials Science* **2018**, *143*, 418.

- [67] J. L. Hart, K. Hantanasirisakul, A. C. Lang, B. Anasori, D. Pinto, Y. Pivak, J. T. van Omme, S. J. May, Y. Gogotsi, M. L. Taheri, *Nature Communications* **2019**, *10*, 522.
- [68] F. Shahzad, M. Alhabeab, C. B. Hatter, B. Anasori, S. Man Hong, C. M. Koo, Y. Gogotsi, *Science* **2016**, *353*, 1137.
- [69] B. Anasori, Y. Xie, M. Beidaghi, J. Lu, B. C. Hosler, L. Hultman, P. R. C. Kent, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *ACS Nano* **2015**, *9*, 9507.
- [70] A. Lipatov, H. Lu, M. Alhabeab, B. Anasori, A. Gruverman, Y. Gogotsi, A. Sinitskii, *Science Advances* **2018**, *4*, eaat0491.
- [71] B. Anasori, C. Shi, E. J. Moon, Y. Xie, C. A. Voigt, P. R. C. Kent, S. J. May, S. J. L. Billinge, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Nanoscale Horizons* **2016**, *1*, 227.
- [72] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, C.-Y. Chung, N. S. Venkataramanan, M. Estili, Y. Sakka, Y. Kawazoe, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 2185.
- [73] M. Khazaei, A. Ranjbar, M. Arai, S. Yunoki, *Physical Review B* **2016**, *94*, 125152.
- [74] L. Dong, H. Kumar, B. Anasori, Y. Gogotsi, V. B. Shenoy, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 422.
- [75] H. Kumar, N. C. Frey, L. Dong, B. Anasori, Y. Gogotsi, V. B. Shenoy, *ACS Nano* **2017**, *11*, 7648.
- [76] Z. Ling, C. E. Ren, M.-Q. Zhao, J. Yang, J. M. Giammarco, J. Qiu, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2014**, *111*, 16676.
- [77] C. Zhang, M. P. Kremer, A. Seral-Ascaso, S.-H. Park, N. McEvoy, B. Anasori, Y. Gogotsi, V. Nicolosi, *Advanced Functional Materials* **2018**, *28*, 1705506.
- [78] K. Hantanasirisakul, M.-Q. Zhao, P. Urbankowski, J. Halim, B. Anasori, S. Kota, C. E. Ren, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Advanced Electronic Materials* **2016**, *2*, 1600050.
- [79] A. D. Dillon, M. J. Ghidui, A. L. Krick, J. Griggs, S. J. May, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, A. T. Fafarman, *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 4162.
- [80] B. Anasori, A. Sarycheva, S. Buondonno, Z. Zhou, S. Yang, Y. Gogotsi, *Materials Today* **2017**, *20*, 481.
- [81] M. Khazaei, A. Ranjbar, M. Arai, T. Sasaki, S. Yunoki, *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 2488.
- [82] G. Gao, A. P. O'Mullane, A. Du, *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 494.
- [83] K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 882.
- [84] M. Oghbaei, O. Mirzaee, *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *494*, 175.
- [85] G. Cravotto, D. Carnaroglio, *Microwave Chemistry*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin, **2017**.
- [86] R. R. Mishra, A. K. Sharma, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2016**, *81*, 78.
- [87] H. J. Kitchen, S. R. Vallance, J. L. Kennedy, N. Tapia-Ruiz, L. Carassiti, A. Harrison, A. G. Whittaker, T. D. Drysdale, S. W. Kingman, D. H. Gregory, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 1170.
- [88] J. D. Katz, *Annual Review of Materials Science* **1992**, *22*, 153.
- [89] S. M. Bradshaw, E. J. Van Wyk, J. B. De Swardt, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* **1998**, *98*, 201.
- [90] E. Kroke, *Precursorstechnik: molekülchemische Konzepte zur Darstellung nicht-oxidischer, keramischer Materialien durch Sol-Gel-Verfahren und Hochdrucksynthesen*, Tenea Verlag Ltd., Berlin, **2004**.
- [91] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepp, *Materials Horizons* **2016**, *3*, 91.
- [92] J. P. Siebert, L. Bischoff, M. Lepple, A. Zintler, L. Molina-Luna, U. Wiedwald, C. S. Birkel, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 6034.
- [93] Y. Leng, *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*, John Wiley & Sons, Singapore, **2009**.
- [94] J. Bauch, R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, Springer-Verlag, Berlin, **2017**.
- [95] B. Hafner, *Scanning electron microscopy primer*, Characterization Facility, University of Minnesota, Minnesota, **2007**.

- [96] Y. Leng, *Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods: Second edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2013**.
- [97] J. C. Woicik, *Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES)*, Springer International Publishing, New York, **2016**.
- [98] J. Yarmoff, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers ed., John Wiley & Sons Ltd, Hoboken, **2014**, pp. 1.
- [99] T.-L. Lee, D. A. Duncan, *Synchrotron Radiation News* **2018**, *31*, 16.
- [100] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis* **1994**, *21*, 165.
- [101] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, John Wiley & Sons, Weinheim, **2012**.
- [102] G. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*, Springer Science & Business Media, Heidelberg, **2013**.
- [103] Z. W. Seh, K. D. Fredrickson, B. Anasori, J. Kibsgaard, A. L. Strickler, M. R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, T. F. Jaramillo, A. Vojvodic, *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 589.
- [104] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1964**, *95*, 178.
- [105] V. H. Nowotny, *Progress in Solid State Chemistry* **1971**, *5*, 27.
- [106] T. Cabioch, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen, *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, *32*, 1803.
- [107] M. Naguib, G. W. Bentzel, J. Shah, J. Halim, E. N. Caspi, J. Lu, L. Hultman, M. W. Barsoum, *Materials Research Letters* **2014**, *2*, 233.
- [108] Z. Sun, R. Ahuja, J. M. Schneider, *Physical Review B* **2003**, *68*, 224112.
- [109] I. Salama, T. El-Raghy, M. Barsoum, *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, *347*, 271.
- [110] J. C. Schuster, H. Nowotny, C. Vaccaro, *Journal of Solid State Chemistry* **1980**, *32*, 213.
- [111] R. Pan, J. Zhu, Y. Liu, *Materials Science and Technology* **2018**, *34*, 1064.
- [112] F. L. Meng, Y. C. Zhou, J. Y. Wang, *Scripta Materialia* **2005**, *53*, 1369.
- [113] H. B. Zhang, Y. C. Zhou, Y. W. Bao, M. S. Li, J. Y. Wang, *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, *26*, 2373.
- [114] S.-B. Li, G.-P. Bei, C.-W. Li, M.-X. Ai, H.-X. Zhai, Y. Zhou, *Materials Science and Engineering: A* **2006**, *441*, 202.
- [115] C. Li, H. Zhai, Y. Ding, Y. Zhou, S. Li, Z. Zhang, *Materials Letters* **2007**, *61*, 3575.
- [116] Y. C. Zhou, J. X. Chen, J. Y. Wang, *Acta Materialia* **2006**, *54*, 1317.
- [117] G. Bei, B. J. Pedimonte, T. Fey, P. Greil, Y. Zhou, *Journal of the American Ceramic Society* **2013**, *96*, 1359.
- [118] S. Dubois, G. P. Bei, C. Tromas, V. Gauthier-Brunet, P. Gadaud, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2010**, *7*, 719.
- [119] M. Nechiche, T. Cabioch, E. N. Caspi, O. Rivin, A. Hoser, V. Gauthier-Brunet, P. Chartier, S. Dubois, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 14388.
- [120] Z. Wang, J. Sun, B. Xu, Y. Liu, P. Ke, A. Wang, *Journal of the European Ceramic Society* **2020**, *40*, 197.
- [121] M. Radovic, M. W. Barsoum, A. Ganguly, T. Zhen, P. Finkel, S. R. Kalidindi, E. Lara-Curzio, *Acta Materialia* **2006**, *54*, 2757.
- [122] B. Manoun, O. D. Leaffer, S. Gupta, E. N. Hoffman, S. K. Saxena, J. E. Spanier, M. W. Barsoum, *Solid State Communications* **2009**, *149*, 1978.
- [123] T. Lapauw, B. Tunca, T. Cabioch, J. Vleugels, K. Lambrinou, *Journal of the European Ceramic Society* **2017**, *37*, 4539.
- [124] M. Naguib, J. Come, B. Dyatkin, V. Presser, P.-L. Taberna, P. Simon, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Electrochemistry Communications* **2012**, *16*, 61.
- [125] J. Weaver, H. Frederikse, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, *76*, CRC Press, Boca Raton, **1977**.
- [126] A. Djedid, S. Mecabih, O. Abbes, B. Abbar, *Physica B: Condensed Matter* **2009**, *404*, 3475.
- [127] E. Wu, J. Wang, H. Zhang, Y. Zhou, K. Sun, Y. Xue, *Materials Letters* **2005**, *59*, 2715.

- [128] D. Bandyopadhyay, R. C. Sharma, N. Chakraborti, *Journal of Phase Equilibria* **2000**, *21*, 195.
- [129] M. A. Pietzka, J. C. Schuster, *Journal of Phase Equilibria* **1994**, *15*, 392.
- [130] N. V. Tzenov, M. W. Barsoum, *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, *83*, 825.
- [131] P. A. Burr, D. Horlait, W. E. Lee, *Materials Research Letters* **2017**, *5*, 144.
- [132] R. Moret, M. Huber, R. Comès, *physica status solidi (a)* **1976**, *38*, 695.
- [133] S. Okeil, S. Yadav, M. Bruns, A. Zintler, L. Molina-Luna, J. J. Schneider, *Dalton Transactions* **2020**, *49*, 1032.
- [134] N. Trainor, *Survey of Etching Techniques to Produce Cr₂C MXene from Cr₂AlC*, Drexel University, **2019**.
- [135] T. Zhou, W. Zhao, K. Yang, Q. Yao, Y. Li, B. Wu, J. Liu, *Applied Sciences* **2020**, *10*, 2450.
- [136] T. Hu, J. Yang, X. Wang, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 31773.
- [137] A. Bandyopadhyay, D. Ghosh, S. K. Pati, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 4012.
- [138] J. Zhang, Y. Zhao, X. Guo, C. Chen, C.-L. Dong, R.-S. Liu, C.-P. Han, Y. Li, Y. Gogotsi, G. Wang, *Nature Catalysis* **2018**, *1*, 985.
- [139] L. Li, X. Wang, H. Guo, G. Yao, H. Yu, Z. Tian, B. Li, L. Chen, *Small Methods* **2019**, *3*, 1900337.
- [140] D. Zhao, Z. Chen, W. Yang, S. Liu, X. Zhang, Y. Yu, W.-C. M. Cheong, L. Zheng, F. Ren, G. Ying, X. Cao, D. Wang, Q. Peng, G. Wang, C. Chen, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 4086.
- [141] G. Markovic, P. M. Visakh, *Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends* (Eds.: P. M. Visakh, G. Markovic, D. Pasquini), Woodhead Publishing, Cambridge, **2017**, pp. 1.
- [142] D. Tian, S. Blacher, P. Dubois, R. Jérôme, *Polymer* **1998**, *39*, 855.
- [143] D. Roy, W. L. A. Brooks, B. S. Sumerlin, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 7214.
- [144] W. Lee, D. Kim, S. Lee, J. Park, S. Oh, G. Kim, J. Lim, J. Kim, *Nano Today* **2018**, *23*, 97.
- [145] Y. Chujo, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1996**, *1*, 806.
- [146] J. Jimmy, B. Kandasubramanian, *European Polymer Journal* **2020**, *122*, 109367.
- [147] W. Zhi, S. Xiang, R. Bian, R. Lin, K. Wu, T. Wang, D. Cai, *Composites Science and Technology* **2018**, *168*, 404.
- [148] X. Cao, M. Wu, A. Zhou, Y. Wang, X. He, L. Wang, *e-Polymers* **2017**, *17*, 373.
- [149] L. Zhou, X. Zhang, L. Ma, J. Gao, Y. Jiang, *Biochemical Engineering Journal* **2017**, *128*, 243.
- [150] X. Huang, R. Wang, T. Jiao, G. Zou, F. Zhan, J. Yin, L. Zhang, J. Zhou, Q. Peng, *ACS Omega* **2019**, *4*, 1897.
- [151] R. Han, X. Ma, Y. Xie, D. Teng, S. Zhang, *RSC Advances* **2017**, *7*, 56204.
- [152] L. Zong, H. Wu, H. Lin, Y. Chen, *Nano Research* **2018**, *11*, 4149.
- [153] X. Liang, A. Garsuch, L. F. Nazar, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 3907.
- [154] W. Wu, D. Wei, J. Zhu, D. Niu, F. Wang, L. Wang, L. Yang, P. Yang, C. Wang, *Ceramics International* **2019**, *45*, 7328.
- [155] H. Xu, X. Yin, X. Li, M. Li, S. Liang, L. Zhang, L. Cheng, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 10198.
- [156] H. Wang, J. Zhang, Y. Wu, H. Huang, G. Li, X. Zhang, Z. Wang, *Applied Surface Science* **2016**, *384*, 287.
- [157] L. Wang, B. Shi, *Materials* **2018**, *11*, 2335.
- [158] N. Taloub, A. Henniche, L. Liu, J. Li, N. Rahoui, M. Hegazy, Y. Huang, *Composites Part B: Engineering* **2019**, *163*, 260
- [159] J. Chen, K. Chen, D. Tong, Y. Huang, J. Zhang, J. Xue, Q. Huang, T. Chen, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 314.
- [160] S. Chen, Y. Xiang, C. Peng, J. Jiang, W. Xu, R. Wu, *Journal of Power Sources* **2019**, *414*, 192.
- [161] B. De Boer, H. Simon, M. Werts, E. Van der Vegte, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **2000**, *33*, 349.
- [162] R. Brilmayer, C. Hess, A. Andrieu-Brunsen, *Small* **2019**, *15*, 1902710.
- [163] H. Li, F. Musharavati, E. Zalnezhad, X. Chen, K. N. Hui, K. S. Hui, *Electrochimica Acta* **2017**, *261*.

- [164] G. Liu, S. Liu, K. Ma, H. Wang, X. Wang, G. Liu, W. Jin, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**, *59*, 4732.
- [165] G. Liu, J. Shen, Y. Ji, Q. Liu, G. Liu, J. Yang, W. Jin, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 12095.
- [166] S. Xu, Y. Dall'Agnese, J. Li, Y. Gogotsi, W. Han, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 18556.
- [167] S.-J. Huang, J.-H. Ke, G.-J. Chen, L.-F. Wang, *Journal of Materials Chemistry B* **2013**, *1*, 5916.
- [168] D. Stawski, A. Nowak, *PLOS ONE* **2019**, *14*, e0217441.
- [169] F. Jiang, S. Chen, Z. Cao, G. Wang, *Polymer* **2016**, *83*, 85.
- [170] L. C. Bonkovoski, A. F. Martins, I. C. Bellettini, F. P. Garcia, C. V. Nakamura, A. F. Rubira, E. C. Muniz, *International Journal of Pharmaceutics* **2014**, *477*, 197.
- [171] Y. T. Joo, K. H. Jung, M. J. Kim, Y. Kim, *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *127*, 1508.
- [172] J.-J. Yin, F. Wahid, Q. Zhang, Y.-C. Tao, C. Zhong, L.-Q. Chu, **2017**, *302*, 1700069.
- [173] J. Li, Y. Du, C. Huo, S. Wang, C. Cui, *Ceramics International* **2015**, *41*, 2631.
- [174] T. Matsumoto, K. NAKAMAE, M. Okubo, M. Sue, M. Shimao, M. Komura, *Kobunshi Ronbunshu* **1974**, *31*, 669.
- [175] M. Okubo, H. Ahmad, T. Suzuki, *Colloid and Polymer Science* **1998**, *276*, 470.
- [176] D. Schmaljohann, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2006**, *58*, 1655.
- [177] J. Niskanen, M. Karesoja, T. Rossi, H. Tenhu, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 2027.
- [178] J. Niskanen, C. Wu, M. Ostrowski, G. G. Fuller, S. Hietala, H. Tenhu, *Macromolecules* **2013**, *46*, 2331.
- [179] T. Manouras, E. Koufakis, S. H. Anastasiadis, M. Vamvakaki, *Soft Matter* **2017**, *13*, 3777.
- [180] M. Vamvakaki, N. C. Billingham, S. P. Armes, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2088.
- [181] M. Zhang, L. Liu, H. Zhao, Y. Yang, G. Fu, B. He, *Journal of colloid and interface science* **2006**, *301*, 85.
- [182] G. Ying, A. D. Dillon, A. T. Fafarman, M. W. Barsoum, *Materials Research Letters* **2017**, *5*, 391.
- [183] G. Ying, S. Kota, A. D. Dillon, A. T. Fafarman, M. W. Barsoum, *FlatChem* **2018**, *8*, 25.
- [184] G. Kresse, J. Furthmüller, *Physical review B* **1996**, *54*, 11169.
- [185] G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B* **1993**, *47*, 558.
- [186] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical review letters* **1996**, *77*, 3865.
- [187] P. E. Blöchl, *Physical Review B* **1994**, *50*, 17953.
- [188] G. Kresse, D. Joubert, *Physical Review B* **1999**, *59*, 1758.
- [189] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Physical review B* **1976**, *13*, 5188.
- [190] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.
- [191] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Journal of computational chemistry* **2011**, *32*, 1456.
- [192] J. Etzkorn, M. Ade, H. Hillebrecht, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 7646.
- [193] C. Hu, J. Zhang, J. Wang, F. Li, J. Wang, Y. Zhou, *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91*, 636.
- [194] L. Chenliang, W. Biao, L. Yuanshi, W. Rui, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, *42*, 065407.
- [195] C. M. Hamm, T. Schäfer, H. Zhang, C. S. Birkel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2016**, *642*, 1397.
- [196] M. Naguib, J. Halim, J. Lu, K. M. Cook, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 15966.
- [197] J. Hu, B. Xu, C. Ouyang, S. A. Yang, Y. Yao, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 24274.
- [198] F. Liu, J. Zhou, S. Wang, B. Wang, C. Shen, L. Wang, Q. Hu, Q. Huang, A. Zhou, *Journal of the Electrochemical Society* **2017**, *164*, A709.
- [199] A. VahidMohammadi, A. Hadjikhani, S. Shahbazmohamadi, M. Beidaghi, *ACS Nano* **2017**, *11*, 11135.
- [200] L. Chongyi, S. Li, O. Yixin, C. Qian, W. Jinlan, *Advanced Science* **2016**, *3*, 1600180.
- [201] H. Zhang, T. Hu, X. Wang, Z. Li, M. Hu, E. Wu, Y. Zhou, *Scientific Reports* **2015**, *5*, 14192.

- [202] V4C3 (VC rt) Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1129205), Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan: 2016.
- [203] Y.-H. Chang, C.-W. Chiu, Y.-C. Chen, C.-C. Wu, C.-P. Tsai, J.-L. Wang, H.-T. Chiu, *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, 2189.
- [204] T. Shinagawa, A. Garcia-Esparza, K. Takanabe, *Scientific reports* **2015**, 5, 13801.
- [205] E. Hryha, E. Rutqvist, L. Nyborg, *Surface and Interface Analysis* **2012**, 44, 1022.
- [206] H. Li, X. Wang, H. Li, S. Lin, B. Zhao, J. Dai, W. Song, X. Zhu, Y. Sun, *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 784, 923.
- [207] X. Wang, H. Li, H. Li, S. Lin, J. Bai, J. Dai, C. Liang, X. Zhu, Y. Sun, S. Dou, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7, 2291.
- [208] X. Wang, S. Lin, H. Tong, Y. Huang, P. Tong, B. Zhao, J. Dai, C. Liang, H. Wang, X. Zhu, Y. Sun, S. Dou, *Electrochimica Acta* **2019**, 307, 414.
- [209] J. Zhou, S. Lin, Y. Huang, P. Tong, B. Zhao, X. Zhu, Y. Sun, *Chemical Engineering Journal* **2019**, 373, 203.
- [210] W.-N. Zhao, N. Yun, Z.-H. Dai, Y.-F. Li, *RSC Advances* **2020**, 10, 1261.
- [211] M. Barsoum, *Progress in Solid State Chemistry* **2000**, 28, 201.
- [212] Z. Liu, L. Zheng, L. Sun, Y. Qian, J. Wang, M. Li, *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, 97, 67.
- [213] J. Lu, A. Thore, R. Meshkian, Q. Tao, L. Hultman, J. Rosen, *Crystal Growth & Design* **2017**, 17, 5704.
- [214] L. Chen, M. Dahlqvist, T. Lapauw, B. Tunca, F. Wang, J. Lu, R. Meshkian, K. Lambrinou, B. Blanpain, J. Vleugels, J. Rosen, *Inorganic Chemistry* **2018**, 57, 6237.
- [215] Y. Zhou, F. Meng, J. Zhang, *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, 91, 1357.
- [216] C. M. Hamm, J. D. Bocarsly, G. Seward, U. I. Kramm, C. S. Birkel, *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, 5, 5700.
- [217] C.-C. Lai, Q. Tao, H. Fashandi, U. Wiedwald, R. Salikhov, M. Farle, A. Petruhins, J. Lu, L. Hultman, P. Eklund, J. Rosen, *APL Materials* **2018**, 6, 026104.
- [218] A. Ingason, A. Mockute, M. Dahlqvist, F. Magnus, S. Olafsson, U. Arnalds, B. Alling, I. Abrikosov, B. Hjörvarsson, P. Persson, J. Rosén, *Physical review letters* **2013**, 110, 195502.
- [219] Z. Liu, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, *Physical Review B* **2014**, 89, 104404.
- [220] W. Yu, S. Li, W. G. Sloof, *Materials Science and Engineering: A* **2010**, 527, 5997.
- [221] T. Cabioch, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen, M. W. Barsoum, *Journal of the European Ceramic Society* **2013**, 33, 897.
- [222] N. C. Frey, J. Wang, G. I. Vega Bellido, B. Anasori, Y. Gogotsi, V. B. Shenoy, *ACS Nano* **2019**, 13, 3031.
- [223] K. Hantanasirisakul, B. Anasori, S. Nemsak, J. L. Hart, J. Wu, Y. Yang, R. V. Chopdekar, P. Shafer, A. F. May, E. J. Moon, *Nanoscale Horizons* **2020**, 5, 1557.
- [224] D. Sun, Q. Hu, J. Chen, X. Zhang, L. Wang, Q. Wu, A. Zhou, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8, 74.
- [225] Q. Sun, Z. Fu, Z. Yang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2020**, 514, 167141.
- [226] S.-Y. Pang, Y.-T. Wong, S. Yuan, Y. Liu, M.-K. Tsang, Z. Yang, H. Huang, W.-T. Wong, J. Hao, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141, 9610.
- [227] B. Soundiraraju, R. Raghavan, B. K. George, *ACS Applied Nano Materials* **2020**, 3, 11007.
- [228] G. Gassner, J. Patscheider, P. H. Mayrhofer, E. Hegedus, L. Tóth, I. Kovacs, B. Pécz, V. Srot, C. Scheu, C. Mitterer, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **2006**, 24, 1837.
- [229] P. Ewels, T. Sikora, V. Serin, C. P. Ewels, L. Lajaunie, *Microscopy and Microanalysis* **2016**, 22, 717.
- [230] Hug G., Leapman R., J. M., *A study of EELS fine structure in three chromium carbide*, VCH Publishers, Breckenridge, **1995**.

-
- [231] J. J. Mortensen, L. B. Hansen, K. W. Jacobsen, *Physical Review B* **2005**, *71*, 035109.
- [232] A. Hjorth Larsen, J. Jørgen Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Dułak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D. Hermes, P. C. Jennings, P. Bjerre Jensen, J. Kermode, J. R. Kitchin, E. Leonhard Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. Bergmann Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K. S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng, K. W. Jacobsen, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2017**, *29*, 273002.
- [233] K. Reuter, M. Scheffler, *Physical Review B* **2001**, *65*, 035406.
- [234] L. T. Alameda, C. F. Holder, J. L. Fenton, R. E. Schaak, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 8953.
- [235] W. Liu, J. Wang, *Chemical communications* **2011**, *47*, 6888.
- [236] H. Zhang, H. Xiang, F.-z. Dai, Z. Zhang, Y. Zhou, *Journal of Materials Science & Technology* **2018**, *34*, 2022.
- [237] A. L. James, K. Jasuja, *RSC Advances* **2017**, *7*, 1905.
- [238] C. H. F. Chang, T. P. Pitner, R. E. Lenkinski, J. D. Glickson, *Bioinorganic Chemistry* **1978**, *8*, 11.

Erklärung gemäß §8(1) Promotionsordnung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbstständig und nur mit den mir zulässigen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder einer ähnlichen Fassung zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht. Die schriftliche Version stimmt zudem mit der elektronischen Version überein. Die identische elektronische Version für die Durchführung des Promotionsverfahrens liegt vor. Außerdem erkläre ich, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den _____

Unterschrift _____

(Minh Hai Tran)

Erklärung gemäß §9 Promotionsordnung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle wörtlichen und paraphrasierten Zitate wurden angemessen kenntlich gemacht. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder einer ähnlichen Fassung zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht.

Darmstadt, den _____

Unterschrift _____

(Minh Hai Tran)