

Abstrakt v českém jazyce

Elektronová struktura tenkých dvourozměrných (2D) materiálů je velmi odlišná od elektronové struktury korespondujících trojrozměrných materiálů. V důsledku prostorového omezení vykazuje elektronová struktura 2D materiálů neobyčejné vlastnosti, které jsou vhodné k řadě aplikací v elektronice. Velký povrch 2D materiálů je rovněž vhodný pro aplikace v katalýze a adsorpci. Další potenciální uplatnění 2D materiálů je možné očekávat ve fotokatalýze, pro kterou je výhodná krátká vzdálenost k povrchu pro fotokatalyticky generované elektrony a elektronové díry. Výsledky prezentované v této dizertační práci jsou motivovány snahou pochopit vlastnosti 2D na atomární úrovni a lépe porozumět jejich struktuře, elektronové struktuře a potenciálním aplikacím v oblasti katalýzy, fotokatalýzy a alkalických baterií. Věříme, že výsledky zde prezentované jsou relevantní nejen z hlediska teoretického studia 2D materiálů, ale pomohou i experimentálním kolegům na cestě k novým 2D materiálům hledaným pro konkrétní aplikace. Hlavní výsledky této práce jsou stručně popsány níže pro pět tříd 2D materiálů.

2D kovalentní organické sítě. Tyto materiály se označují zkratkou COF z anglického “covalent organic framework”. Jedním z typů materiálů COF jsou tzv. CTF sítě, které mají podobnou topologii, ale různý poměr mezi dusíkem a uhlíkem. Tyto materiály byly studovány vzhledem k jejich potenciálu pro fotokatalytické štěpení vody. V první řadě byla studována struktura těchto materiálů, zejména efekty plynoucí z rozdílného C/N poměru. Následně byl studován vliv struktury na pásovou strukturu materiálů a jejich fotokatalytické vlastnosti. Výsledky ukazují, že CTF materiály jsou vhodné fotokatalyzátory pro rozklad vody. Jejich fotokatalytické vlastnosti závisí na N/C poměru a uspořádání jednotlivých vrstev. Oba tyto faktory mohou být experimentálně kontrolovány. Dosažené výsledky tak ukazují cestu k optimálním fotokatalyzátorům v dané třídě materiálů. Byly studovány rovněž další typy COF obsahující dusík a síru a to zejména z hlediska jejich struktury a elektronických vlastností. Byly počítány SAED difrakce a srovnávány s dostupnými experimentálními údaji. Pro některé ze studovaných COF byly počítány jejich vlastnosti relevantní pro využití v alkalických bateriích.

2D křemíkové vrstvy. Nové experimentální postupy založené na oxidaci CaSi_2 vedly k přípravě vysoce kvalitních 2D křemíkových vrstev (silicene). Motivováni tímto novým experimentem jsme společně s experimentálními kolegy studovali strukturu 2D křemíkových vrstev a jejich potenciál jako anodový materiál pro lithiové baterie. Specifické kapacity byly

počítány pro různé modely a výsledky byly diskutovány na základě porovnání s experimentálními daty.

Chalkogenidy tranzitních kovů. Struktura a uspořádání 3D a exfoliovaných 2D vrstev MoS₂ byla modelována ve spolupráci s experimentálními kolegy vzhledem k jejich potenciálu jako anody pro lithiové baterie. Podstatně vyšší specifické kapacity byly nalezeny pro MoS₂, ve kterém byly sousední vrstvy expandovány přítomností oxidů a hydroxidů molybdenu. 2D PtSe₂ byl studován z hlediska oxidace CO za mírných podmínek. Nahrazení jednoho atomu Se atomem tranzitního kovu vede k materiálu, který má vhodné katalytické vlastnosti pro studovaný proces. Na základě systematického studia vlastností takto vytvořených katalyzátorů s různými 3d tranzitními kovy byl identifikován katalyzátor Fe@PtSe₂ jako nejvhodnější pro oxidaci CO. Pro tento systém byl podrobně studován mechanismus oxidace a bylo zjištěno, že za mírných podmínek se mohou uplatnit oba typy mechanismů, tedy mechanismus Langmuirův-Hinshelwoodův i mechanismus Eleyův-Ridealův.

2D carbidy tranzitních kovů (MXene) a 2D halidy tranzitních kovů (TMT). Dvourozměrné halidy a karbidy tranzitních kovů vykazují magnetické vlastnosti, které je předurčují k aplikacím v elektronice a spintronice. Experimentální příprava těchto materiálů vede většinou k 2D materiálům, ve kterých je povrch funkcionalizován elektronegativním atomem nebo funkční skupinou. Z toho důvodu jsme studovali strukturu, stabilitu a magnetické vlastnosti 2D karbidů a halidů a to včetně zahrnutí vlivu povrchových funkčních skupin. Z výsledků studia vyplývá, že (i) nesymetricky funkcionalizované 2D carbidy chromu jsou spinově polarizované polovodiče, (ii) 2D carbidy manganu jsou feromagnetické polokovy, (iii) 2D VI₃ a VCl₃ jsou feromagnetické a vykazují Diracovu polokovovost a (iv) 2D NiCl₃ je feromagnetický a vykazuje Diracovu polovodičovost. Monte Carlo simulace ukázaly, že všechny tyto 2D materiály mají vysokou teplotu magnetického přechodu.

Podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH). Byla studována struktura a vlastnosti speciální třídy podvojných vrstevnatých hydroxidů, ve které je přítomno železo ve formě dvoj- i trojnásobně nabitého kationtu (fougèrite a mössbauerite). Zejména struktura mezi sousedními vrstvami (obsahující vodu a CO₃²⁻ anionty), jakož i mechanismus oxidace fougèrite na mössbauerite byla studována na DFT úrovni. Výsledky ukazují, že CO₃²⁻ zůstává v prostoru mezi vrstvami a nereaguje s povrchovými atomy ve fougèrite. V mössbauerite dochází naopak k reakci s povrchovými atomy. Tento proces nemůže nastávat samovolně, ale je způsoben reakcí s peroxidem vodíku, který se používá k oxidaci fougèrite na mössbauerite.

Klíčová slova: dvourozměrné materiály, kovalentní organické sítě, 2D vrstevnatý křemík, dichalkogenidy tranzitních kovů, MXene, trihalidy tranzitních kovů, podvojně vrstevnaté hydroxidy, teorie funkcionálu hustoty, modelování, Monte Carlo simulace, fotokatalýza, katalýza, reakční mechanismy, alkalické baterie