



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización de MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ con terminaciones predominantes de F, OH y O

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

por

Raymundo López Cuevas

Asesorado por

Dr. Umapada Pal (IFUAP)

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando (FCFM)

Puebla Pue.
Mayo de 2024



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización de MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ con terminaciones predominantes de F, OH y O

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

por

Raymundo López Cuevas

Asesorado por

Dr. Umapada Pal (IFUAP)

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando (FCFM)

Puebla Pue.
Mayo de 2024

Título: Síntesis y caracterización de MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ con terminaciones predominantes de F, OH y O
Estudiante: RAYMUNDO LÓPEZ CUEVAS

COMITÉ

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales
Presidente

Dr. José Alejandro Hernández López
Secretario

Dr. Salvador Carmona Téllez
Vocal

Dr. José Juan Gervacio Arciniega
Vocal

Dr. Umapada Pal (IFUAP)
Asesor

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando (FCFM)
Asesora interna

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Umapada Pal por la asesoría brindada durante el proceso de realización de este trabajo. Así como por todo el apoyo y enseñanzas que me han permitido seguir creciendo como estudiante, impulsando mi interés en la ciencia.

Agradezco a la Dra. Martha Alicia Palomino Ovando, por acceder a formar parte de este trabajo y por el tiempo prestado durante el seguimiento del mismo.

Agradezco al grupo de investigación del Dr. Umapada Pal, por hacer de mi estancia en el laboratorio, una experiencia inolvidable. Especialmente al Dr. Francisco Enrique Cancino Gordillo por todo el soporte académico y técnico, que me permitió afrontar los obstáculos presentados durante el desarrollo de este trabajo. Así mismo, doy gracias a la Dra. Alba Arenas Hernández por la disposición y su tiempo durante los procesos de caracterización. También agradezco al Dr. José Luis Ortiz Quiñones por el soporte académico proporcionado.

A los revisores de este trabajo de tesis, Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales, Dr. José Alejandro Hernández López, Dr. Salvador Carmona Téllez y al Dr. José Juan Gervacio Arciniega por las observaciones que me permitieron ajustar y mejorar parte de este contenido. También agradezco su disposición para formar parte del jurado evaluador de tesis.

A mis padres por todo el esfuerzo, trabajo y sacrificios que han realizado en sus vidas para poder brindarme todo el apoyo necesario que me ha permitido vivir mi proceso académico a plenitud. Agradezco por la confianza y la fé que tienen en mí, por forjar el ser humano que soy por medio de su amor y enseñanzas.

A mis hermanas por motivarme a seguir mejorando, particularmente a Areli López por el acompañamiento que me ha dado desde que salí de casa en busca de mi crecimiento académico y personal.

A Elizabeth Gómez, quien me ayudó a formar lazos más fuertes con mis raíces y a retomar el camino que al día de hoy me ha permitido realizar este trabajo.

Al Instituto de Física Ing. Luis Rivera Terrazas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP) por la infraestructura que permitió el desarrollo de este trabajo. A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP-BUAP) por el apoyo brindado mediante el proyecto #00262 para la realización de este trabajo de investigación. Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por la beca de asistente de investigador nivel III del SNI (CVU #1260740).

Índice general

Resumen	IX
Antecedentes	XI
Objetivos	XV
1. Introducción	1
1.1. Propiedades del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXeno	1
1.1.1. Propiedades electrónicas y de transporte	2
1.2. Síntesis del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	3
1.2.1. Síntesis mediante formación de Ácido Fluorhídrico in situ	4
1.2.2. Grabado químico húmedo con Ácido Fluorhídrico	5
1.3. Terminaciones superficiales del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	5
2. Desarrollo Experimental	7
2.1. Síntesis	7
2.1.1. Fabricación de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$	7
2.1.2. Fabricación de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$	8
2.1.3. Fabricación de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$	9
2.2. Técnicas de Caracterización	9
2.2.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD)	9
2.2.2. Espectroscopía Raman	10
2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)	11
2.2.4. Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM)	14
3. Resultados y Discusión	17
3.1. Caracterización estructural de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por difracción de rayos X	17
3.2. Caracterización estructural de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por espectroscopía Raman	20
3.3. Caracterización morfológica de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por microscopía electrónica de barrido (SEM)	23
3.4. Caracterización de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por dispersión de energía de rayos X (EDS)	24
3.5. Caracterización morfológica de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por microscopía electrónica de transmisión (TEM)	25
4. Conclusiones	27
Bibliografía	29

Resumen

Los carburos, nitruros y carbonitruros de metales de transición, también conocidos como MXenos, son materiales que han demostrado variedad en sus propiedades fisicoquímicas debido a su estructura ajustable su rica química superficial, reconociéndose como una clase de material bidimensional (2D) de potencial con una amplia gama de aplicaciones. Como muchos materiales bidimensionales, tienen una alta área superficial, además de contar con características hidrofílicas, debido a los grupos que contiene su superficie (-OH, -F, -Cl), lo que permite una buena interacción con el agua y solventes polares. Los MXenos cuentan con una alta conductividad eléctrica, son químicamente estables y también biocompatibles, volviéndolos unos de los materiales de mayor interés para la remediación ambiental. Sin embargo, la utilización de MXenos en tecnologías como la fotocatalisis y el almacenamiento de energía depende en gran medida de los grupos funcionales de superficie.

Experimentalmente, las terminaciones superficiales de los MXenos siguen siendo poco conocidas a pesar del uso de diferentes técnicas de caracterización para su análisis y seguimiento. Esto se debe a que la superficie de los MXenos es bastante compleja y muy sensible a la naturaleza del metal de transición en la superficie, al grabado, al proceso de deslaminación y a las condiciones de almacenamiento. El presente trabajo, tiene como objetivo llevar a cabo la síntesis de MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$, por medio de protocolos de grabado con HF y HF in situ, así como realizar las caracterizaciones de las propiedades estructurales y morfológicas de cada material.

Antecedentes

Los MXenos son una familia de materiales 2D, descubierta en 2011 por científicos de la Universidad de Drexel. [1] La familia MXeno está compuesta de carburos, carbonitruros y nitruros de metales de transición bajo la siguiente fórmula general $M_{n+1}X_n$, donde M representa metales de transición (como Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, etc.), X al carbono y/o nitrógeno y T_x representa a los grupos de superficie, principalmente -O, -OH y -F. El nombre "MXeno" se debe a las similitudes entre estos y el grafeno, también para reconocer el carburo y los nitruros ternarios principales, las fases MAX (carburos y nitruros ternarios en capas con una fórmula general $M_{n+1}AX_n$, donde A representa elementos del grupo 13 y 14 de la tabla periódica) a partir de las cuales se sintetizan los MXenos. [2] Los MXenos sintetizados hasta la fecha incluyen $Ti_3C_2T_x$, Ti_2CT_x , V_2CT_x , Nb_2CT_x , $Nb_4C_3T_x$ y $Ta_4C_3T_x$. [3]

H

</

Figura 1: Elementos que se han utilizado experimentalmente en la síntesis de MXenos y los elementos utilizados como capa **A** que se ha grabado con éxito. [4]

Los MXenos tienen características particulares que los hacen materiales de interés, pues ofrecen una combinación única de conductividad metálica ($\sim 6000-8000$ S/cm) e hidrofilia, ya que su superficie comúnmente contiene grupos -OH, -F o -Cl. Los MXenos han mostrado actuaciones prometedoras como electrodos para supercapacitores, baterías de Li-S y baterías de iones de litio, sodio y potasio, en parte debido a la baja barrera de difusión metálica en sus superficies. También se prevé que los MXenos tengan altas capacidades como materiales de electrodo para almacenamiento de carga en baterías de iones de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+} . [3]

Los MXenos son una posibilidad atractiva para reemplazar los materiales actuales en almacenamiento de energía, propósitos biológicos y de remediación ambiental, como potabilización del agua y protección electromagnética. Los MXenos también tienen un amplio uso como catalizadores para reacciones de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés *Oxygen Reduction Reaction*), reacciones de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés *Oxygen Evolution Reaction*), oxidación de CO, material de almacenamiento de hidrógeno para deshidrogenación y reacciones de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés *Hydrogen Evolution Reaction*). [5] Tam-

bién se utilizan en tecnologías de sensores, como biosensores electroquímicos, sensores de gases y detección de macromoléculas o células. [6] Con el descubrimiento de métodos de síntesis a partir de sales de fluoruro de litio (donde LiF se utiliza como fuente de iones Li^{+1}) se dio el comienzo de una nueva era en la investigación de MXenos, sugiriendo un mayor número de usos y aplicaciones. Actualmente los MXenos se utilizan en electrodos de baterías recargables, supercapacitores, protección contra interferencias electromagnéticas, sensores electroquímicos, catálisis, fotocátalisis, películas conductoras transparentes, agentes de adsorción para petróleo crudo y metales pesados, compuestos flexibles de alta resistencia, etc. [7]

El desarrollo sostenible se ha hecho prioridad en todo el mundo. Con el surgimiento de una gran demanda de sistemas de almacenamiento de energía para trabajos pesados, como vehículos eléctricos, electricidad fuera de la red y sistemas de baterías estacionarias, los dispositivos de almacenamiento de energía de alto rendimiento son muy deseables para aplicaciones de gran potencia. Algunos dispositivos de almacenamiento de energía como baterías de iones de litio y supercapacitores, aún enfrentan dificultades para lograr simultáneamente altas densidades de energía y de potencia, así como la limitación de los recursos y el alto costo de los dispositivos recargables. Por lo tanto, el desarrollo de materiales con un nuevo concepto con un rendimiento mejorado es de suma importancia y urgencia. La familia MXeno, atrae interés como un tipo de material prometedor para almacenamiento de energía, debido a sus características únicas, como el gran espacio entre capas, la benignidad ambiental y su excelente biocompatibilidad (con algunas excepciones). [8] La conversión y el almacenamiento de energía electroquímica son fundamentales para desarrollar fuentes de energía limpias y renovables, que permitan abordar los problemas de escasez de energía, por lo que se ha tenido gran interés sobre las aplicaciones de energía y electroquímica de los MXenos. [5]

Existen diferentes métodos y protocolos para sintetizar y procesar $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXeno a temperatura ambiente. Por ejemplo, el proceso de grabado con HF y la formación de HF *in situ* usando como grabadores NH_4HF_2 y LiF/HCl. En el caso de LiF/HCl que es el grabador menos duro, pueden quedar algunas partículas residuales sin grabar. Sin embargo, el método MILD (usando LiF/HCl) ofrece un tamaño de escama más grande y con menores defectos entre todos los métodos de grabado. Propiedades como la conductividad eléctrica de las películas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, dependen del proceso de síntesis y procesamiento. Por lo tanto, se recomienda usar el método de síntesis de delaminación de capa mínimamente intensiva (MILD, por sus siglas en inglés *Minimally Intensive Layer Delamination*) para aplicaciones de MXenos donde la alta conductividad eléctrica, los tamaños de escamas más grandes, la estabilidad ambiental o las propiedades mecánicas sean importantes. Por el contrario, los métodos alternativos como el grabado de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ con HF son recomendados para aplicaciones electroquímicas, biomédicas o catálisis, en donde se necesitan escamas más pequeñas o defectuosas. [2]

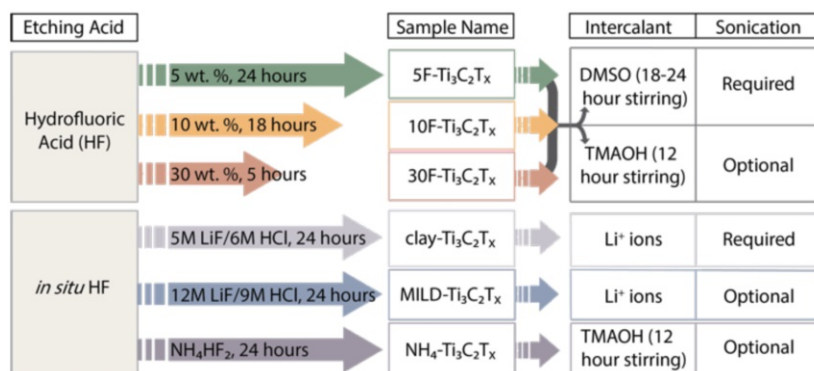


Figura 2: Presentación esquemática de los métodos de síntesis de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ a partir de Ti_3AlC_2 por medio de grabado con HF y formación de HF *in situ* bajo diferentes concentraciones. [2]

La regulación de grupos funcionales es un método excelente para potenciar la actividad catalítica del MXeno en los procesos de hidrólisis. Teóricamente, la regulación de los grupos funcionales tiene un efecto facilitador en el rendimiento catalítico de los nanocatalizadores metálicos soportados por MXeno y la activación de las moléculas adsorbidas por estos. [9] En particular, el grupo funcional -OH de la superficie del MXeno puede ser un sitio activo prometedor para la adsorción eficaz de reactivos, como las moléculas orgánicas y los iones de metales pesados. [10] Por otra parte, el F desempeña un papel importante en la producción electrocatalítica de oxígeno ya que ayuda a activar el sustrato (catalizador) que participa en el proceso OER. [11] Con respecto a los grupos O, se ha demostrado que algunos miembros de la familia de los MXenos con terminaciones de oxígeno son catalizadores prometedores para la reacción de evolución del hidrógeno, y que las terminaciones de oxígeno en el plano basal son sitios activos catalíticos. [12]

Los grupos -F y -OH se introducen fácilmente en la superficie del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ grabando la capa de Al del Ti_3AlC_2 en solución de HF, dando lugar a nanohojas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, -\text{OH}$) reguladas por grupos funcionales. Estos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ regulados por grupos funcionales proporcionan una cierta cantidad de grupos -F y -OH, para estabilizar NPs de Ni (por ejemplo) y participar en el proceso de activación de las moléculas de H_2O . [13]

Las terminaciones superficiales electronegativas disminuyen la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés *Density of States*) cerca del nivel de Fermi de los MXenos. [14] Por lo tanto, se espera que la conductividad electrónica de los MXenos con terminaciones superficiales sea menor que la de los MXenos desnudos debido a la menor densidad de portadores de carga. Este efecto se ha observado en un tratamiento con plasma *in situ* de las láminas delgadas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. [15] En ese estudio, la resistividad de una película delgada de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ disminuyó en un 18 % cuando fue tratada con plasma de hidrógeno de baja potencia durante 10 min. Este cambio se atribuye a la eliminación de las terminaciones OH. Además, la resistividad aumentó al valor original cuando la película fue expuesta a plasma de oxígeno, posiblemente debido a la formación de terminaciones -O y/o capas de TiO_2 en la superficie. Un tratamiento posterior con plasma de hidrógeno disminuyó la resistividad de la película, demostrando que la modificación de la superficie es reversible. [15]

Una prueba experimental más directa de los efectos de las terminaciones superficiales sobre las propiedades electrónicas de los MXenos fue comunicada recientemente por Hart et al. [16] Los autores recocieron sus muestras de MXenos, como $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Ti_3CNT_x , y $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ dentro de un microscopio electrónico de transmisión mientras se medía (*in situ*) su conductividad eléctrica. En dicho estudio se demostró que la conductividad de los MXenos aumentaba con el recocido debido a la desintercalación de especies adsorbidas y a la desfuncionalización de las terminaciones superficiales. Cuando el $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ se recoció a una temperatura en torno a los 100-400 °C, su conductividad aumentó por tres veces debido a la eliminación del agua intercalada y de otras especies adsorbidas (mejorando la conductividad interflake), y a la pérdida de la terminación -OH (mejorando la conductividad intraflake). Además, la conductividad siguió aumentando cuando la muestra se recoció hasta 775 °C, debido a la pérdida de las terminaciones F.

Generalmente, el tratamiento térmico de los MXenos en un entorno inerte conduce a un aumento significativo de la conductividad debido a la eliminación de las moléculas intercaladas y las terminaciones superficiales. Para comprender mejor los efectos de las terminaciones superficiales en las propiedades electrónicas intrínsecas de los MXenos, es necesario realizar investigaciones experimentales en monocapas de MXeno con terminaciones superficiales controladas.

En el presente trabajo, se prepararon MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ utilizando dos métodos diferentes de síntesis; el primero se trata del método MILD, que durante su desarrollo nos permite obtener un porcentaje predominante de terminaciones superficiales de F y en el segundo método, se utilizó el protocolo de grabado químico húmedo con HF para obtener MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ con terminaciones predominantes de (OH) y O.

Objetivos

Objetivo general

Llevar a acabo la síntesis de MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x=\text{F}$, OH, O) a partir del precursor Ti_3AlC_2 (MAX), así como determinar sus características principales y probar la predominancia esperada de sus respectivas terminaciones superficiales.

Objetivos específicos

1. Sintetizar MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ mediante la formación de Ácido Fluorhídrico (HF) *in situ*, con grabadores de sal a base de fluoruro, utilizando el método de delaminación de capas mínimamente intensiva (MILD).
2. Sintetizar MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ siguiendo el protocolo de grabado con Ácido Fluorhídrico (HF) y posteriormente realizando un tratamiento químico en Hidróxido de Amonio.
3. Obtener MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ a partir de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ previamente sintetizado.
4. Conseguir monocapas 2D de los MXenos antes mencionados por medio de la deslaminación de las capas que componen sus hojuelas (o escamas).
5. Evaluar las propiedades estructurales y morfológicas de las capas de MXeno, empleando técnicas de caracterización como la Difracción de Rayos X (XRD), espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Capítulo 1

Introducción

1.1. Propiedades del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXeno

Se sabe que el carburo de titanio TiC tiene una red cúbica centrada en la cara de tipo NaCl (Fig. 1.1 (a)). [17] La característica más importante del TiC con dicha estructura cristalina es la estructura en capas de los cristales. Los átomos de metal y carbono más próximos se alternan en planos paralelos al (111). La estructura del TiC se considera una fase de inclusión de carbono en los intersticios de la red cristalina del Ti . Los átomos también se colocan en capas en el carburo binario Ti_3AlC_2 (Fig. 1.1 (b)) con una red hexagonal con el empaquetamiento más estrecho ($P6_3/mmc$). [18] Los cristales de Ti_3AlC_2 tienen capas alternas de átomos de Al , Ti y C en la dirección del eje c en la secuencia $\text{Al/Ti/C/Ti/C/Ti/Al/Ti/C/Ti/C/Ti/}$ etc. Al eliminar la capa del Al por disolución o grabado químico, se genera espacio entre las capas de Ti/C/Ti/C/Ti , generando estructuras como $\text{Ti/C/Ti/C/Ti/vacío/Ti/C/Ti/C/Ti/}$. [19] De este modo se obtiene el producto Ti_3C_2 multicapa de tamaño nanométrico 2D. Varios grupos o átomos químicamente reactivos (OH , O^- , F^- , Li^+ , etc.) que se denominan grupos terminales (T_x) surgen en lugar del Al en la superficie de estas capas, dependiendo del disolvente para generar $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [20]. La estructura de capas finas de cinco capas atómicas de Ti_3C_2 con una superficie químicamente modificada es responsable de las propiedades inusuales de estos materiales y los hace prometedores para una variedad de aplicaciones. [21]

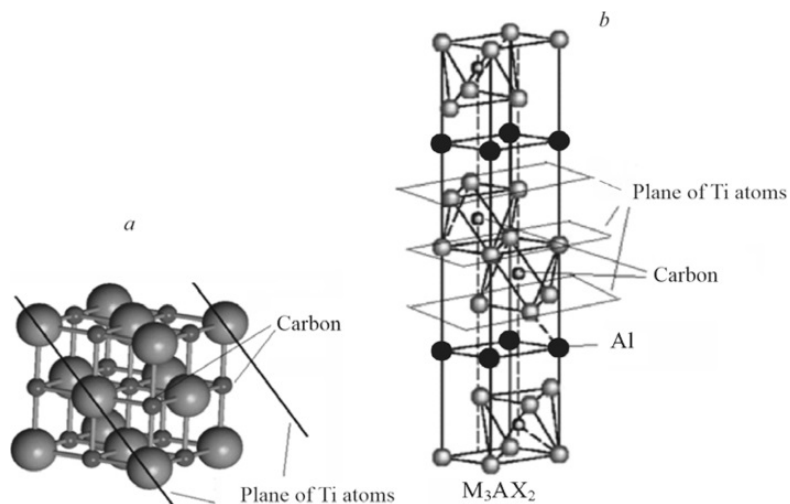


Figura 1.1: Estructuras de las redes cristalinas del TiC (a) y Ti_3AlC_2 (b). [22]

Existen tres posibles sitios para las terminaciones en la superficie de los MXenos, es decir, directamente encima de los átomos de metales de transición, sitio hueco I entre tres átomos X vecinos debajo de los metales de transición, y sitio hueco II encima de los átomos X (Fig. 1.2 a, b). Los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*) han demostrado que las terminaciones superficiales situadas en el sitio I a ambos lados de las láminas de MXenos es la configuración más estable para la mayoría de los MXenos debido al bajo impedimento estérico. [23, 24, 25] Sin embargo, el sitio II se vuelve energéticamente más favorable para los MXenos cuando los metales de transición no pueden proporcionar suficientes electrones tanto a las terminaciones X como a las superficiales. En particular, la terminación O requiere dos electrones para estabilizar su posición de adsorción, a diferencia de las terminaciones OH y F, que sólo requieren un electrón de la superficie del metal de transición. Por lo tanto, las terminaciones O en MXenos con metales de transición de baja valencia tienden a estar en configuración de sitio II o en sitio mixto I y II. [23, 24]

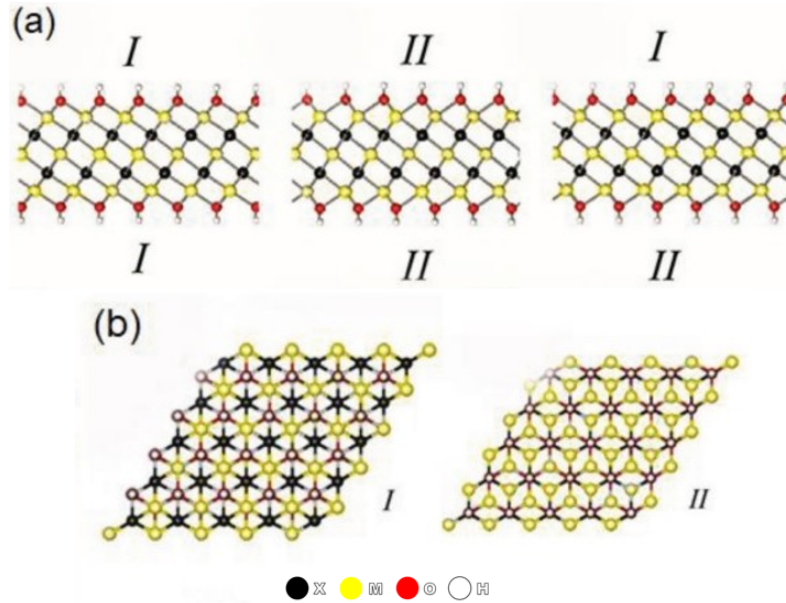


Figura 1.2: Estructura y química superficial del $\text{M}_3\text{X}_2(\text{OH})_2$: a) Vistas lateral y b) superior. [26]

1.1.1. Propiedades electrónicas y de transporte

La alta conductividad electrónica de los MXenos los hace prometedores en muchas aplicaciones, como el apantallamiento EMI (*Electromagnetic Interference*) [27], materiales de electrodos en baterías y supercapacitores [28], conductores transparentes [29] y rellenos conductivos [30]. Sorprendentemente, no se han realizado muchos estudios en profundidad sobre la conductividad electrónica de los MXenos. La conductividad de los MXenos oscila entre menos de 1 S cm^{-1} para un disco de MXeno multicapa prensado (ML-MXeno) y miles de S cm^{-1} , con el valor más alto notificado de $\approx 10\,000 \text{ S cm}^{-1}$ para una película delgada de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, que ciertamente no es el límite. [31] Los métodos de síntesis, delaminación y preparación de la muestra tienen una gran influencia sobre la conductividad de los MXenos.

Generalmente, el uso de HF como grabador da lugar a escamas más pequeñas y defectuosas, con una mayor cantidad de terminaciones F. [32] El $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ multicapa grabado con HF (ML- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) con orientación aleatoria de las escamas de MXeno tiene una conductividad baja ($\sim 2 \text{ S cm}^{-1}$), posiblemente debido a la presencia de vacancias atómicas que generan una gran resistencia interflake

e intraflake, además de que las terminaciones F que disminuyen la concentración de portadores en el nivel de Fermi. Existe una mejora significativa de la conductividad cuando se utiliza una mezcla de LiF y HCl como grabador. La conductividad de una película laminada de $5\ \mu\text{m}$ de ML- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ alcanza $1500\ \text{S cm}^{-1}$. [33] Las películas filtradas al vacío de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ deslaminado (d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) producidas por sonicación del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ grabado con LiF+HCl han reportado una conductividad que oscila entre 1000 y $3000\ \text{S cm}^{-1}$. [34]

Al igual que otros materiales 2D, los MXenos presentan anisotropía de la conductividad electrónica. [35] Las capas de MXeno están separadas por un espacio de Van der Waals relativamente grande, lo que provoca propiedades anisótropas en las direcciones dentro y fuera del plano. La anisotropía se ha verificado experimentalmente midiendo la conductividad en el plano y fuera del plano de una partícula ML- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, demostrando que la conductividad dentro del plano es un orden de magnitud mayor que la conductividad fuera del plano. Esto se debe a una estructura de bandas altamente anisotrópica con menor dispersión de energía. [36] Este comportamiento altamente anisótropo de los MXenos podría ser útil para aplicación en dispositivos nanoelectrónicos.

1.2. Síntesis del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

Desde su descubrimiento, se han desarrollado diferentes métodos para la síntesis de MXeno (Fig. 1.3). En 2011 el primer MXeno ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) se obtuvo mediante grabado de ácido fluorhídrico (HF), luego en 2013, los MXenos multicapa tipo acordeón se deslaminaron con éxito a monocapa utilizando dimetilsulfóxido (DMSO). En el año 2014, se utilizaron grabadores de sales de bifluoruro y grabadores de HCl+LiF para preparar MXenos. En 2015, se utilizó hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) como agente de intercalación orgánico para preparación de MXeno. En ese mismo año, se reportó la utilización del método de deposición química de vapor (CVD), un método de abajo hacia arriba (*bottom-up*), para sintetizar MXenos. Las nanoláminas MXeno de una sola capa se obtuvieron mediante el método de extracción mecánica, en el transcurso del año 2016. Los primeros MXenos de nitruro se prepararon mediante un método de grabado con sal fundida que contenía flúor. Posteriormente, el método de grabado con HCl+LiF se mejoró a un método de delaminación de capas mínimamente intensiva (MILD). Después en el 2017, se utilizó grabado electroquímico para preparar MXenos. En 2018, se sintetizaron MXenos sin flúor mediante grabado hidrotermal alcalino concentrado. En 2019, se informó el grabado con sal fundida sin flúor. Durante el año 2020, se reportó el método universal de grabado de MXeno en fase fundida utilizando ácidos Lewis. En ese mismo año, se prepararon MXenos a gran escala utilizando el método de grabado con HF, además del uso de solventes orgánicos polares y métodos de grabado en base líquida iónica. [4]

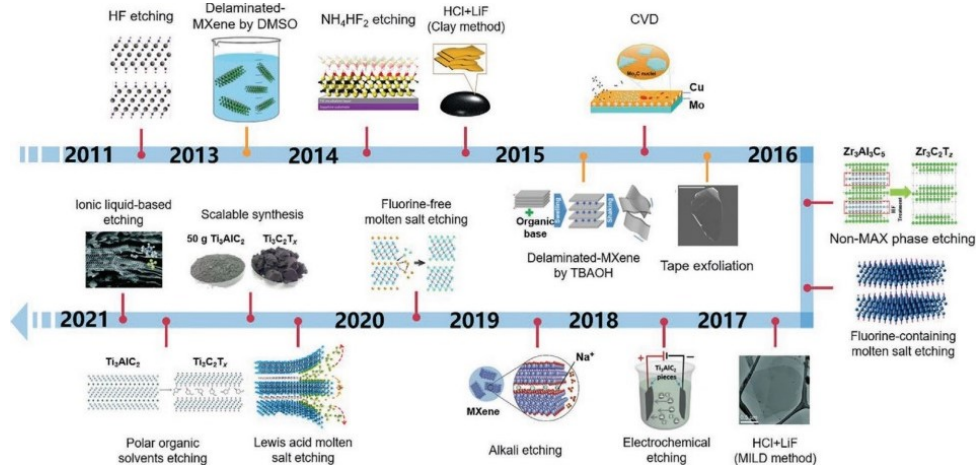


Figura 1.3: Cronología del progreso en la síntesis de MXeno. [4]

1.2.1. Síntesis mediante formación de Ácido Fluorhídrico in situ

Dado que el HF es extremadamente peligroso y nocivo para el medio ambiente, se buscaron alternativas para disminuir la cantidad de HF y hacer la reacción más segura. El HF puede formarse mediante la hidrólisis de sales de bifluoruro o mediante la reacción de una sal de fluoruro con ácido, y ambas rutas se han utilizado para generar de HF *in situ* para utilizar en el grabado selectivo de precursores de fase MAX (Fig. 1.4). El bifluoruro de sodio, el bifluoruro de potasio y el bifluoruro de amonio fueron utilizados para la síntesis de Ti_3C_2 mediante el grabado selectivo del Al del MAX Ti_3AlC_2 . [37] También se ha utilizado la reacción de sales de fluoruro como el fluoruro de litio (LiF) con un ácido, como el ácido clorhídrico (HCl), para sintetizar Ti_3C_2 y Mo_2C . [33]

Cuando se hace reaccionar LiF con HCl, la sal de fluoruro actúa como reactivo limitante. [2] En comparación con el uso exclusivo de HF como agente grabador, el MXeno sintetizado con agentes grabadores formadores de HF presenta un mayor espaciado entre capas atribuido a la intercalación de cationes de sales de fluoruro o bifluoruro utilizadas para preparar los agentes grabadores. Aunque se prefiere esta ruta debido al menor tiempo necesario para lograr la deslaminación, el MXeno sintetizado con esta ruta suele contener MAX sin grabar y el rendimiento es un problema importante cuando se trata de la escalabilidad. En el proceso de delaminación donde se utiliza la mezcla de LiF y HCl, la cantidad o concentración de HF y LiCl producida, así como el exceso de HCl restante, depende de la molaridad de ambos reactivos. Por lo tanto, la escalabilidad de estos métodos es un problema teniendo en cuenta que el rendimiento del MXeno exfoliado también contendrá una porción de MAX sin grabar. [2, 33] En 2014, Ghidui et al. demostraron que el grabado in situ con HF utilizando LiF/HCl daba lugar a MXeno $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ procesable debido a la presencia de un intercalante (Li^+) en la solución grabadora. [33] La presencia de intercalantes en ambos métodos, grabado HF e intercalación DMSO así como grabado LiF/HCl, facilitó la exfoliación del Ti_3C_2 en escamas individuales tras la sonicación. [33, 38] Debido a la sonicación, el tamaño lateral de las escamas resultantes estaba en la nanoescala, con un tamaño de unos pocos cientos de nanómetros. [33, 38] Dado que el tamaño lateral del material exfoliado depende del tamaño de grano inicial del MAX original (normalmente 10-15 μm), la producción, separación y transferencia de una única capa con dimensiones laterales nanométricas hace que el estudio de las propiedades de una única capa de MXeno sea todo un reto.

La principal ventaja del método MILD es que no necesariamente requiere del proceso de sonicación para producir capas delaminadas de MXeno. [2, 39] Otra ventaja del método MILD es el mayor rendimiento del MXeno exfoliado (10-15 %) en lugar de alrededor del 5 % en el método LiF/HCl arcilloso, además de permitir el estudio de las propiedades de una sola capa de Ti_3C_2 . [33]

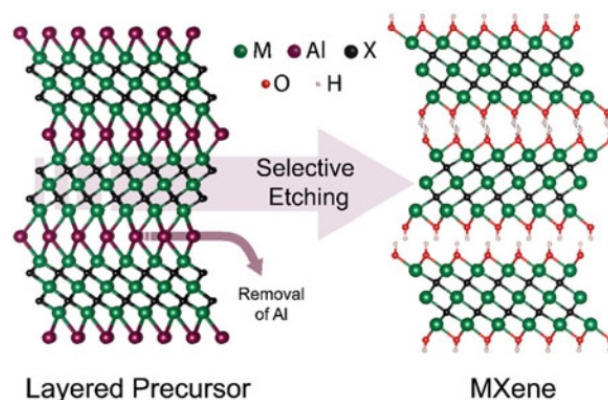


Figura 1.4: Presentación esquemática del proceso de grabado selectivo de un precursor estratificado M_3AlX_2 para producir M_3X_2 MXeno. Aún cuando se muestra la formación de MXeno con terminaciones -OH, las terminaciones -O, -OH y -F pueden estar presentes en su superficie. [40]

1.2.2. Grabado químico húmedo con Ácido Fluorhídrico

La exposición de un precursor estratificado (por ejemplo, Ti_3AlC_2) a soluciones concentradas de HF acuoso ($\sim 50\%$ en peso) fue el primer enfoque que demostró debilitar los enlaces metálicos M-A, así como retener la fuerza de los enlaces M-X, dando lugar al grabado de la capa A (principalmente Al) de diferentes sistemas $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{V}$). [1]

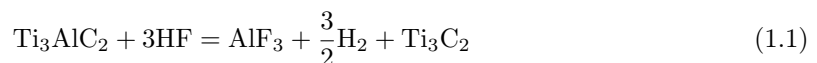
Durante esta reacción, las capas de aluminio situadas entre las capas individuales de Ti_3C_2 , son eliminadas, lo que provoca la pérdida de la unión metálica entre el Ti y el Al. [41] El tiempo de exposición en HF ha variado en la literatura desde unas pocas horas hasta días y la temperatura de grabado desde temperatura ambiente ($\sim 22^\circ\text{C}$) hasta temperaturas más altas, como $\sim 50^\circ\text{C}$. [21] Por ejemplo, la extracción de Al de Ti_3AlC_2 utilizando HF mostró que tan sólo 2 horas de tiempo de exposición eran suficientes. [42] Un cambio de la concentración de HF de baja (de $\sim 3\text{ wt}\%$ HF a $7\text{ wt}\%$ HF) también ha mostrado cambios en la concentración de defectos de los materiales producidos, con un mayor número de defectos presentes con el aumento del contenido de HF en la solución grabadora. [43] Además del tiempo de grabado, la concentración del agente grabador y la temperatura, existen muchos parámetros que influyen en el control de la estructura y composición de los MXenos producidos. Por lo tanto, la ruta de síntesis para grabar selectivamente el Al puede variar. En general, las láminas de $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ más finas ($n = 1$) requieren menos tiempo de exposición al HF que sus homólogas más gruesas ($n = 2$ o 3). Los MXenos sintetizados a partir del grabado selectivo con ácido HF, independientemente de la concentración, presentan superficies terminadas con grupos -F y -OH más que con grupos -O. [44]

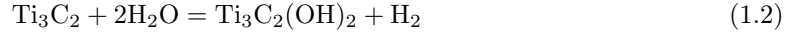
1.3. Terminaciones superficiales del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

Las superficies de MXeno están intrínsecamente terminadas con especies ajenas a la fase MAX madre. Los MXenos adquieren una energía de formación negativa significativa tras la terminación de la superficie, lo que indica la formación de enlaces fuertes entre los átomos M de la superficie y las especies de terminación. [45] Por consiguiente, la fórmula química del MXeno puede describirse como $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$, donde T representa la especie de terminación superficial y el subíndice x indica la cobertura de T en la superficie del MXeno. Cuando $x = 2$, por cada átomo del elemento M de la superficie se une una especie terminal a la superficie del MXeno.

La terminación se produce en el mismo momento en que se graba la capa A de la fase MAX. Cuando se rompen los enlaces que originalmente unían las placas MX y la capa atómicamente fina del elemento A, se forman nuevos enlaces con las especies grabadoras. Aunque el proceso de grabado está estrechamente relacionado con los productos químicos aplicados, el proceso de terminación se ha demostrado muy bien por medios teóricos. Simulaciones teóricas muestran cómo el decapante (en este caso, HF) interactúa con un borde de fase MAX (en este caso, Ti_3AlC_2), en el que el objetivo es la capa A, pero también interactúa con los elementos M adyacentes. [46] En el proceso, el HF se disocia de forma que el F es atraído por los elementos A y M. El hidrógeno es atraído moderadamente por estos elementos y prefiere formar H_2 . Al aumentar la concentración de HF, los enlaces M-A acaban rompiéndose y se forma AlF_3 . Por lo tanto, el elemento A se elimina de la fase MAX y comienza a surgir el MXeno bidimensional. Tras la eliminación del elemento A, las superficies expuestas del elemento M están terminadas tanto por H como por F, aunque la configuración preferida es la superficie terminada en F, mientras que el gas H_2 emerge como subproducto. [46]

La presencia de especies de terminación superficial ya se identificó en el informe original de MXeno en el que Ti_3AlC_2 se grabó en HF acuoso al 50% . [1] Se propuso que las terminaciones superficiales se originaban en el proceso de grabado de acuerdo con las siguientes reacciones simplificadas:





En este caso, se requiere la primera reacción, a la que siguen las reacciones posteriores, en las que el MXeno emergente es terminado por especies del agente grabador. De acuerdo con cálculos DFT y con parámetros obtenidos a partir de análisis de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés *X-Ray Diffraction*), se ha considerado que la reacción (1.2) es la más probable, pero no pueden descartarse terminaciones F adicionales según la reacción (1.3). Por lo tanto, se propone que las terminaciones superficiales sean en su mayoría OH y/o F. Investigaciones posteriores han llegado a la conclusión de que la química de terminación es más compleja y que las terminaciones superficiales pueden incluir además O. [38] La explicación para el O unido a la superficie observado ocurre cuando el OH unido a la superficie se convierte en H_2O y O mediante una reacción impulsada por el equilibrio según:



O bien mediante la siguiente reacción de deshidrogenización:



La estabilidad relativa de las especies terminales O, OH y F (así como H) se ha abordado a partir de consideraciones tanto teóricas como experimentales. Basándose en el análisis de carga de Bader y en el análisis de estabilidad termodinámica, se llegó a la conclusión de que para superficies de MXeno saturadas, tales que $x = 2$, el orden de estabilidad es $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2 > \text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 > \text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2 > \text{Ti}_3\text{C}_2\text{H}_2$. [45, 47]

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

En este apartado se describen los procesos utilizados para sintetizar los MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, \text{OH}, \text{O}$) con diferentes terminaciones superficiales, así como los principios físicos de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para evaluar las diferentes propiedades de los MXenos elaborados.

2.1. Síntesis

Se prepararon carburos de Titanio $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ con diferentes terminaciones superficiales por medio dos métodos químicos diferentes: i) el método de delaminación de capas mínimamente intensiva (MILD, por sus siglas en inglés *Minimally Intensive Layer Delamination*) para la obtención de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ y ii) el grabado químico húmedo con HF para la síntesis de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$.

2.1.1. Fabricación de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$

El proceso de síntesis de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ está basado en el método MILD sugerido en el trabajo publicado por Yury Gogotsi et al. [2] Se adoptó método MILD optimizado con una relación molar $\text{LiF}:\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ de 12 moles a 1, con algunas modificaciones como se describe a continuación. El grabador se preparó agregando 1.6 g de LiF a 20mL de HCl 9M dentro de un reactor de teflón y la mezcla se dejó en agitación continua durante 5 minutos. Luego, en el transcurso de 5 minutos se añadió gradualmente un total de 0.5 g de polvos de Ti_3AlC_2 al grabador anteriormente preparado. Posteriormente se procedió a dejar la mezcla bajo agitación magnética durante 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el proceso de grabado, la mezcla ácida fue lavada con agua desionizada mediante centrifugación (5 minutos por ciclo a 3500 rpm) durante múltiples ciclos. Al término de cada ciclo de lavado, se extrajo el sobrenadante ácido y se desechó en un recipiente de polipropileno adecuado para residuos de HF. Después de la extracción del sobrenadante, la muestra fue redispersada en agua desionizada fresca antes de realizar el siguiente ciclo de centrifugado. Estos ciclos de lavado se repitieron hasta que el sobrenadante alcanzó un pH de ~ 6 y se observó que este tornaba su color a un verde oscuro (ya que dicho suceso es un indicio de que la deslaminación ya ha comenzado durante el proceso de lavado).

El sobrenadante de color verde oscuro se recolectó como una solución coloidal estable con cierta concentración de MXenos, sin realizar algún proceso adicional. Luego de recolectar el sobrenadante, se agregó agua desionizada a la parte precipitada (mezcla negra de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ con Ti_3AlC_2 no grabado) y se redispersó todo el sedimento mediante agitación manual. Mediante centrifugación (3500 rpm durante 5 minutos), se llevó a cabo la separación del Ti_3AlC_2 no grabado y en seguida se sustrajo el sobrenadante oscuro (concentrado de escamas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$). El proceso de redispersión en agua desionizada de la mezcla negra separada y la extracción del sobrenante se repitió bajo

las mismas condiciones hasta que el sobrenadante tomó un color verdoso muy tenue, dado que se trata de un indicador de que la solución coloidal tiene una muy baja concentración de MXeno delaminado. Finalmente, la solución coloidal oscura obtenida se colocó en un vaso de precipitados y se llevó a secado dentro de un horno de convección por gravedad a 70°C durante 24 horas.

2.1.2. Fabricación de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$

El método utilizado para la preparación del $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$, está influenciado por el procedimiento publicado por Bingyan Mo et al. [13] En un reactor de teflón de 30 mL, se inyectaron 20mL de HF (49 wt %). En el transcurso de 5 minutos, se añadieron gradualmente un total de 2.0g de polvo de Ti_3AlC_2 al grabador y se dejó bajo agitación magnética durante 24 hrs a temperatura ambiente. Luego la mezcla ácida se lavó con agua desionizada mediante centrifugación durante múltiples ciclos (5 minutos por ciclo a 3500 rpm). Al término de cada ciclo de lavado, el sobrenadante ácido fue extraído y desechado, para después adicionar agua desionizada fresca sobre el sedimento y redispersarlo manualmente antes de realizar el siguiente ciclo de centrifugado. Estos ciclos de lavado se repitieron hasta que el sobrenadante alcanzó un pH de ~ 6 .

Una vez neutralizado el pH, se extrajo el sedimento (sólido negro) obtenido y se redispersó en 88 mL de Hidróxido de Amonio (28 % en H_2O). La mezcla se dejó en sonicación (Elmasonic P 37 kHz, 576 W) a temperatura ambiente durante 20 horas. Terminado el proceso de sonicación, se neutralizó el pH de la mezcla hasta alcanzar un valor de ~ 7 por medio de lavados con agua desionizada y centrifugación repetida (10 mins por ciclo a 7000 rpm). El proceso de delaminación se indujo mediante varios ciclos que consistieron en redispersar la muestra en agua desionizada para luego sonicarse en el sonicador de punta (60Hz con 40 % de amplitud, ~ 30 W) y en seguida separar el MXeno delaminado mediante centrifugación (6 mins por ciclo a 3500 rpm). La solución coloidal recolectada (de MXeno $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ delaminado) se secó en un horno de convección por gravedad a 70°C durante 24 horas. En la Figura 2.1 se muestra el proceso de síntesis antes descrito, así como los productos obtenidos.

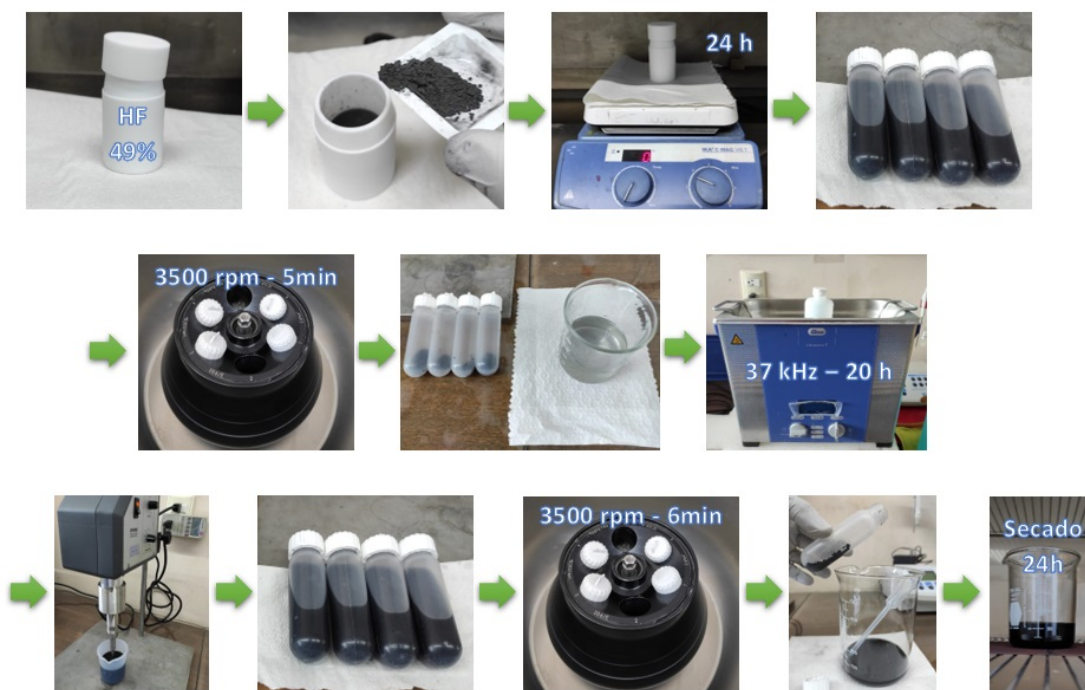


Figura 2.1: Proceso de síntesis de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$.

2.1.3. Fabricación de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$

Tomando como referencia el trabajo de Jiang et al. [12], y considerando la reacción 1.5, para la síntesis de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$, cierta cantidad de polvos de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ fueron depositados en una navecilla de porcelana. La navecilla se colocó dentro del tubo de cuarzo de un horno horizontal, donde se realizó un proceso de calcinación durante 3 horas a una temperatura de 400°C bajo un flujo de gas Ar. La rampa programada para alcanzar la temperatura deseada para la calcinación fue de 2°C por minuto.

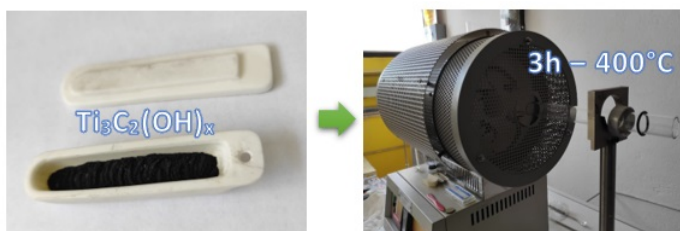


Figura 2.2: Proceso de obtención de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$.

2.2. Técnicas de Caracterización

2.2.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD)

Cuando se irradia un haz de rayos X monocromáticos sobre un cristal, los electrones alrededor de los átomos del cristal vibran bajo la acción de los rayos X, cambiando periódicamente el campo eléctrico, de modo que cada electrón se convierte en una fuente de ondas secundaria que emite ondas electromagnéticas esféricas. La frecuencia de las ondas esféricas emitidas corresponde a los rayos X incidentes. Debido a la periodicidad de la estructura cristalina, las ondas dispersas de los átomos individuales (electrones en los átomos) en el cristal pueden interferir entre sí y superponerse, lo que se denomina dispersión coherente o difracción. El fenómeno de difracción de los rayos X en los cristales es esencialmente el resultado de la interferencia mutua de ondas dispersas de una gran cantidad de átomos. El patrón de difracción producido por cada cristal refleja la distribución de los átomos dentro del cristal. La distribución de las líneas de difracción está determinada por el tamaño, la forma y la orientación de la celda unitaria. La intensidad de las líneas de difracción depende de las especies de átomos y de sus posiciones en la celda unitaria. Por lo tanto, diferentes cristales tienen diferentes patrones de difracción. [48]

La difracción es debida esencialmente a la existencia de la relación de fase entre dos o más ondas y esto es aconsejable, en principio, para obtener una clara noción de lo que significa la relación de fases. El ángulo entre el haz de rayos X difractado y el transmitido es siempre 2θ , y este ángulo se denomina "ángulo de difracción". La interferencia es constructiva (Fig. 2.3) cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida (difractada) por diferentes átomos es proporcional a 2π . Si los rayos X incidentes de longitud de onda λ inciden en un cristal donde todos los átomos están en una matriz periódica regular con espacio interplanar ' d ', el haz de difracción de suficiente intensidad se detecta solo cuando se cumple la condición de Bragg, i.e., o la "Ley de Bragg":

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

La difracción de rayos X en polvo es una técnica habitual de caracterización de materiales a nanoescala. El análisis de una muestra mediante XRD de polvos proporciona información importante que complementa la información obtenida de otros métodos como SEM, TEM, UV-vis, para la identificación de fases, la pureza de la muestra, el tamaño de los cristalitas y en algunos casos,

la morfología. La información que proporciona esta técnica puede correlacionarse con los datos de microscopía para comprobar si las observaciones microscópicas de un pequeño número de partículas son representativas de la mayor parte de la muestra. [49]

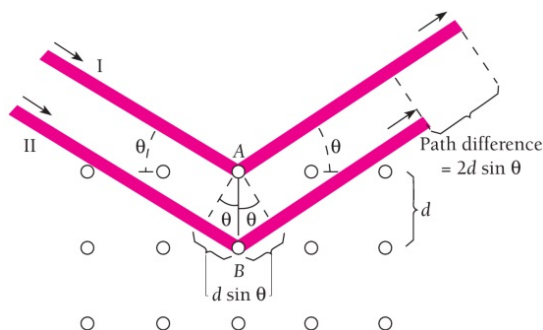


Figura 2.3: Dispersión de interferencia constructiva de dos rayos X. [48]

Los espectros XRD de las muestras preparadas se obtuvieron mediante un difractómetro PanalyticalEmpyrean con un detector X-Celerator; empleando radiación Cu-K α con $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. Las muestras en forma de polvo fueron analizadas en el rango 5-90° de ángulo de Bragg.

2.2.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico. Esta técnica es considerada no destructiva puesto que no conlleva alteración alguna de la superficie sobre la que se realiza el análisis. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que proporcionan información sobre las características del material analizado. [50]

Dispersión Raman o el denominado efecto Raman es una dispersión inelástica de un fotón. Cuando la luz es dispersada de un átomo o molécula, la mayoría de los fotones son dispersados elásticamente (dispersión Rayleigh). Los fotones dispersados tienen la misma energía (frecuencia) y, por lo tanto, la misma longitud de onda que los fotones incidentes. Sin embargo, una pequeña fracción de la luz (aproximadamente 1 en 107 fotones) es dispersado ópticamente a frecuencias diferentes, mayormente inferiores, que la frecuencia de los fotones incidentes.

La interacción de la luz con la materia causa simultáneamente la absorción y la emisión de luz que se ajusta a los niveles de energía ya definidos por los electrones del material. El efecto Raman corresponde en la teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica a la absorción y consecuente emisión de un fotón mediante cambio de estado intermedio de un electrón, pasando por un estado virtual (véase la Figura 2.4). Entonces existen las siguientes posibilidades:

- No existe intercambio de energía entre los fotones incidentes y las moléculas, por lo tanto, no existe efecto Raman (dispersión Rayleigh).
- Un intercambio de energía ocurre entre los fotones incidentes y las moléculas. Las diferencias de energía son iguales a las diferencias de los estados vibracionales o rotacionales de la molécula. En los cristales sólidos, sólo pueden presentarse ciertos fonones (las soluciones de las ecuaciones de onda hacen que se cancelen unos con otros) debido a la estructura cristalina. Por lo tanto la dispersión Raman sucede sólo a ciertas frecuencias.
- Las moléculas absorben la energía. En este caso, la dispersión se denomina dispersión Stokes. El fotón dispersado es de inferior frecuencia y genera una línea de Stokes con menor energía que el haz incidente.

- La molécula pierde energía. En este caso, la dispersión se denomina dispersión anti-Stokes. Los fotones incidentes son dispersados con una frecuencia mayor (desplazamiento azul) con respecto a la frecuencia del haz incidente.

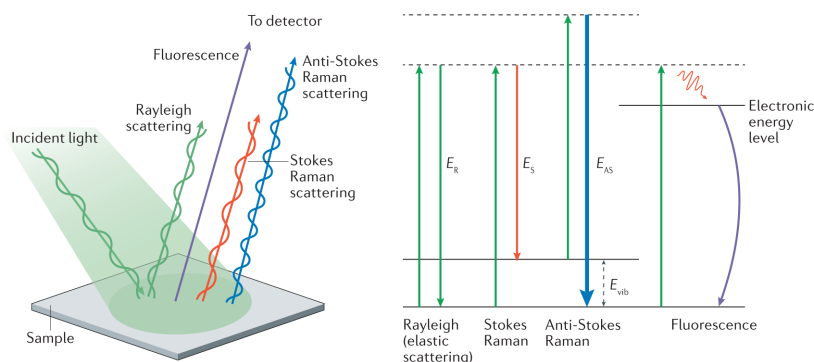


Figura 2.4: Las diferentes posibilidades de dispersión de la luz en un material: dispersión de Rayleigh (sin efecto Raman), la dispersión Stokes (la molécula absorbe energía) y la dispersión anti-Stokes (la molécula pierde energía). [51]

Estas diferencias en la energía se miden mediante la sustracción de la energía del haz incidente (un láser monoenergético) desde la energía del haz dispersado y la diferencia se denomina como corrimiento o desplazamiento Raman y se expresa en unidades de cm^{-1} . Sin embargo la magnitud del desplazamiento Raman no depende del proceso (bien sea dispersión Stokes o anti-Stokes). Por lo tanto, el espectro Raman es simétrico respecto de la banda de Rayleigh. Además las intensidades de las bandas de Raman sólo dependen del número de moléculas que ocupan los diferentes estados vibracionales, cuando el proceso comienza. [51, 52] Normalmente la mayoría de las moléculas se encuentran en sus estados basales y por lo tanto la intensidad de la línea Stokes es más intensa que la línea anti-Stokes en un espectro Raman.

Los espectros Raman de las muestras se adquirieron por medio de un espectrofotómetro Raman Horiba Lab RamHR, equipado con un láser He-Ne de $\lambda=633 \text{ nm}$; y un detector CCD enfriado termoelectricamente.

2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica muy versátil, no destructiva, capaz de ofrecer información en un rango amplio de ampliaciones (hasta de $\times 200,000$), de las muestras que se analizan. El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*) es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de un espécimen por un haz fino de electrones con energías de 0.1 a 30 keV. El microscopio electrónico de barrido permite obtener imágenes ampliadas (con resoluciones mayores a 1 nm). Esta técnica proporciona información de las propiedades físicas y químicas de las muestras que se analizan; como su tamaño, morfología, composición y cristalografía.

El microscopio electrónico de barrido está formado por tres principales componentes; un cañón de electrones, un sistema de lentes magnéticas condensadoras y un detector (Figura 2.5). Después de la emisión de los electrones desde el cañón (y su aceleración a alta energía), el haz es disminuido (entre 4 nm y 200 nm) por las lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de solenoides (bobinas). Después de que el haz de electrones interacciona con la muestra, se generan varios tipos de señales, las cuales son colectadas por un detector específico para cada una de ellas (regularmente detectores de electrones secundarios y retrodispersados). Finalmente, se produce una imagen en un monitor que puede ser almacenada en una placa fotográfica o digitalmente. [55]

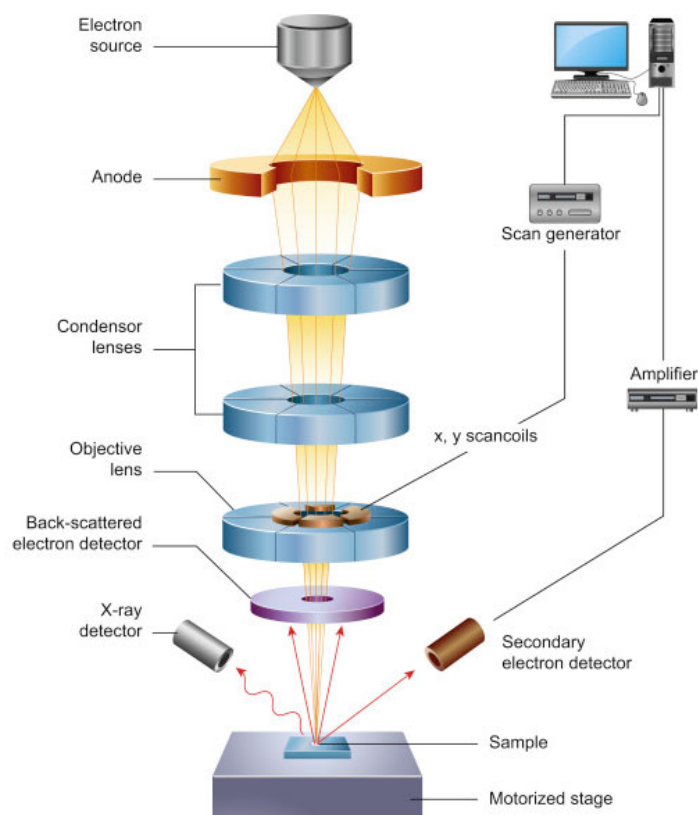


Figura 2.5: Estructura de un microscopio electrónico de transmisión. [53]

El haz de electrones interactúa con los átomos del espécimen en un volumen con forma de pera (Fig. 2.6). Al disipar su energía cinética en el material, el haz produce varias señales, entre las cuales están: (1) electrones secundarios, (2) rayos X característicos, (3) electrones Auger, (4) fluorescencia de rayos X, (5) electrones retrodispersados (BSE) y (6) radiación continua o Bremsstrahlung. Cada una de estas señales proporciona distinta información (Tabla 2.1) y se generan a diferentes niveles de profundidad en la muestra (Fig. 2.6).

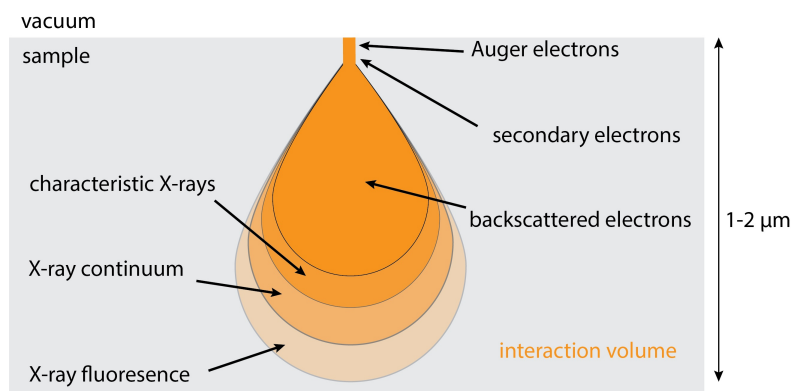


Figura 2.6: Esquema del volumen de interacción de los electrones primarios en el espécimen. [54]

Señal	Resolución espacial	Información que proporciona
Electrones secundarios	10 nm	Topografía
Electrones retrodispersados	100 nm	Topografía, composición química, estado cristalino
Electrones Auger	10 nm	Topografía, composición química
Radiación característica de rayos X	1 μ m	Composición química
Catodoluminiscencia	100 nm	Luminiscencia visible o infrarroja

Tabla 2.1: Resolución espacial y tipo de información que proporcionan las señales emitidas por interacción del haz primario de electrones con el espécimen.

El tamaño del volumen de interacción depende de los siguientes factores: corriente del haz de electrones incidente, voltaje de aceleración y densidad atómica del material analizado. A mayor corriente y voltaje de aceleración, la penetración del haz en la muestra es mayor. Entre más elementos químicos con número atómico grande estén presentes (densidad atómica grande), el haz penetrará menos la muestra.

La señal de los electrones secundarios tiene la mayor intensidad comparada con las demás señales mencionadas. Una mayor resolución de imágenes se obtiene cuando un electrón en el haz primario interacciona con un electrón en los átomos en la muestra y lo saca de su órbita con cierta cantidad de energía cinética. Los electrones secundarios se generan a profundidades diferentes de la muestra, pero, debido a que son electrones de baja energía (menor a 50 eV), sólo los que se emiten cerca de la superficie alcanzarán a llegar al detector y se considerarán como electrones secundarios. Esta señal, en consecuencia lleva información principalmente del relieve o topografía de la muestra.

La técnica de espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) se aplica en: 1) El estudio de la composición química o elemental de un material. 2) En el análisis de la distribución de la concentración de elementos químicos en una muestra heterogénea, ya sea en un punto, a lo largo de una línea (line-scan) o en un área específica (mapeo elemental).

Esta señal se genera de un volumen mucho mayor que el de los electrones secundarios o retrodispersados, por lo que tiene una resolución espacial pobre. La señal característica de rayos X se produce después de que un electrón es eyectado de su orbital cercano al núcleo. Cuando el electrón es expulsado de su orbital, el átomo se vuelve inestable y para regresar a su estado basal, otro electrón del orbital siguiente (de nivel más alto) salta para llenar la vacancia. Sin embargo, la energía de estos orbitales es diferente, y al llenarse el hueco, la diferencia de energía entre los orbitales se libera como radiación característica de rayos X (Fig. 2.7). La diferencia de energía que se libera será mayor cuando la transición se da entre los orbitales L y K (rayos X $K\alpha$) o M y K (rayos X $K\beta$), que cuando se da entre los orbitales M y L (rayos X $L\alpha$) ó M y N (rayos X $M\alpha$). Debido a esto, los picos de las líneas K tienen generalmente una mayor intensidad en el espectro.

El funcionamiento de este espectrómetro se explica a continuación: la muestra, al ser excitada por un haz de electrones acelerados, emite un fotón de rayos X (Fig. 2.7), el cual, al entrar al detector de Si-Li, se transforma en un pulso de carga, que después es convertido en un pulso de voltaje (por el PAMP y el PP) y luego en una señal digital (por el convertidor AD), que produce una cuenta adicionada a un canal específico en un analizador multicanal (MCA, por sus siglas en inglés *multi-channel analyzer*). Después de un tiempo, las cuentas correspondientes a los elementos químicos en la muestra se acumulan en un canal diferente, dependiendo de la energía del rayo X que las produjo, y forman un histograma o espectro de rayos X, el cual, se observa en el monitor de la computadora. [55]

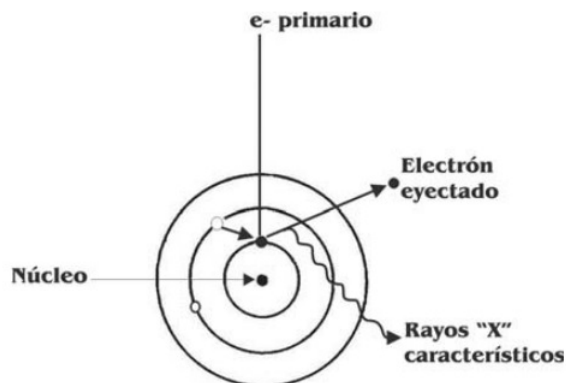


Figura 2.7: Representación de la emisión de rayos X característicos. El electrón en el haz primario eyecta un electrón (secundario) en uno de los orbitales del átomo, lo cual, deja inestable al átomo. Para regresar a su estado basal, otro electrón de distinta órbita llena el hueco; la diferencia de energía debido a la transición del electrón se libera como rayos X característicos. [55]

Las imágenes SEM de las muestras se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-7800F acoplado a un espectrofotómetro de energía dispersa modelo X-Max de la marca Oxford Instruments, para realizar las mediciones de espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Para los análisis SEM y EDS, las muestras se dispersaron sobre obleas de silicio.

2.2.4. Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*) es una técnica esencial y de las más utilizadas para caracterización de nanomateriales. Un TEM consta de tres sistemas esenciales: (1) un cañón de electrones que produce el haz de electrones a partir de un filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano y el sistema condensador, que enfoca el haz sobre el objeto, (2) el sistema de producción de imágenes, compuesto por la lente objetivo, la platina móvil de la muestra, así como las lentes intermedias y proyectoras que enfocan los electrones que pasan a través de la muestra para formar la imagen, por último (3) el sistema de grabación de imágenes, que procesa las señales de los electrones que caen sobre una pantalla fluorescente colocada en la base de la columna del microscopio, para la formación de la imagen digital que podrá apreciarse en un monitor. [56] En la Figura 2.8 se muestran esquemáticamente los diferentes componentes de un TEM.

Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida se puede proyectar en una pantalla. Uno puede seleccionar un microcristal de la muestra y obtener el difractograma de ese microcristal embebido dentro de la muestra lo cual es una ventaja al estudiar muestras polifásicas ya que la difracción de neutrones y de Rayos X no permiten seleccionar la fase deseada, sino que siempre se obtiene la superposición de los difractogramas de todas las fases presentes en la muestra. Con un buen TEM, es posible obtener imágenes con resolución atómica permitiendo que el número adecuado de haces difractados contribuyan a la imagen.

El poder de resolución de un TEM depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo. Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Microcristales muy delgados son los ideales (espesor $< 500 \text{ \AA}$) y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización. Las imágenes se pueden comparar con las

generadas/calculadas a partir de una estructura modelo y de unas condiciones de focalización determinadas. La imagen viene dominada por la presencia de átomos pesados ya que el factor de dispersión de los electrones varía mucho con el número atómico. También es importante recordar que la imagen que se graba es la proyección de la estructura a lo largo de la dirección del haz lo que conlleva problemas a la hora de la interpretación de las imágenes. No hay una forma directa de reconstruir la estructura tridimensional de un material a partir de una proyección determinada a lo largo de un eje. Por esto, los métodos para obtener las estructuras de compuestos a partir de imágenes TEM se basan en la comparación entre las imágenes observadas y las calculadas mediante un modelo estructural, para unos tamaños/espesores de cristal y condiciones de focalización dadas. [56]

Las imágenes TEM y HR-TEM de las muestras, se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100F operando a un voltaje de aceleración de 200 keV.

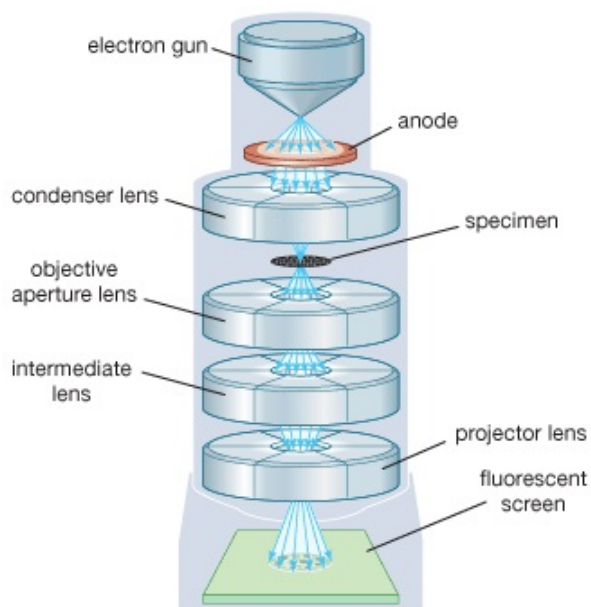


Figura 2.8: Estructura de un microscopio electrónico de transmisión. [57]

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1. Caracterización estructural de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por difracción de rayos X

En la Figura 3.1(a) se muestra el patrón XRD del Ti_3AlC_2 utilizado como precursor en la síntesis de los MXenos por medio del grabado con HF y el método MILD. Como se observa en el espectro, se revelaron picos bien definidos en los ángulos 9.59, 19.17, 34.01, 36.73, 38.74, 41.73, 48.39, 56.32 y 60.13 grados, correspondientes a (002), (004), (101), (103), (104), (105), (107), (109) y (110), planos del Ti_3AlC_2 según la ficha estándar (JCPDS No. 52-0875). La notable intensidad en el pico (104), indica una orientación preferencial de la muestra en esta dirección. En las Figuras 3.1(b-d) se presentan a los patrones de difracción de las muestras de MXenos obtenidas mediante diferentes procedimientos para modificar las terminaciones superficiales. En este caso se prepararon las muestras con terminaciones OH y O mediante grabado químico húmedo en ácido fluorhídrico y la muestra con terminaciones F se preparó por el método de delaminación de capas mínimamente intensivo MILD. Como bien sabemos, para obtener los MXenos es necesario la eliminación de los átomos de Al mediante un grabado químico, comúnmente utilizando el HF. De acuerdo con lo reportado, cuando la eliminación de los átomos de Al ocurre durante el grabado químico del Ti_3AlC_2 tras reaccionar con HF, se presenta la desaparición del pico característico posicionado alrededor de 39° correspondiente al plano (104). Esto se debe a que la estructura del Ti_3AlC_2 se compone por capas individuales de Ti_3C_2 separadas por átomos de Al, entonces cuando el grabado químico es exitoso las capas individuales de Ti_3C_2 pierden el enlace metálico con el Al ocasionando que los átomos de Ti estén expuestos y sean susceptibles a ligarse con iones fluoruro o grupos hidroxilo. [1] Este efecto se logra apreciar claramente para los patrones de difracción presentados en las Figuras 3.1(b, c) que corresponden a las muestras sintetizadas con terminaciones OH y O, respectivamente. Sin embargo, en el patrón de difracción de la Figura 3.1(d), se observa que algunos picos correspondientes al precursor Ti_3AlC_2 , particularmente el asociado al plano (104), permanecen con una intensidad considerable. Lo que significa que para la muestra con terminaciones F, la transformación de la fase MAX a MXeno mediante el proceso de grabado químico con formación de HF in situ usando LiF/HCl (método MILD), no se completó correctamente y que contiene trazas del precursor debido a que el proceso de grabado mediante la formación de HF in situ es débil en comparación al grabado químico con HF. [2]

Como se mencionó anteriormente, las Figuras 3.1(b-d) presentan los patrones de difracción de las muestras de MXeno con diferentes terminaciones superficiales. En estos espectros, podemos observar los picos asociados a los MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ respectivamente de acuerdo con las simulaciones de los espectros XRD de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ reportados por Hu et al. [58] Como se puede ver en los patrones de difracción de las Figuras 3.1(b-d), el pico correspondiente al plano cristalino (002) tiene un corrimiento en posición a menores ángulos de

Resultados y Discusión

3.1 Caracterización estructural de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por difracción de rayos X

Bragg en comparación con la posición observada en el patrón de difracción del precursor de $2\theta = 9.59^\circ$ a 7.26° , 9.09° , 9.70° para las terminaciones OH, O y F, respectivamente. El desplazamiento del pico asociado al plano (002) indica que la distancia entre capas aumentó debido a la inserción de las terminaciones superficiales. Es importante notar que el desplazamiento hacia un menor ángulo es mayor para la muestra con terminaciones OH y menor para la muestra con terminaciones F. Este resultado es congruente con las longitudes estimadas mediante cálculos DFT de los enlaces $\text{Ti}-\text{T}_x = \text{OH}$, O, F reportadas en la literatura por diferentes autores $d_{(\text{Ti}-\text{OH})} = 3.64 \text{ \AA}$ [59], $d_{(\text{Ti}-\text{O})} = 2.192 \text{ \AA}$ [60], $d_{(\text{Ti}-\text{F})} = 2.17 \text{ \AA}$ [14].

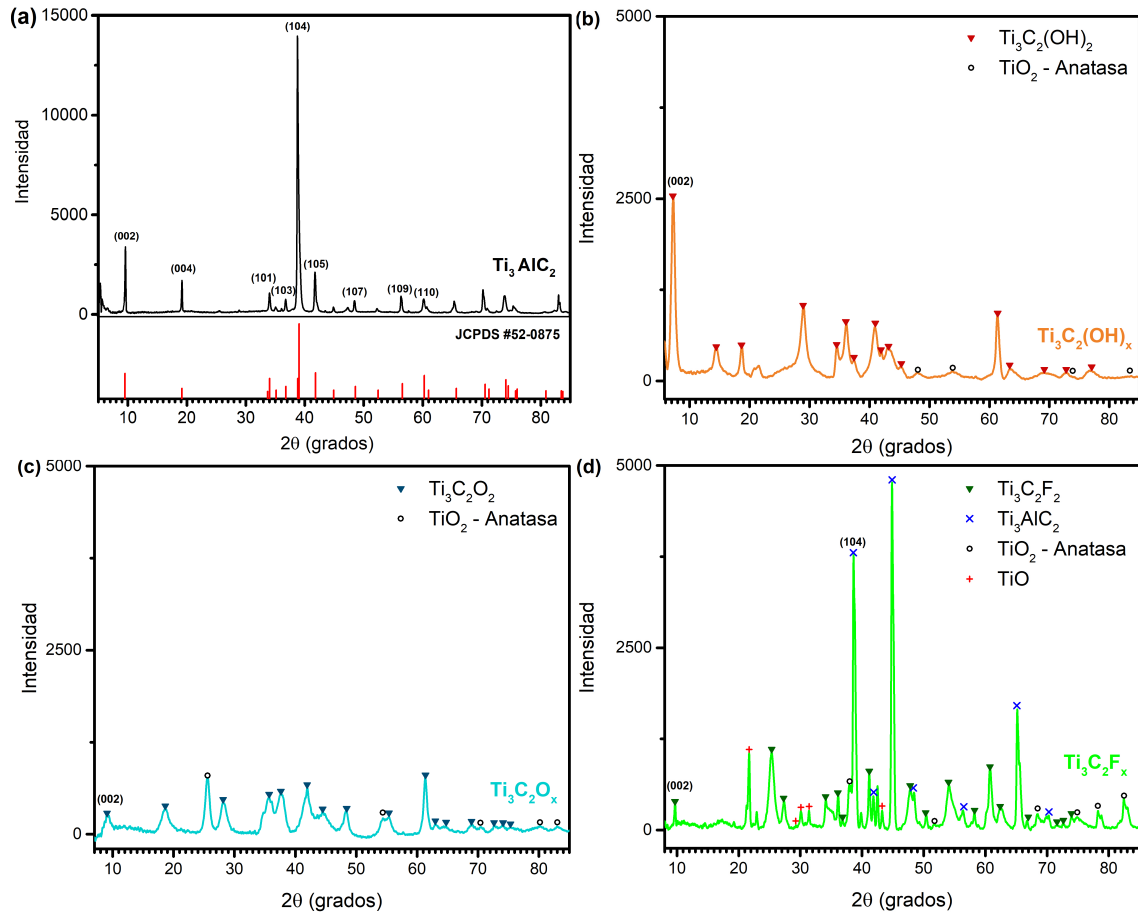


Figura 3.1: Patrones de difracción de rayos X indexados del precursor Ti_3AlC_2 (a) y de los MXenos con terminaciones superficiales específicas: $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ (b), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ (c) y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ (d).

De acuerdo con los reportes teóricos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT), los picos posicionados en $2\theta = 25^\circ$ y 28° son asociados a la presencia de MXenos fluorados ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$) e hidroxilados ($\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$), respectivamente. [61] En los patrones de difracción de las muestras con terminaciones OH y F que se presentan en las Figuras 3.1(b, d) se puede observar la presencia de estos picos posicionados en 25.34° y 28.96° . Por otro lado, podemos observar que el patrón de difracción de la muestra con terminaciones O (Fig. 3.1(c)) presenta de manera general picos anchos con intensidad más débil, lo que se atribuye a la introducción de grupos funcionales oxígeno sobre la superficie de los MXenos. [62] Adicionalmente, el ensanchamiento de los picos puede deberse a que las láminas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ son estructuras menos regulares y ligeramente apiladas, probablemente como consecuencia del tratamiento térmico usado para obtener esta muestra. [63] Es notable que

3.1 Caracterización estructural de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por difracción de rayos X

el pico correspondiente al plano (002) del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ está ligeramente desplazado a un ángulo mayor en comparación con $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$, lo que verifica que los grupos OH se transformaron en grupos O. [12]

Es muy importante tener en cuenta que normalmente los MXenos Ti_3C_2 sufren procesos de oxidación durante el grabado químico de la fase MAX, formando una pequeña cantidad de TiO_2 o TiO . Además, se ha demostrado experimentalmente que la reacción $\text{Ti}_3\text{C}_2 + 3\text{O}_2 = 3\text{TiO}_2 + 2\text{C}$ se ve favorecida en un ambiente rico en agua, y en menor medida a la presencia de oxígeno. [64] En los espectros de difracción de las Figuras 3.1(b-d) se puede observar la presencia de picos de baja intensidad correspondientes a óxidos de Titanio (TiO_2 o TiO), posiblemente formados durante el proceso de síntesis y secado. [65]

3.2. Caracterización estructural de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una de las herramientas más útiles para el análisis de materiales bidimensionales (2D). Este es un método rápido, no invasivo y sensible, que nos permite obtener información sobre la vibración y rotación de las estructuras moleculares, lo cual es útil para el estudio de la composición química y cristalinidad de las nanoestructuras. [66] De los estudios teóricos de las propiedades vibracionales del Ti_3C_2 , se sabe que este pertenece al grupo puntual D_{3d} , con principales modos de vibraciones (en símbolos de Mulliken) $4E_g + 2A_{1g} + 4E_u + 2A_{2u}$. De estas vibraciones, E_g y A_{1g} corresponden a modos activos en Raman (*Raman active modes*), mientras que E_u y A_{2u} son modos activos en infrarrojo (**IR active modes**). Se tienen entonces cuatro modos activos en Raman: una vibración (E_g) en el plano de los átomos de Ti y C, así como una vibración (A_{1g}) fuera del plano de los átomos de Ti y C. Otros dos corresponden a vibraciones en el plano y fuera del plano de los átomos de C. Cuando se añaden los grupos superficiales (-OH, -O, -F), aumenta el número de átomos en la celda unitaria; en consecuencia, el número de vibraciones aumenta. Sin embargo, es importante señalar que la celda unitaria con terminaciones superficiales se distorsiona y, por lo tanto, la asignación al grupo D_{3d} no es exacta. Diferentes terminaciones superficiales, especies intercaladas y adsorbidas pueden afectar a las vibraciones de la red. La distorsión de la celda unitaria y la distribución de los grupos superficiales provocan el desplazamiento y el ensanchamiento de los picos. [67]

En la Figura 3.2, se muestran los espectros Raman obtenidos a partir de las muestras de polvos de MXeno $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, -\text{OH}, -\text{O}$) preparadas en este trabajo, utilizando un láser He-Ne con longitud de onda 632.81 nm como fuente de excitación. En la comparación de los espectros deconvolucionados podemos observar las vibraciones correspondientes al $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ que consisten en picos E_g (en el plano) y A_{1g} (fuera del plano), tanto de átomos de Ti como de C, así como los asociados a las terminaciones superficiales (Tabla 3.1). A continuación, se describe detalladamente el análisis de los resultados.

Modos Raman		ω_1 E_g	ω_2 A_{1g}	ω_3 A_{1g}	ω_4 E_g	ω_5 E_g	ω_6 A_{1g}	ω_7 E_g
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$	Experimental	123.4	199.3	676.4	621.1	238.7	453.4	
	Teórico	128	190	694	612	231	465	
$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$	Experimental	—	213.1	693.5	607.5	272.8	515.4	381.1
	Teórico	138	218	684	622	278	514	437
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$	Experimental	—	216.6	736.5	532.9	342.9	582.3	
	Teórico	107	208	730	523	347	586	

Tabla 3.1: Tabla comparativa entre los modos Raman teóricos y los valores experimentales obtenidos. Los valores teóricos fueron tomados del trabajo reportado por Hu et al. [70]

En general notamos que los picos de los espectros medidos (Fig. 3.2) concuerdan bien con los espectros Raman reportados en la bibliografía, que muestran contribuciones bastante amplias y complejas, donde el ensanchamiento y la fusión de las bandas en los espectros es indicativo de la exfoliación y delaminación del MXeno. [68, 69] Inicialmente podemos apreciar que los polvos de los MXenos estudiados presentan vibraciones E_g con los picos posicionados alrededor de los 151 y 620 cm^{-1} , así como vibraciones A_{1g} alrededor de los 210 y 575 cm^{-1} . De acuerdo con lo reportado en la literatura los picos alrededor de dichos valores corresponden a los modos Raman característicos del Ti_3C_2 (Fig. 3.3). [70]

Las tres muestras estudiadas muestran vibraciones Raman típicas de los MXenos de pocas capas con presencia de diferentes terminaciones superficiales (grupos -O, -OH y -F). [67, 71] De acuerdo con lo mencionado por Hu et al. [58], las intensidades demuestran una diferencia en la

3.2 Caracterización estructural de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por espectroscopía Raman

concentración de las terminaciones superficiales sobre la estructura del Ti_3C_2 debido a la mayor o menor presencia del fonón asociado a las terminaciones. La comparación entre los espectros de la Figura 3.2 (unos respecto de los otros), nos permite apreciar diferencias entre las intensidades de los picos asociados a las distintas terminaciones superficiales, lo que puede indicarnos la mayor o menor presencia de éstas sobre cada una de las muestras de MXeno. En la Figura 3.2, el espectro correspondiente al $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$, el pico A_{1g} a 199.3 cm^{-1} y los picos E_g a $123.4, 238.7$ y 621.1 cm^{-1} que revelan vibraciones debidas a grupos superficiales $-\text{F}$ (en el MXeno con terminación F), se muestran más intensos. En el espectro de la muestra $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ (Fig. 3.2), se aprecia una mayor intensidad de los picos A_{1g} en $213.1, 693.5, 515.4 \text{ cm}^{-1}$, así como de los picos E_g en $607.5, 272.8$ y 381.1 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones debidas a los grupos $-\text{OH}$.

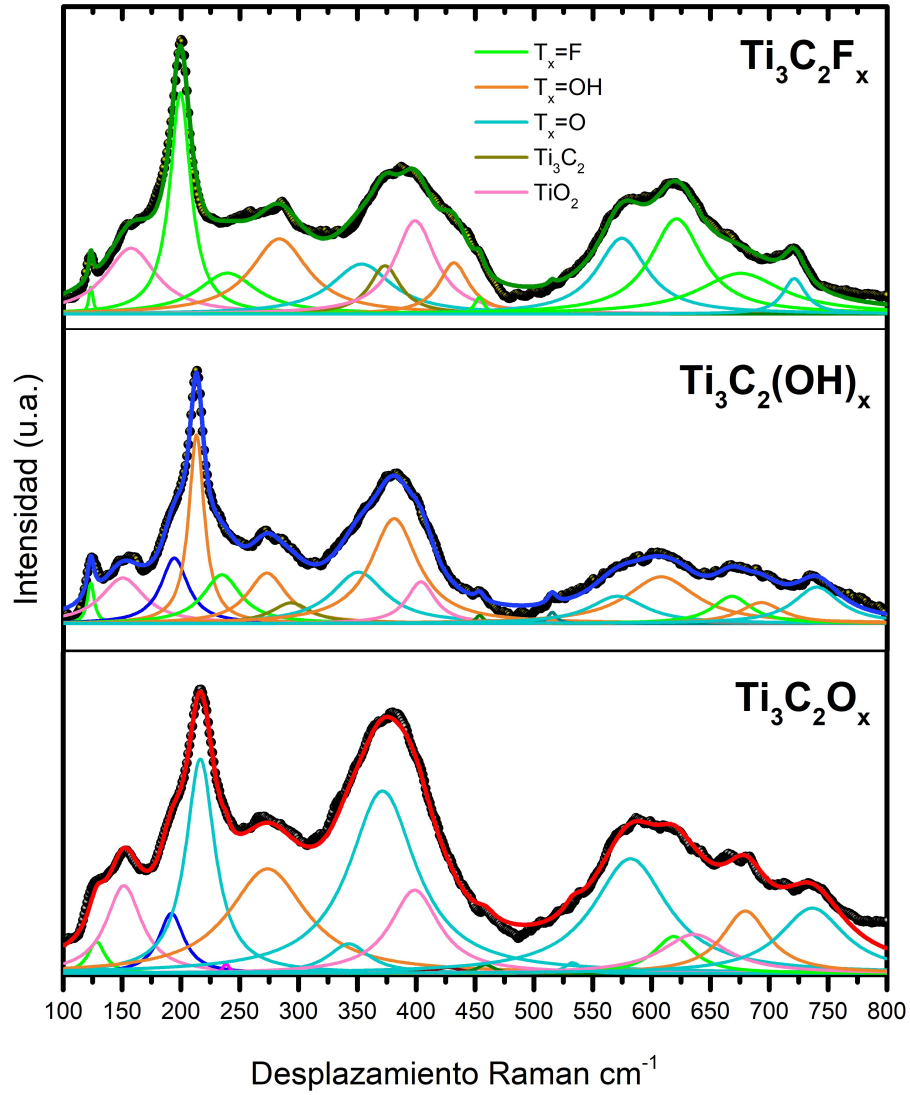


Figura 3.2: Comparación de los espectros Raman y sus correspondientes ajustes Lorentzianos, obtenidos a partir de muestras de polvos de MXeno $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ que presentan números de onda característicos correlacionados con las vibraciones del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, y su respectiva funcionalización superficial: $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$. [70]

3.2 Caracterización estructural de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por espectroscopía Raman

La notable diferencia entre la posición de este último pico respecto a su valor teórico se puede atribuir a la formación de grupos funcionales del tipo $-\text{O}(\text{OH})$. [21] En el caso de la muestra $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$, podemos percibir fácilmente una intensidad superior para los picos A_{1g} en 216.6 y 736.5 cm^{-1} así como para los picos E_g en 371.7 y 532.9 cm^{-1} relacionados a los grupos terminales $-\text{O}$. [22] Además, los espectros analizados muestran una banda alrededor de los 210 cm^{-1} , la cual es asociada a la vibración del Ti_3C_2 . No obstante, dicho pico se ve desplazado a mayores/menores números de onda, posicionándose en 199.3, 213.1 y 216.6 cm^{-1} para las muestras $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ respectivamente. Tal desplazamiento se puede atribuir a que las frecuencias vibracionales del MXeno con terminales F en su superficie son un poco más bajas que las de los MXenos con terminaciones superficiales de OH y O debido a la masa ligeramente mayor del F. [72]

Es importante mencionar que la diferencia de los valores experimentales con respecto a los teóricos puede deberse a la imperfección en la estructura real del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ y a su diferencia con respecto a los modelos simulados. [22] Los picos elevados alrededor de 149, 404 y 636 cm^{-1} pueden atribuirse a los modos Raman activos del TiO_2 fase anatasa, mostrando una mayor intensidad relativa en la muestra $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$, reafirmando lo observado en los patrones XRD de la misma. [73] El análisis muestra que la superficie de los MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ fue ligeramente oxidada. Esta afirmación se ve reforzada con los resultados analizados de XRD (pág 15). Las dispersiones observadas en los espectros Raman verifican que las superficies de las diferentes muestras de MXeno están terminadas mayoritariamente con los grupos $-\text{F}$, $(-\text{OH})$ y $-\text{O}$, para el $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ respectivamente.

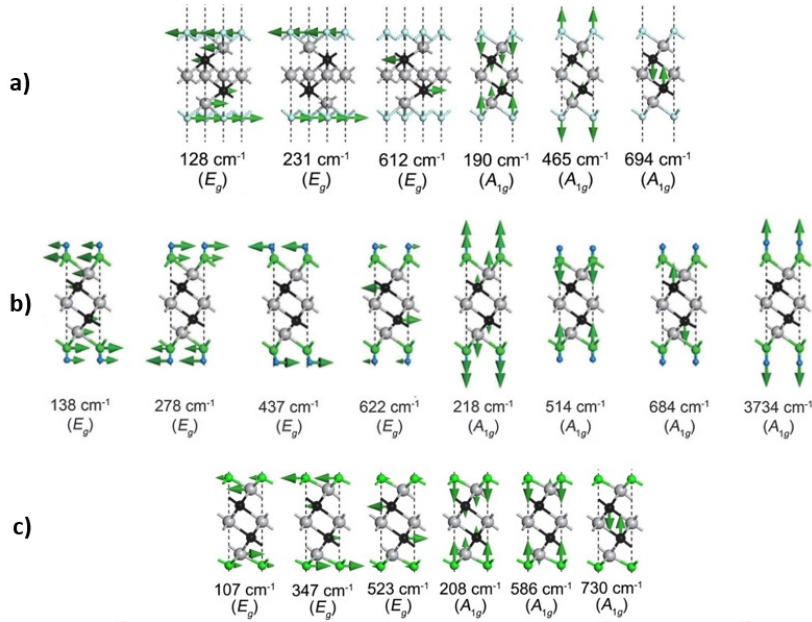


Figura 3.3: Modos de vibración Raman del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ a), $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ b) y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ c). [70]

3.3. Caracterización morfológica de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 3.4 presenta las imágenes típicas SEM de la fase MAX utilizada en este trabajo y las imágenes de los MXenos ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{T}_x = \text{OH}, \text{O}, \text{F}$) preparados desde el precursor. La imagen SEM de la fase MAX presentada en la Figura 3.4 a) muestra una estructura de morfología compacta y estratificada formada por capas apiladas de Ti_3AlC_2 que precisamente es lo que se espera observar de un carburo ternario estratificado a granel de acuerdo a Barsoum. [18] Las imágenes SEM de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{OH}, \text{O}, \text{F}$) presentadas en las Figuras 3.4 (b-d) fueron adquiridas enfocando ciertas estructuras de MXenos no delaminados, ya que debido al proceso de sonicación al que las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ fueron sometidas para favorecer el proceso de delaminación de capas, los MXenos adquirirían una morfología de hojuelas monocapa que difícilmente podrían apreciarse en SEM.

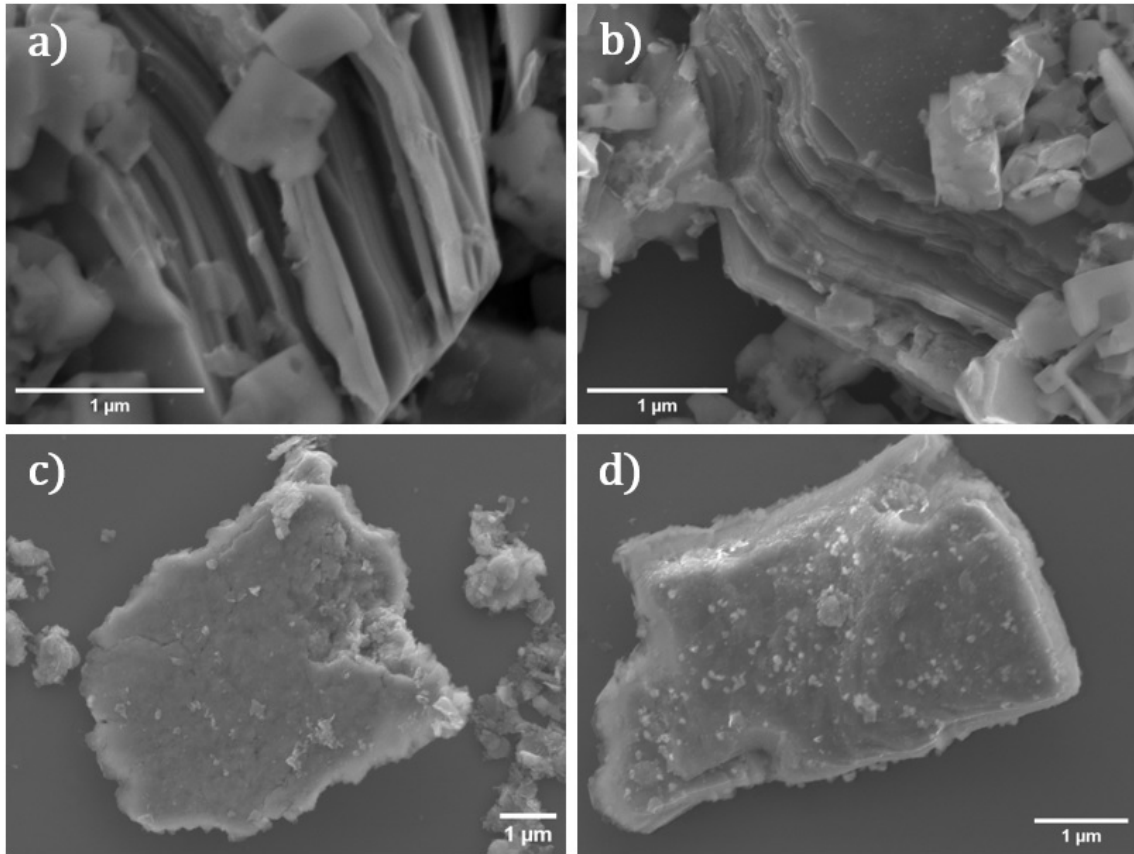


Figura 3.4: Imágenes SEM típicas de Ti_3AlC_2 a), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ b), $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ c) y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ d), obtenidas con un voltaje de aceleración de 5.0kV.

De las Figuras 3.4 (b-d), es posible notar que las imágenes SEM de los diferentes MXenos sintetizados tienen una estructura característica común, ya que en todas se percibe el apilamiento de capas y una morfología similar al precursor, indicando que las estructuras son MXenos no delaminados o son parte de la fase MAX sin grabar. En el caso de la muestra de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ (Fig. 3.4 b)) esto puede deberse a que el HF formado in situ a partir de LiF/HCl durante el proceso de grabado del Ti_3AlC_2 mediante el método de síntesis MILD es un grabador menos fuerte comparado

3.4 Caracterización de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por dispersión de energía de rayos X (EDS)

con el HF. Además, el apilamiento de las capas de MXeno observado en dicha estructura exhibe que la delaminación de capas impulsada por los iones Li^+ involucrados en la reacción química del proceso de grabado (por el método MILD) no fue efectiva en su totalidad. [2] Las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$, no presentaron muchas estructuras de capas apiladas debido a los largos tiempos de delaminación impulsada por sonicación. Sin embargo, algunas de las estructuras observadas con dichas cualidades (como se observa en las imágenes presentadas en las Figuras 3.4 (c-d)), exponen defectos estructurales como bordes irregulares, provocados por la alta concentración del HF utilizado durante la síntesis. [43]

3.4. Caracterización de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por dispersión de energía de rayos X (EDS)

Los valores promedio de la composición química en porcentaje atómico, de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ se reportan en la Tabla 3.2. Para la estimación de la composición elemental, se analizaron tres zonas diferentes de cada muestra. De la Tabla 3.2 se puede apreciar fácilmente que la muestra de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ contiene un mayor porcentaje atómico de F, mientras que las muestras $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ contienen un porcentaje atómico superior de O.

Muestra	At % Ti	At % C	At % F	At % O
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$	10.3 ± 3	11.1 ± 2	53.8 ± 3	24.7 ± 2
$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$	20.8 ± 3	23.0 ± 2	17.1 ± 4	39.0 ± 5
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$	27.4 ± 2	22.4 ± 2	6.3 ± 3	43.8 ± 3

Tabla 3.2: Porcentaje atómico de los elementos que constituyen a las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$)

En las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7 se ilustran los espectros típicos EDS de las muestras analizadas, donde se revelan emisiones correspondientes al Ti y C, así como de los átomos que componen a los distintos grupos superficiales (-F, -(OH), -O). Cabe mencionar que las emisiones observadas, correspondientes al Si son provenientes del sustrato en que se soportaron las muestras durante su análisis.

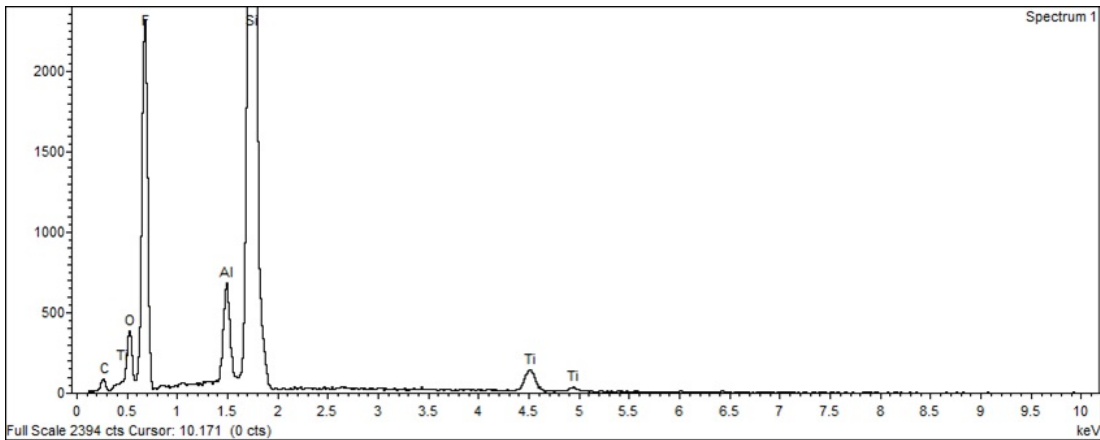


Figura 3.5: Espectro EDS típico de la muestra de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$.

3.5 Caracterización morfológica de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

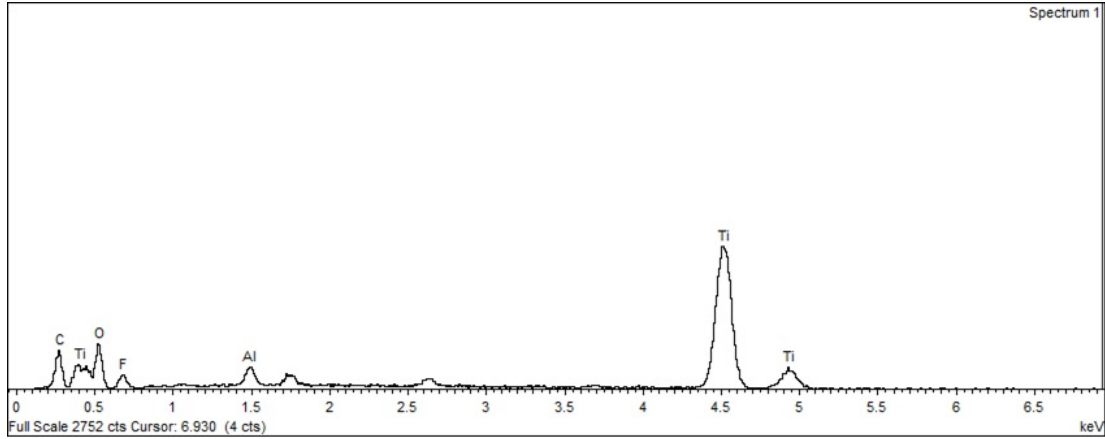


Figura 3.6: Espectro EDS típico de la muestra de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$.

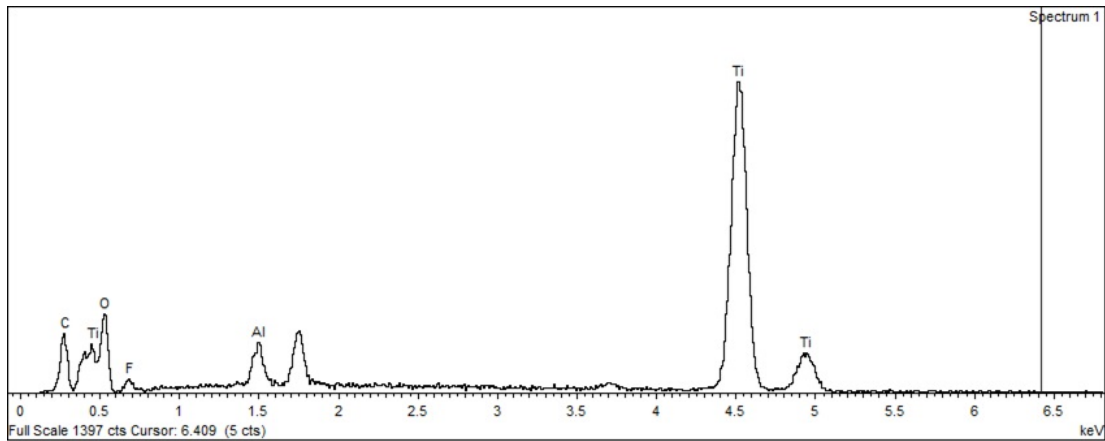


Figura 3.7: Espectro EDS típico de la muestra de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$.

3.5. Caracterización morfológica de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 3.8, se presentan imágenes TEM representativas de los MXenos $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ exfoliados. En la figura podemos observar la formación de hojuelas de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ que evidencian un correcto proceso de grabado en las muestras. Es importante mencionar que ambas muestras fueron preparadas mediante grabado químico húmedo de la fase MAX (Ti_3AlC_2) con HF. De igual forma, las hojuelas monocapa que se alcanzan a apreciar en dichas figuras, son un indicador de que la delaminación impulsada por sonicación a 37 kHz se realizó correctamente. Sin embargo, se aprecian hojuelas defectuosas con irregularidades en los bordes lo que concuerda con el ensanchamiento observado en los picos de los espectros de XRD de ambas muestras (Figuras 3.1 (b, c)). Se aprecian hojuelas de menor tamaño comparadas con el tamaño promedio de las reportadas por Yury Gogotsi et al, que van de los 2-20 μm , esto debido a la alta concentración del grabador (HF, 49wt %) así como al tiempo de sonicación al que estuvieron expuestas ambas muestras. Con la sonicación prolongada durante el proceso de exfoliación, las hojuelas se fragmentaron en segmentos más pequeños. [2] En la Figura 3.9 b), se alcanza a apreciar

Resultados y Discusión

3.5 Caracterización morfológica de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

la sobreposición de hojuelas de MXeno, posiblemente como consecuencia del proceso de calcinación para la obtención del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$.

La imagen HR-TEM de la Figura 3.9 a) nos permite apreciar la cristalinidad del $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ sintetizado. No obstante, se observa que el espaciamiento interplanar de la muestra no es homogéneo debido a los defectos (vacancias de Ti) formados como consecuencia del grabado y la eliminación de los átomos de Ti de la superficie del MXeno a causa de la alta concentración del HF de la solución grabadora. La distancia interplanar promedio, d , es de 0.266 nm, lo cual coincide con sus valores reportados en la literatura. [43] Así mismo el patrón de difracción de electrones obtenido por transformada de Fourier sobre una región de la hojuela de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ (Fig. 3.9 b)), confirma la estructura cristalina hexagonal característica del MXeno $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. [74]

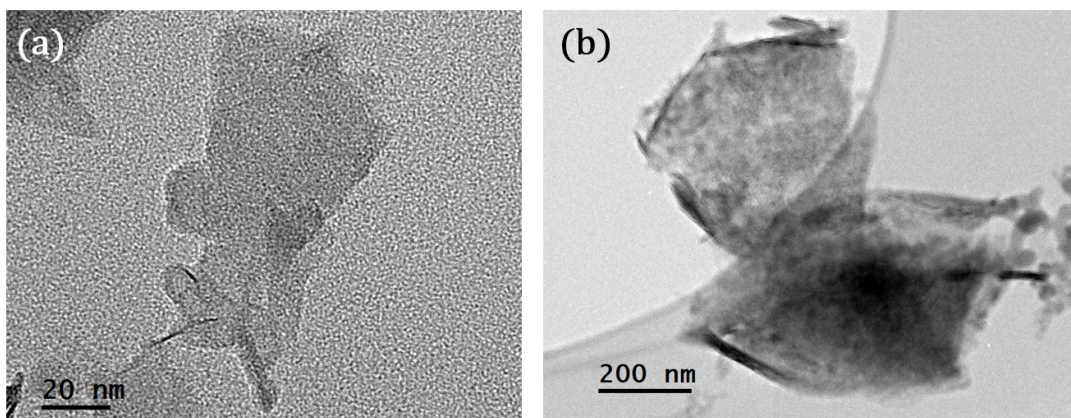


Figura 3.8: Imágenes TEM representativas de hojuelas de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$ (a) y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_x$ (b).

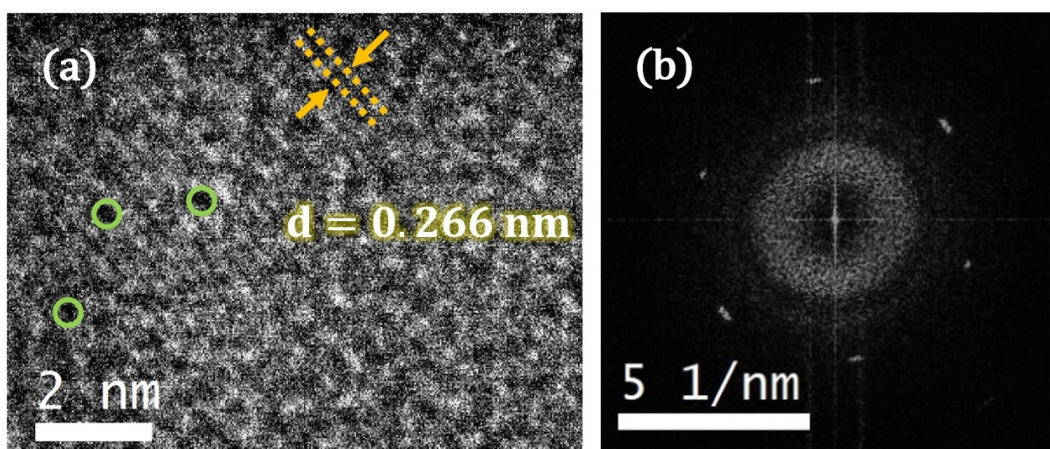


Figura 3.9: Imagen HR-TEM (a) y su patrón de difracción de electrones obtenido por transformada de Fourier (b) del área seleccionada en una hojuela de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x$, que confirma la estructura hexagonal cristalina de las nanohojas del MXeno. Los círculos en color verde son algunas vacancias de átomos de Ti (V_{Ti}) en la monocapa

Capítulo 4

Conclusiones

De las diferentes muestras preparadas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, (\text{OH}), \text{O}$) y de los resultados que arrojaron sus análisis, es posible afirmar que la predominancia de las diferentes terminaciones superficiales de MXenos se puede manipular mediante los protocolos de grabado y un posterior proceso de funcionalización. Sin embargo, sigue faltando un control completo que nos permita resultados óptimos, especialmente para obtener laminas monoatómicas de los MXenos con menos defectos atómicos. La concentración de los grupos funcionales en la superficie de las láminas de MXenos depende tanto del proceso de preparación como de las interacciones con la atmósfera ambiental.

El frente de investigación actual es necesario para continuar con el desarrollo hacia el control completo sobre las terminaciones superficiales, así como para realizar estudios rigurosos que nos permitan obtener datos específicos que sirvan como herramienta para realizar análisis más detallados. Esto nos permitiría adaptar óptimamente estas nuevas estructuras para aplicaciones específicas de acuerdo a la terminación por especies.

Bibliografía

- [1] Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2011). Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials*, 23(37), 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
- [2] Alhabeab, M., Maleski, K., Anasori, B., Lelyukh, P., Clark, L., Sin, S., & Gogotsi, Y. (2017). Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene). *Chemistry of Materials*, 29(18), 7633–7644. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02847>
- [3] Anasori, B., Xie, Y., Beidaghi, M., Lu, J., Hosler, B. C., Hultman, L., Kent, P. R. C., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2015). Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes). *ACS Nano*, 9(10), 9507–9516. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b03591>
- [4] Wei, Y., Zhang, P., Soomro, R. A., Zhu, Q., & Xu, B. (2021). Advances in the Synthesis of 2D MXenes. *Advanced Materials*, 33(39). <https://doi.org/10.1002/adma.202103148>
- [5] Rahman, U. U., Humayun, M., Ghani, U., Usman, M., Ullah, H., Khan, A., El-Metwaly, N. M., & Khan, A. (2022). MXenes as Emerging Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Molecules*, 27(15), 4909. <https://doi.org/10.3390/molecules27154909>
- [6] Venkateshalu, S., & Grace, A. N. (2020). MXenes—A new class of 2D layered materials: Synthesis, properties, applications as supercapacitor electrode and beyond. *Applied Materials Today*, 18, 100509. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100509>
- [7] Pang, J., Mendes, R. G., Bachmatiuk, A., Zhao, L., Ta, H. Q., Gemming, T., Liu, H., Liu, Z., & Rummeli, M. H. (2019). Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems. *Chemical Society Reviews*, 48(1), 72–133. <https://doi.org/10.1039/C8CS00324F>
- [8] Sun, S., Liao, C., Hafez, A. M., Zhu, H., & Wu, S. (2018). Two-dimensional MXenes for energy storage. *Chemical Engineering Journal*, 338, 27–45. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.155>
- [9] Zhang, S., Zhuo, H., Li, S., Bao, Z., Deng, S., Zhuang, G., Zhong, X., Wei, Z., Yao, Z., & Wang, J. (2021). Effects of surface functionalization of mxene-based nanocatalysts on hydrogen evolution reaction performance. *Catalysis Today*, 368, 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.002>
- [10] Xiong, K., Wang, P., Yang, G., Liu, Z., Zhang, H., Jin, S., & Xu, X. (2017). Functional Group Effects on the Photoelectronic Properties of MXene (Sc_2CT_2 , $T = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$) and Their Possible Photocatalytic Activities. *Scientific Reports*, 7(1), 15095. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15233-8>
- [11] Yue, Y., Li, N., Ha, Y., Crafton, M. J., McCloskey, B. D., Yang, W., & Tong, W. (2021). Tailoring the Redox Reactions for High-Capacity Cycling of Cation-Disordered Rocksalt Cathodes. *Advanced Functional Materials*, 31(14). <https://doi.org/10.1002/adfm.202008696>

- [12] Jiang, Y., Sun, T., Xie, X., Jiang, W., Li, J., Tian, B., & Su, C. (2019). Oxygen-Functionalized Ultrathin $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ChemSusChem*, 12(7), 1368–1373. <https://doi.org/10.1002/cssc.201803032>
- [13] Mo, B., Li, S., Wen, H., Zhang, H., Zhang, H., Wu, J., Li, B., & Hou, H. (2022). Functional Group Regulated $\text{Ni}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, -\text{OH}$) Holding Bimolecular Activation Tunnel for Enhanced Ammonia Borane Hydrolysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(14), 16320–16329. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c02594>
- [14] Xie, Y., & Kent, P. R. C. (2013). Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $\text{Ti}_{n+1}\text{X}_n$ $\text{X} = \text{C}, \text{N}$ monolayers. *Physical Review B*, 87(23), 235441. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.235441>
- [15] Römer, F. M., Wiedwald, U., Strusch, T., Halim, J., Mayerberger, E., Barsoum, M. W., & Farle, M. (2017). Controlling the conductivity of Ti_3C_2 MXenes by inductively coupled oxygen and hydrogen plasma treatment and humidity. *RSC Advances*, 7(22), 13097–13103. <https://doi.org/10.1039/C6RA27505B>
- [16] Hart, J. L., Hantanasirisakul, K., Lang, A. C., Anasori, B., Pinto, D., Pivak, Y., van Ommen, J. T., May, S. J., Gogotsi, Y., & Taheri, M. L. (2019). Control of MXenes' electronic properties through termination and intercalation. *Nature Communications*, 10(1), 522. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-08169-8>
- [17] Louis Toth. (1971). *Transition Metal Carbides and Nitrides* (1st ed.). Academic Press, New York–London (1971).
- [18] Barsoum, M. W. (2013). *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides*. Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527654581>
- [19] Naguib, M., Mashtalir, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2012). Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *ACS Nano*, 6(2), 1322–1331. <https://doi.org/10.1021/nn204153h>
- [20] Yoon, Y., Le, T. A., Tiwari, A. P., Kim, I., Barsoum, M. W., & Lee, H. (2018). Low temperature solution synthesis of reduced two dimensional Ti_3C_2 MXenes with paramagnetic behaviour. *Nanoscale*, 10(47), 22429–22438. <https://doi.org/10.1039/C8NR06854B>
- [21] Anasori, B., Lukatskaya, M. R., & Gogotsi, Y. (2017). 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, 2(2), 16098. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>
- [22] Ivanovskaya, M. I., Ovodok, E. A., Poznyak, S. K., Kotsikau, D. A., & Svito, I. A. (2022). Surface Structural Features of Two-Dimensional Layered Materials $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T} = \text{OH}, \text{O}, \text{F}$) Investigated by Infrared and Raman Spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy*, 89(4), 644–651. <https://doi.org/10.1007/s10812-022-01405-6>
- [23] Khazaei, M., Ranjbar, A., Arai, M., Sasaki, T., & Yunoki, S. (2017). Electronic properties and applications of MXenes: a theoretical review. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(10), 2488–2503. <https://doi.org/10.1039/C7TC00140A>
- [24] Khazaei, M., Arai, M., Sasaki, T., Chung, C., Venkataramanan, N. S., Estili, M., Sakka, Y., & Kawazoe, Y. (2013). Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides. *Advanced Functional Materials*, 23(17), 2185–2192. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202502>

- [25] Enyashin, A. N., & Ivanovskii, A. L. (2013). Two-dimensional titanium carbonitrides and their hydroxylated derivatives: Structural, electronic properties and stability of MXenes $\text{Ti}_3\text{C}_{2-x}\text{N}_x(\text{OH})_2$ from DFTB calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 207, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.09.010>
- [26] Hantanasirisakul, K., & Gogotsi, Y. (2018). Electronic and Optical Properties of 2D Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes). *Advanced Materials*, 30(52). <https://doi.org/10.1002/adma.201804779>
- [27] Shahzad, F., Alhabeb, M., Hatter, C. B., Anasori, B., Man Hong, S., Koo, C. M., & Gogotsi, Y. (2016). Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 353(6304), 1137–1140. <https://doi.org/10.1126/science.aag2421>
- [28] Lukatskaya, M. R., Mashtalir, O., Ren, C. E., Dall’Agnese, Y., Rozier, P., Taberna, P. L., Naguib, M., Simon, P., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2013). Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide. *Science*, 341(6153), 1502–1505. <https://doi.org/10.1126/science.1241488>
- [29] Dillon, A. D., Ghidui, M. J., Krick, A. L., Griggs, J., May, S. J., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W., & Fafarman, A. T. (2016). Highly Conductive Optical Quality Solution-Processed Films of 2D Titanium Carbide. *Advanced Functional Materials*, 26(23), 4162–4168. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600357>
- [30] Ling, Z., Ren, C. E., Zhao, M.-Q., Yang, J., Giammarco, J. M., Qiu, J., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2014). Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(47), 16676–16681. <https://doi.org/10.1073/pnas.1414215111>
- [31] Zhang, C. (John), Anasori, B., Seral-Ascaso, A., Park, S., McEvoy, N., Shmeliov, A., Duesberg, G. S., Coleman, J. N., Gogotsi, Y., & Nicolosi, V. (2017). Transparent, Flexible, and Conductive 2D Titanium Carbide (MXene) Films with High Volumetric Capacitance. *Advanced Materials*, 29(36). <https://doi.org/10.1002/adma.201702678>
- [32] Hope, M. A., Forse, A. C., Griffith, K. J., Lukatskaya, M. R., Ghidui, M., Gogotsi, Y., & Grey, C. P. (2016). NMR reveals the surface functionalisation of Ti_3C_2 MXene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(7), 5099–5102. <https://doi.org/10.1039/C6CP00330C>
- [33] Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M.-Q., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2014). Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. *Nature*, 516(7529), 78–81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>
- [34] Zhao, M.-Q., Torelli, M., Ren, C. E., Ghidui, M., Ling, Z., Anasori, B., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2016). 2D titanium carbide and transition metal oxides hybrid electrodes for Li-ion storage. *Nano Energy*, 30, 603–613. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.10.062>
- [35] Zhang, X., Zhao, X., Wu, D., Jing, Y., & Zhou, Z. (2015). High and anisotropic carrier mobility in experimentally possible Ti_2CO_2 (MXene) monolayers and nanoribbons. *Nanoscale*, 7(38), 16020–16025. <https://doi.org/10.1039/C5NR04717J>
- [36] Hu, T., Zhang, H., Wang, J., Li, Z., Hu, M., Tan, J., Hou, P., Li, F., & Wang, X. (2015). Anisotropic electronic conduction in stacked two-dimensional titanium carbide. *Scientific Reports*, 5(1), 16329. <https://doi.org/10.1038/srep16329>
- [37] Feng, A., Yu, Y., Wang, Y., Jiang, F., Yu, Y., Mi, L., & Song, L. (2017). Two-dimensional MXene Ti_3C_2 produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Materials & Design*, 114, 161–166. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.053>

- [38] Mashtalir, O., Naguib, M., Mochalin, V. N., Dall’Agnese, Y., Heon, M., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2013). Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides. *Nature Communications*, 4(1), 1716. <https://doi.org/10.1038/ncomms2664>
- [39] Lipatov, A., Alhabeb, M., Lukatskaya, M. R., Boson, A., Gogotsi, Y., & Sinitskii, A. (2016). Effect of Synthesis on Quality, Electronic Properties and Environmental Stability of Individual Monolayer Ti_3C_2 MXene Flakes. *Advanced Electronic Materials*, 2(12). <https://doi.org/10.1002/aelm.201600255>
- [40] Maleski, K., & Alhabeb, M. (2019). Top-Down MXene Synthesis (Selective Etching). En 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) (pp. 69–87). *Springer International Publishing*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-19026-2_5
- [41] Naguib, M., & Gogotsi, Y. (2015). Synthesis of Two-Dimensional Materials by Selective Extraction. *Accounts of Chemical Research*, 48(1), 128–135. <https://doi.org/10.1021/ar500346b>
- [42] Mashtalir, O., Naguib, M., Dyatkin, B., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2013). Kinetics of aluminum extraction from Ti_3AlC_2 in hydrofluoric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 139(1), 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.008>
- [43] Sang, X., Xie, Y., Lin, M.-W., Alhabeb, M., Van Aken, K. L., Gogotsi, Y., Kent, P. R. C., Xiao, K., & Unocic, R. R. (2016). Atomic Defects in Monolayer Titanium Carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) MXene. *ACS Nano*, 10(10), 9193–9200. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05240>
- [44] Wang, H.-W., Naguib, M., Page, K., Wesolowski, D. J., & Gogotsi, Y. (2016). Resolving the Structure of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes through Multilevel Structural Modeling of the Atomic Pair Distribution Function. *Chemistry of Materials*, 28(1), 349–359. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04250>
- [45] Ashton, M., Mathew, K., Hennig, R. G., & Sinnott, S. B. (2016). Predicted Surface Composition and Thermodynamic Stability of MXenes in Solution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(6), 3550–3556. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11887>
- [46] Persson, P. O. Å. (2019). MXene Surface Chemistry. En 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) (pp. 125–136). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-19026-2_8
- [47] Hu, T., Li, Z., Hu, M., Wang, J., Hu, Q., Li, Q., & Wang, X. (2017). Chemical Origin of Termination-Functionalized MXenes: $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ as a Case Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(35), 19254–19261. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05675>
- [48] Arthur Beiser. (2003). *Concepts of Modern Physics* (6a ed.). McGraw-Hill.
- [49] Holder, C. F., & Schaak, R. E. (2019). Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano*, 13(7), 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>
- [50] Smith, E., & Dent, G. (2019). *Modern Raman Spectroscopy*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119440598>
- [51] Mosca, S., Conti, C., Stone, N., & Matousek, P. (2021). Spatially offset Raman spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1), 21. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00019-0>
- [52] Gerhard Herzberg. (1950). *Spectra of Diatomic Molecules*.
- [53] nanoScience Instruments. (2023). *nanoscience.com*. What is Scanning Electron Microscopy?
- [54] Harvey, D. (s.f.). *Chemistry LibreTexts*. 21.3: Scanning Electron Microscopy

- [55] González Mancera, G., & Noguez Amaya, M. E. (2006). *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos*. UNAM.
- [56] Luo, Z. (2016). *A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy*. Momentum press engineering.
- [57] J. Ford, B. (2023, diciembre 1). *Britannica*. Transmission electron microscope.
- [58] Hu, M., Hu, T., Li, Z., Yang, Y., Cheng, R., Yang, J., Cui, C., & Wang, X. (2018). Surface Functional Groups and Interlayer Water Determine the Electrochemical Capacitance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. *ACS Nano*, 12(4), 3578–3586. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00676>
- [59] Xie, Y., Naguib, M., Mochalin, V. N., Barsoum, M. W., Gogotsi, Y., Yu, X., Nam, K.-W., Yang, X.-Q., Kolesnikov, A. I., & Kent, P. R. C. (2014). Role of Surface Structure on Li-Ion Energy Storage Capacity of Two-Dimensional Transition-Metal Carbides. *Journal of the American Chemical Society*, 136(17), 6385–6394. <https://doi.org/10.1021/ja501520b>
- [60] Tang, Q., Zhou, Z., & Shen, P. (2012). Are MXenes Promising Anode Materials for Li Ion Batteries? Computational Studies on Electronic Properties and Li Storage Capability of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}$) Monolayer. *Journal of the American Chemical Society*, 134(40), 16909–16916. <https://doi.org/10.1021/ja308463r>
- [61] Xie, X., Zhu, Y., Li, F., Zhou, X., & Xue, T. (2019). Preparation and characterization of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with SERS properties. *Science China Technological Sciences*, 62(7), 1202–1209. <https://doi.org/10.1007/s11431-018-9359-4>
- [62] Fan, G., Li, X., Xu, C., Jiang, W., Zhang, Y., Gao, D., Bi, J., & Wang, Y. (2018). Palladium Supported on Titanium Carbide: A Highly Efficient, Durable, and Recyclable Bifunctional Catalyst for the Transformation of 4-Chlorophenol and 4-Nitrophenol. *Nanomaterials*, 8(3), 141. <https://doi.org/10.3390/nano8030141>
- [63] Lorencova, L., Bertok, T., Dosekova, E., Holazova, A., Paprckova, D., Vikartovska, A., Sasinkova, V., Filip, J., Kasak, P., Jerigova, M., Velic, D., Mahmoud, K. A., & Tkac, J. (2017). Electrochemical performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene in aqueous media: towards ultrasensitive H_2O_2 sensing. *Electrochimica Acta*, 235, 471–479. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.073>
- [64] Chae, Y., Kim, S. J., Cho, S.-Y., Choi, J., Maleski, K., Lee, B.-J., Jung, H.-T., Gogotsi, Y., Lee, Y., & Ahn, C. W. (2019). An investigation into the factors governing the oxidation of two-dimensional Ti_3C_2 MXene. *Nanoscale*, 11(17), 8387–8393. <https://doi.org/10.1039/C9NR00084D>
- [65] Mahmood, Majid & Rasheed, Aamir & AymaMahmood, M., Rasheed, A., Ayman, I., Rasheed, T., Munir, S., Ajmal, S., Agboola, P. O., Warsi, M. F., & Shahid, M. (2021). Synthesis of Ultrathin MnO_2 Nanowire-Intercalated 2D-MXenes for High-Performance Hybrid Supercapacitors. *Energy & Fuels*, 35(4), 3469–3478. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03939>
- [66] Gogotsi, Y. (2023). *MXenes: From Discovery to Applications of Two-Dimensional Metal Carbides and Nitrides*. Jenny Stanford Publishing. <https://doi.org/10.1201/9781003306511>
- [67] Sarycheva, A., & Gogotsi, Y. (2020). Raman Spectroscopy Analysis of the Structure and Surface Chemistry of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. *Chemistry of Materials*, 32(8), 3480–3488. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00359>
- [68] Limbu, T. B., Chitara, B., Garcia Cervantes, M. Y., Zhou, Y., Huang, S., Tang, Y., & Yan, F. (2020). Unravelling the Thickness Dependence and Mechanism of Surface-Enhanced Raman Scattering on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene Nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(32), 17772–17782. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05143>

- [69] Emerenciano, A. A., do Nascimento, R. M., Barbosa, A. P. C., Ran, K., Meulenberg, W. A., & Gonzalez-Julian, J. (2022). Ti_3C_2 MXene Membranes for Gas Separation: Influence of Heat Treatment Conditions on D-Spacing and Surface Functionalization. *Membranes*, 12(10), 1025. <https://doi.org/10.3390/membranes12101025>
- [70] Hu, T., Wang, J., Zhang, H., Li, Z., Hu, M., & Wang, X. (2015). Vibrational properties of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ ($\text{T} = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$) monosheets by first-principles calculations: a comparative study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(15), 9997–10003. <https://doi.org/10.1039/C4CP05666C>
- [71] Benchakar, M., Loupias, L., Garnero, C., Bilyk, T., Morais, C., Canaff, C., Guignard, N., Morisset, S., Pazniak, H., Hurand, S., Chartier, P., Pacaud, J., Mauchamp, V., Barsoum, M. W., Habrioux, A., & Célrier, S. (2020). One MAX phase, different MXenes: A guideline to understand the crucial role of etching conditions on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ surface chemistry. *Applied Surface Science*, 530, 147209. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147209>
- [72] Berger, E., Lv, Z.-P., & Komsa, H.-P. (2023). Raman spectra of 2D titanium carbide MXene from machine-learning force field molecular dynamics. *Journal of Materials Chemistry C*, 11(4), 1311–1319. <https://doi.org/10.1039/D2TC04374B>
- [73] El-Deen, S. S., Hashem, A. M., Abdel Ghany, A. E., Indris, S., Ehrenberg, H., Mauger, A., & Julien, C. M. (2018). Anatase TiO_2 nanoparticles for lithium-ion batteries. *Ionics*, 24(10), 2925–2934. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2425-y>
- [74] Peng, M., Dong, M., Wei, W., Xu, H., Liu, C., & Shen, C. (2021). The introduction of amino termination on Ti_3C_2 MXene surface for its flexible film with excellent property. *Carbon*, 179, 400–407. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.04.049>