

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 831 607**

51 Int. Cl.:

C04B 35/56 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2013 PCT/US2013/072733**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14088995**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2013 E 13860163 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2020 EP 2928843**

54 Título: **Composiciones que comprenden nanocristales bidimensionales independientes**

30 Prioridad:

04.12.2012 US 201261733015 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.06.2021

73 Titular/es:

**DREXEL UNIVERSITY (100.0%)
3141 Chestnut Street
Philadelphia, PA 19104, US**

72 Inventor/es:

**BARSOUM, MICHEL, W.;
GOGOTSI, YURY;
ABDELMALAK, MICHAEL, NAGUIB y
MASHTALIR, OLHA**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 831 607 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones que comprenden nanocristales bidimensionales independientes

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] Se describen composiciones que comprenden sólidos cristalinos dos dimensionales de pie libre, y métodos de fabricación de los mismos.

10 ANTECEDENTES

[0002] Típicamente, cristales de dos dimensiones 2-D de pie libre, presentan propiedades que difieren de las de sus homólogos tridimensionales 3-D. Actualmente, sin embargo, hay relativamente pocos materiales que puedan describirse como sólidos estratificados 2-D, escalados atómicamente. Claramente, el material 2-D independiente más estudiado es el grafeno, pero otros materiales incluyen BN hexagonal, ciertos óxidos, hidróxidos y silicatos de metales de transición, incluidas arcillas, S_2N , MoS_2 y WS_2 también son conocidos. Actualmente, el número de materiales no óxidos que se han exfoliado se limita a dos grupos bastante pequeños, a saber estructuras unidas de van der Waals hexagonales (por ejemplo, grafeno y BN) y calcogenuros metálicos en capas (por ejemplo, MoS_2 , WS_2 , etc.).

[0003] A pesar de que el grafeno ha atraído más atención que todos los demás materiales 2-D juntos, su química simple y la unión débil de van der Waals entre capas en estructuras multicapa limitan su uso. Dadas las propiedades del grafeno para aplicaciones que van desde el refuerzo compuesto hasta la electrónica, existe interés en otros materiales nuevos que también pueden describirse como sólidos estratificados 2-D de escala atómica.

[0004] Come et al., "A Non-Aqueous Asymmetric Cell with a Ti 2 C-Based Two-Dimensional Negative Electrode", A1368 Journal of The Electrochemical Society, páginas 1368 - 1373, URL: <http://jes.ecsdl.org/content/159/8/A1368.full.pdf> analiza la inserción de iones de litio en una estructura 2-D de Ti_2C y una célula asimétrica de Ti_2C /carbón activado.

30 SUMARIO

[0005] La presente invención es un conjunto apilado según la reivindicación 1. Otras formas de realización de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

[0006] Se describen composiciones que comprenden conjuntos apilados y autónomos de sólidos cristalinos bidimensionales y métodos para preparar los mismos.

[0007] En particular, se describen las composiciones que comprenden al menos una capa que tiene superficies primera y segunda, comprendiendo cada capa:

una matriz sustancialmente bidimensional de células de cristal,

cada célula de cristal que tiene una fórmula empírica de $M_{n+1}X_n$, tal que cada X está posicionado dentro de una matriz octaédrica de M,

en donde M es al menos un metal del Grupo IIIB, IVB, VB o VIB;

en donde cada X es C y/o N (es decir, estequiométricamente $X = C_xN_y$, incluyendo donde $x + y = 1$); y

$n = 1, 2, \text{ o } 3$.

[0008] Las composiciones pueden estar compuestas de capas individuales o una pluralidad de las mismas.

[0009] Al menos una de las superficies pueden estar recubiertas de un recubrimiento que comprende alcóxido, carboxilato, halogenuro, hidróxido, óxido, sub-óxido, nitruro, sub-nitruro, sulfuro, tiol, o una combinación de los mismos.

[0010] También se proporcionan compuestos de polímero que comprenden un polímero orgánico y al menos una composición descrita en los párrafos anteriores.

[0011] También se proporciona al menos un apilado conjunto de al menos dos capas que tienen superficies primera y segunda, comprendiendo cada capa:

una matriz sustancialmente bidimensional de células de cristal,

teniendo cada célula de cristal la fórmula empírica de $M_{n+1}X_n$, de manera que cada X se coloca dentro de una matriz octaédrica de M;

en donde M es un metal del Grupo IIIB, IVB, VB o VIB;

cada X es C y/o N (es decir, estequiométricamente $X = C_xN_y$, incluyendo donde $x + y = 1$); y

5 $n = 1, 2 \text{ o } 3$;

en donde las capas se caracterizan por tener un área superficial promedio y una distancia entre capas.

10 **[0012]** Al menos una de las superficies de las capas dentro de un apilado de montaje puede haber unido a la misma alcóxico, carboxilato, halogenuro, hidróxido, óxido, sub-óxido, nitruro, sub-nitruro, sulfuro, tiol, o una combinación de los mismos.

15 **[0013]** Los conjuntos apilados descritos en los párrafos anteriores pueden ser capaces de, o tener átomos o iones, que están intercalados entre al menos algunas de las capas. Estas estructuras pueden ser parte de un dispositivo de almacenamiento de energía o una batería.

[0014] También se describen métodos de composiciones de preparación que comprende: eliminar sustancialmente todos los átomos A a partir de una composición de la fase MAX teniendo una fórmula empírica de $M_{n+1}AX_n$,

20 donde M es al menos un metal del Grupo IIIB, IVB, VB o VIB,

donde A es un elemento del grupo A;

25 cada X es C y/o N (es decir, estequiométricamente $X = C_xN_y$, incluyendo donde $x + y = 1$); y

$n = 1, 2 \text{ o } 3$,

proporcionando así una composición que comprende al menos una capa que tiene superficies primera y segunda, comprendiendo cada capa una matriz sustancialmente bidimensional de células cristalinas.

30 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0015] Las figuras siguientes se presentan como ejemplos ilustrativos, y no debe considerarse que limiten el alcance de la invención. Como se indicó anteriormente, la presente invención es un conjunto apilado según la reivindicación 1. Otras realizaciones de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes. Salvo que se indique lo contrario, las escalas de las cifras pueden exagerarse con fines ilustrativos.

40 **FIG. 1** ilustra estructuras cristalinas indicativas de las fases MAX en las que las capas de carburo o nitruro de metal de transición ($M_{n+1}X_n$) están intercaladas con capas de elemento del grupo A puro. **FIG. 1A** ilustra la configuración del M_2X marco dentro de la clase 211 de compuestos de fase MAX, en donde cada tercera capa es un grupo A. **FIG. 1B** ilustra la configuración de la estructura M_3X_2 dentro de la clase 312 de compuestos de fase MAX, en donde cada cuarta capa es un grupo A. **FIG. 1C** ilustra la configuración de la estructura M_4X_3 dentro de la clase 413 de compuestos de fase MAX, en donde cada quinta capa es un grupo A.

45 **FIG. 2** proporciona una representación tridimensional (**FIG. 2A**) y bidimensional (**FIG. 2B**) de la estructura cristalina de la clase 312 de compuestos.

50 **FIG. 3** ilustra una representación esquemática del proceso de exfoliación para Ti_3AlC_2 . **FIG. 3(a)** proporciona la estructura Ti_3AlC_2 . **FIG. 3(b)** ilustra esquemáticamente una estructura donde los átomos de Al han sido reemplazados por OH después de la reacción con HF. **FIG. 3(c)** ilustra una estructura resultante de la posterior rotura de los enlaces de hidrógeno y la separación de nano-láminas después de la sonicación en metanol.

55 **FIG. 4** proporciona la fecha analítica del Ti_3AlC_2 antes y después de la exfoliación. **FIG. 4(a)** proporciona un patrón XRD para Ti_3AlC_2 antes de cualquier tratamiento, patrones XRD simulados de $Ti_3C_2F_2$ y $Ti_3C_2(OH)_2$, patrones XRD medidos de Ti_3AlC_2 después del tratamiento con HF, y nanohojas exfoliadas producidas por sonicación. **FIG. 4(b)** muestra los espectros Raman de Ti_3AlC_2 antes y después del tratamiento con HF. **FIG. 4(c)** proporciona espectros XPS de Ti_3AlC_2 antes y después del tratamiento con HF. **FIG. 4(d)** proporciona una imagen SEM de una muestra después del tratamiento con HF. **FIG. 4(e)** muestra un disco de 25 mm procesado en frío de material grabado y exfoliado después del tratamiento con HF.

65 **FIG. 5** muestra micrografías de nanohojas de MXeno exfoliadas. **FIG. 5(a)** muestra micrografías TEM de nanoláminas 2-D exfoliadas de Ti-COF. **FIG. 5(b)** muestra micrografías TEM de nanoláminas 2-D exfoliadas; difracción de área seleccionada insertada, SAD, muestra el plano basal hexagonal. **FIG. 5(c)** muestra micrografías TEM de láminas de MXeno de capa única y doble. **FIG. 5(d)** muestra una imagen HRTEM que

muestra la separación de hojas individuales después de la sonicación. **FIG. 5(e)** muestra una imagen HRTEM de la bicapa $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x\text{F}$ y (alternativamente, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$). **FIG. 5(f)** muestra un modelo atómico de la estructura de capas mostrada en la **FIG. 5(e)**. **FIG. 5(g)** muestra una estructura de banda calculada de MXeno de una sola capa con terminación de superficie -OH y -F y sin terminación (Ti_3C_2), mostrando un cambio de metal a semiconductor como resultado de cambio en la química de la superficie.

FIG. 6 proporciona imágenes TEM y estructuras simuladas de MXeno multicapa. **FIG. 6(a)** proporciona micrografías TEM para capas apiladas de Ti-COF. Son similares al grafeno multicapa o al grafito exfoliado que se utiliza en el almacenamiento electroquímico. **FIG. 6(b)** proporciona micrografías TEM para las mismas capas apiladas. **6(a)** pero con un aumento mayor. **FIG. 6(c)** proporciona un modelo de la estructura intercalada por Li de Ti_3C_2 ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Li}_2$). **FIG. 6(d)** proporciona micrografías TEM para un rollo cónico de aproximadamente 20 nm de diámetro exterior. **FIG. 6(e)** proporciona una imagen TEM en sección transversal de un rollo con un radio interior de menos de 20 nm. **FIG. 6(f)** proporciona una representación esquemática de una voluta MXeno (terminada en OH).

FIG. 7 proporciona patrones de difracción de rayos X de $(\text{V}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})_3\text{AlC}_2$ antes y después de la exfoliación. De abajo hacia arriba, la **FIG. 7** proporciona un patrón XRD simulado para $(\text{V}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})_3\text{AlC}_2$ según lo determinado por el software CrystalMaker, y patrones XRD medidos para $(\text{V}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})_3\text{AlC}_2$ en polvo antes de cualquier tratamiento, $(\text{V}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})_3\text{AlC}_2$ después del tratamiento HF, $(\text{V}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})_3\text{AlC}_2$ después del tratamiento HF y prensado en frío (CP), y $(\text{V}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})_3\text{AlC}_2$ antes de cualquier tratamiento o prensado en frío. El pico a $2\theta = 7,3^\circ$ aparece solo después del tratamiento HF y prensado en frío. Por analogía con los resultados mostrados para Ti_3AlC_2 , este pico se atribuye a $(\text{V}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})_3\text{C}_2$. Vea el Ejemplo 5.

FIG. 8 muestra micrografías SEM y espectros XRD de Ti_2AlC químicamente exfoliado.

FIG. 9 muestra una micrografía SEM de electrones secundarios para TiNbAlC después del tratamiento con HF y patrones de XRD antes y después del tratamiento con HF a temperatura ambiente para TiNbAlC (50% HF 28 hrs) (el recuadro es la XRD para (V 0,5 Cr 0,5) AlC_2 ; 50% HF 65 horas y zoom prensado en frío en el pico (0002)).

FIG. 10 muestra micrografías SEM y espectros XRD de Ti_4AlC_3 químicamente exfoliado (50% HF 72 horas a TA).

FIG. 11 muestra micrografías SEM y espectros XRD de Ti_3AlCN químicamente exfoliado (30% HF 18 horas a TA).

FIG. 12 muestra micrografías SEM adicionales de Ti_3AlCN químicamente exfoliado (30% HF 18 horas a TA).

FIG. 13 muestra micrografías adicionales de SEM de Ti_3AlCN químicamente exfoliado (30% HF 18 horas a TA).

FIG. 14 muestra micrografías SEM y espectros XRD de $(\text{V}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})_3\text{AlC}_2$ químicamente exfoliado (50% HF 69 horas a TA).

FIG. 15 muestra micrografías de SEM adicionales de $(\text{V}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})_3\text{AlC}_2$ químicamente exfoliado (50% HF 69 horas a TA).

FIG. 16 muestra micrografías SEM de $(\text{V}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})_3\text{AlC}_2$ químicamente exfoliado (50% HF 69 horas a TA).

FIG. 17 muestra micrografías SEM y resultados analíticos EDX de Ti_3AlC_2 químicamente exfoliado (10% HF 2 horas a 65°C).

FIG. 18 (a/b) muestra micrografías TEM de Ti_3AlC_2 químicamente exfoliado (50% HF 22 horas a TA). **FIG. 18 (b)** es una ampliación de la micrografía inferior de la **FIG. 18 (a)**.

FIG. 19 muestra los espectros XRD para muestras de Ti_3AlC_2 químicamente exfoliado, generado en función de la temperatura en 50% en peso de HF durante 2 horas.

FIG. 20 muestra los espectros XRD para muestras de Ti_3AlC_2 químicamente exfoliado, generado en función del tiempo en 50% en peso de HF a temperatura ambiente.

FIG. 21 muestra la resistividad para varios Ti_3AlC_2 químicamente exfoliados, generados en función del tiempo, en HF al 50% a temperatura ambiente.

FIG. 22 muestra los espectros XRD para muestras de Ti_3AlC_2 químicamente exfoliado, generado en función del tamaño de partícula inicial del precursor de la fase MAX. Los materiales se mantuvieron durante 2 horas

en HF al 50% en peso a temperatura ambiente.

FIG. 23 muestra los espectros XRD que forman la base de una curva de calibración de Ti_3AlC_2 químicamente exfoliado, generado en función de la composición.

FIG. 24 muestra gráficos de TGA para dos muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_x(\text{F})_y$ (alternativamente, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$) preparadas en dos condiciones de secado diferentes.

FIG. 25 muestra parámetros experimentales ejemplares para ensayos para evaluar la exfoliación electroquímica de materiales de fase MAX; vea el Ejemplo 9.

FIG. 26 muestra una serie de espectros Raman para muestras obtenidas en las pruebas descritas en el Ejemplo 8. Las curvas (a) y (b) son los espectros del material exfoliado obtenido después del tratamiento electroquímico de polarización anódica de la fase de Ti_2SnC MAX en 12 M HCl. Las curvas (c) a (e) son los espectros iniciales de Ti_2SnC .

FIG. 27 (a) muestra los datos XRD del material exfoliado obtenido después del tratamiento electroquímico de polarización anódica de la fase de Ti_2SnC MAX en 12 M HCl. **FIG. 27 (b)** muestra los datos XRD del material Ti_2SnC inicial. **FIG. 27 (c)** muestra los datos XRD del material Ti_2SnC tratado en Ar como 1250°C. **FIG. 27 (d)** es un patrón XRD simulado para el sistema Ti_2SnC . Nota: los asteriscos y las casillas cruzadas marcan las posiciones de los picos característicos de Si_{pc} y TiC , respectivamente.

FIG. 28(a, b, c) muestran datos de SEM y EDX/EDS del material exfoliado obtenido después del tratamiento de polarización anódica electroquímica de la fase de Ti_2SnC MAX en HCl 12 M. Los círculos representan el área aproximada sometida al análisis EDX/EDS.

FIG. 45A-C muestra evidencia de intercalación MXeno. **FIG. 45A** muestra una representación esquemática de la síntesis e intercalación de MXeno. Para producir MXeno, la capa A1 se eliminó de la fase MAX correspondiente en una solución acuosa de HF dando como resultado capas de MXeno terminadas en OH. Luego se trató MXeno con un intercalante (aquí se muestra urea como ejemplo) produciendo el compuesto de intercalación MXeno. **FIG. 45B**, patrones XRD de MXeno: (i) recibido, antes de cualquier tratamiento, (ii) después del tratamiento con HM, y luego lavado con etanol, y (iii) después del tratamiento con HM en DMF, lavado con DMF, secado en diferentes condiciones: un difractograma de intervalo. **FIG. 45C** es una imagen expandida de la **FIG. 45B** pero con zoom en el pico (002) en un intervalo de 5-12° 2 θ . La intercalación se realizó a 80°C durante 24 h. El polvo de MXeno utilizado para la intercalación se secó a 100°C durante 22 h. Vea el **Ejemplo 14**.

FIG. 46 muestra patrones XRD de MXeno: (i) antes de cualquier tratamiento, (ii) después del tratamiento con HM en DMF a 80°C, (iii) después del tratamiento con HM a 80°C; y después del tratamiento con HM en DMF a 80°C (iv) y a la temperatura relevante (v). Patrones i-iii: el MXeno inicial se secó a 100°C durante 22 h antes de la intercalación. Patrones iv-v: se utilizó MXeno húmedo tal como se recibió como material inicial. Los polvos resultantes se lavaron con DMF después de la intercalación. Vea el **Ejemplo 14**.

FIG. 47A-B muestra los espectros XPS de MXeno intercalados con HM a 80°C durante 24 h (**FIG. 47A**) y con HM y DMF a 80°C durante 24 h (**FIG. 47B**). Ambos recuadros mostraron picos de N1 para las muestras correspondientes.

FIG. 48 muestra imágenes de análisis de microscopía electrónica, que incluyen imágenes SEM antes (**FIG. 48A**) y después (**FIG. 48B**) de la intercalación de MXeno con HM y DMF (24 h a 80°C), respectivamente; Imágenes TEM (**FIG. 48C**) y HRTEM (**FIG. 48D**) con el patrón SAED correspondiente como inserción de MXeno antes de la intercalación; Imagen TEM (**FIG. 48E**) y patrón SAED (**FIG. 48F**) de MXeno intercalado.

FIG. 49 muestra patrones de XRD de MXeno: (i) antes de cualquier tratamiento, (ii) después del tratamiento con DMSO tomado 30 min y 3 semanas después del secado en un desecador a TA, (iii) después del tratamiento con urea.

FIG. 50 muestra los patrones XRD de MXeno (i) basado en Ti_3CN antes y después del tratamiento con HM y MXeno (i) basado en TiNbC antes y después del tratamiento con HM.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES ILUSTRATIVAS

[0016] La presente invención que es un conjunto apilado según la reivindicación 1, puede entenderse más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada tomada en conexión con las figuras y ejemplos adjuntos, que forman una parte de esta descripción. Debe entenderse que esta invención no se limita a los productos, métodos, condiciones o parámetros específicos descritos y/o mostrados en este documento, y que la terminología utilizada en este documento tiene el propósito de describir realizaciones particulares a modo de ejemplo únicamente y no se pretende

ser una limitación de cualquier invención reivindicada. De manera similar, a menos que se indique específicamente lo contrario, cualquier descripción sobre un posible mecanismo o modo de acción o razón de mejora debe ser solo ilustrativa, y la invención en este documento no debe estar limitada por la exactitud o incorrección de cualquier mecanismo o modo sugerido de acción o motivo de mejora. A lo largo de este texto, se reconoce que las descripciones se refieren tanto a composiciones y a los artículos y dispositivos de la misma derivados, así como los métodos de fabricación y uso.

[0017] En la presente descripción las formas singulares "un", "una", "el" y "ella" incluyen la referencia plural, y la referencia a un valor numérico particular incluye al menos ese valor particular, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, una referencia a "un material" es una referencia a al menos uno de dichos materiales y sus equivalentes conocidos por los expertos en la técnica, y así sucesivamente.

[0018] Cuando los valores se expresan como aproximaciones mediante el uso del antecedente "aproximadamente", se entenderá que el valor particular forma otra realización. En general, el uso del término "aproximadamente" indica aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se buscan obtener por el tema divulgado y deben interpretarse en el contexto específico en donde se usa, en base a su función, y el experto en la materia podrá interpretarlo como tal. En algunos casos, el número de cifras significativas utilizadas para un valor particular puede ser un método no limitativo para determinar el alcance de la palabra "aproximadamente". En otros casos, las gradaciones utilizadas en una serie de valores se pueden utilizar para determinar el intervalo previsto disponible para el término "aproximadamente" para cada valor. Donde están presentes, todos los intervalos son inclusivos y combinables. Es decir, la referencia a los valores establecidos en intervalos incluye todos y cada uno de los valores dentro de ese intervalo.

[0019] Ha de apreciarse que ciertas características que, por claridad, se describen en el presente documento en el contexto de distintos modos de realización, también pueden proporcionarse en combinación en una única realización. A la inversa, diversas características que, por brevedad, se describen en el contexto de una única realización, también pueden proporcionarse por separado o en cualquier subcombinación. Finalmente, aunque una realización puede describirse como parte de una serie de etapas o parte de una composición o estructura más general, cada una de dichas etapas también puede considerarse una realización independiente en sí misma.

[0020] Diversas realizaciones descritas aquí proporcionan composiciones cristalinas que comprenden al menos una capa que tiene superficies primera y segunda, comprendiendo cada capa una matriz sustancialmente bidimensional de células de cristal; cada célula de cristal es una matriz ordenada de átomos que tiene una fórmula empírica de $M_{n+1}X_n$, de manera que cada X se coloca dentro de una matriz octaédrica de M; en donde M es al menos un metal del Grupo IIIB, IVB, VB o VIB; donde cada X es C o N (es decir, estequiométricamente $X = C_xN_y$, incluyendo donde $x + y = 1$); y $n = 1, 2$ o 3 . En algunas realizaciones, estas composiciones comprenden una pluralidad de capas. Otras realizaciones proporcionan conjuntos apilados de tales capas. En conjunto, tales composiciones se denominan en el presente documento "MXeno", "composiciones de MXeno" o "materiales de MXeno". Además, estos términos "MXeno", "composiciones de MXeno" o "materiales de MXeno" también se refieren a las composiciones derivadas de la exfoliación química de materiales de fase MAX, ya sea que estas composiciones estén presentes como conjuntos independientes bidimensionales o apilados (como se describe más adelante). **FIG. 1** proporciona una representación de las células cristalinas de varios marcos $M_{n+1}X_n$ (donde $n = 1, 2$ o 3), presentados sin embargo, en el contexto de los correspondientes materiales de fase MAX (ver también más abajo). En diversas realizaciones, cada X se coloca dentro de una matriz octaédrica de M.

[0021] Análogamente a otros materiales sólidos de capas atómicamente escaladas llamados de dos dimensiones, tales como grafeno o hexagonal BN, estas composiciones cristalinas MXeno pueden ser de libre pie o estar presentes en composiciones apiladas. Como se usa en este documento, el término "independiente" se refiere a capas individuales en las que las capas de cristal compuesto adyacentes no están unidas entre sí por enlaces covalentes o conectadas por enlaces reticulares de metal, sino que pueden unirse mediante enlaces de hidrógeno intermedios (o incluso más débiles), de modo que cada una de estas capas pueda manipularse físicamente. Véanse, por ejemplo, las **FIG. 2 y 3**. Sin embargo, este término no excluye la deposición de estas capas o capas apiladas sobre sustratos o dentro de composiciones poliméricas (ver también más adelante).

[0022] El término "composiciones cristalinas que comprenden al menos una capa que tiene superficies primera y segunda, comprendiendo cada capa una matriz sustancialmente bidimensional de células de cristal" se refiere al carácter único de estos materiales. Para fines de visualización, la matriz bidimensional de células de cristal puede verse como una matriz de células que se extiende en un plano x-y, con el eje z definiendo el grosor de la composición, sin ninguna restricción en cuanto a la orientación absoluta de ese plano o ejes. Se prefiere que la al menos una capa que tiene una primera y una segunda superficie contenga una única matriz bidimensional de células de cristal (es decir, la dimensión z está definida por la dimensión de aproximadamente una célula de cristal), de modo que las superficies planas de dicha matriz de células define la superficie de la capa, debe apreciarse que las composiciones reales pueden contener porciones que tienen más de un grosor de célula de cristal único.

[0023] Esto es, como se utiliza aquí, "una matriz sustancialmente bidimensional de células de cristal" se refiere a una matriz que preferiblemente incluye un matriz lateral (en la dimensión x-y) de cristales que tienen un espesor de una

sola célula (por ejemplo, correspondiente a las células M_2X , M_3X_2 o M_4X_3 como se muestra en la **Figura 1**), de manera que las superficies superior e inferior de la matriz estén disponibles para modificación química.

[0024] También debe apreciarse que, análogamente a composiciones BN de grafeno o hexagonales, esta descripción de un matriz planar o de dos dimensiones no debe interpretarse para describir una estructura necesariamente plana; más bien, tales composiciones también pueden tomar la forma de un plano curvo u ondulado, una voluta o un cilindro o tubo (por ejemplo, análogo a la estructura de un nanotubo de carbono o BN).

[0025] En ciertas realizaciones, las composiciones pueden contener átomos C o N, o una mezcla de los mismos, pero en cualquier caso, estos átomos están colocados dentro de una matriz octaédrica o pseudo-octaédrica de átomos de M, que recuerda a la colocación del carbono o átomo de nitrógeno dentro de los materiales de la fase MAX. Si bien no está necesariamente vinculado a la precisión científica de esta afirmación, esta disposición parece proteger los átomos de C y/o N del ataque químico externo, mientras que al mismo tiempo, proporciona un grado de resistencia estructural a las capas bidimensionales.

[0026] Teniendo en cuenta las dificultades en la obtención de pruebas cristalográficas como a la cristalinidad de materiales que tienen tan pocas capas (por ejemplo, menos de aproximadamente 5 capas de células), debido a la reducción en el nivel o la falta de interferencia constructiva de tales pocas capas, estos materiales pueden estar caracterizados por medir el espesor de las capas individuales (medidos, por ejemplo, por Micrografía de Transmisión de Electrones o microscopía de fuerza atómica). Dependiendo de la fórmula empírica particular del material dado, el espesor de una capa de célula única dada será del orden de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,3 nm (preferiblemente aproximadamente 0,25 nm) para las composiciones M_2X , aproximadamente de 0,3 a aproximadamente 0,7 nm (preferiblemente aproximadamente 0,5 nm) para composiciones M_3X_2 , y aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,9 nm (preferiblemente aproximadamente 0,75 nm) para composiciones M_4X_3 . Como se describe más completamente a continuación, un método para preparar estas composiciones es hacer reaccionar un material precursor de la fase MAX para eliminar la fase A lábil y exfoliar la estructura resultante. En estos casos, se observa tan generalmente que la cristalinidad de la estructura MXeno resultante, que existía en la estructura de fase MAX original, es lo suficientemente robusta como para ser retenida durante el proceso de preparación, de modo que las mediciones de espesor por sí mismas pueden usarse para caracterizar los materiales, incluso en ausencia de análisis cristalográfico.

[0027] Estos materiales MXeno (incluso capas individuales o exfoliadas) también se pueden caracterizar mediante la medición de los espectros de difracción de rayos X (XRD) de capas apiladas (opcionalmente prensadas en frío) (véase, por ejemplo, el Ejemplo 2, **FIG. 4 (a)** y el Ejemplo 4, **FIG. 7 a** continuación). Es decir, tal apilamiento proporciona una muestra de espesor suficiente (número de capas) para permitir una interferencia constructiva suficiente para proporcionar un patrón XRD medible que se obtenga. Una característica distintiva de los patrones XRD así generados es la presencia de picos a 2θ de aprox. $5-7^\circ$ (es decir, entre aproximadamente $4,5^\circ$ y aproximadamente $9,5^\circ$ cuando se usa radiación Cu K_α), correspondiente al espaciamiento d (espesor) de las capas individuales (incluidos los revestimientos superficiales de cada capa) y menores que los picos (002) de los correspondientes materiales de la fase MAX. Que este pico MXeno se produce a valores menores 2θ , reflejando mayores espaciamientos d de las capas, que el plano (002) correspondiente en un correspondiente material de la fase MAX es consistente con la mayor separación de las células de cristal de los dos materiales en la anterior con respecto a esta última (por ejemplo, con referencia a la **FIG. 3**, las capas individuales de Ti_3C_2 en la **FIG. 3 (b)** están más espaciadas que las capas correspondientes en la **FIG. 3 (a)**).

[0028] Como se describe en el presente documento, los términos "M" o "átomos M", "elementos M," o "metales M" se refiere a uno o más miembros de los Grupos IIIB, IVB, VB, o VIB o grupos (AKA) 3-6 de la tabla periódica, ya sea solos o en combinación, dichos miembros incluyen Sc, Y, Lu, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo y W. Los términos "M" o "átomos M", "elementos M" o "metales M" también pueden incluir Mn. En realizaciones preferidas, el metal de transición es uno o más de Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr y/o Mo. En otras realizaciones preferidas, el metal de transición es uno o más de Ti, Zr, V, Cr, Mo, Nb y/o Ta. En realizaciones incluso más preferidas, el metal de transición es Ti, Ta, Mo, Nb, V y/o Cr.

[0029] La fórmula empírica $M_{n+1}X_n$, en donde X es C, N, o una combinación de los mismos, y $n = 1, 2$, o 3 da lugar a un número de posible composición. Por ejemplo, y sin pretender limitarse a esta lista, las composiciones ejemplares cuando $n = 1$ incluyen aquellas en las que la fórmula empírica de la fase cristalina es Sc_2C , Sc_2N , Ti_2C , Ti_2N , Mo_2C , V_2C , V_2N , Cr_2C , Cr_2N , Zr_2C , Zr_2N , Nb_2C , Nb_2N , Hf_2C y Hf_2N . De manera similar, las composiciones ejemplares no limitantes cuando $n = 2$ incluye aquellos en los que la fórmula empírica de la fase cristalina es Ti_3C_2 , Ti_3N_2 , V_3C_2 , V_3N_2 , Ta_3C_2 y Ta_3N_2 y cuando $n = 3$ incluye aquellos en los que la fórmula empírica es Ti_4C_3 , Ti_4N_3 , V_4C_3 , V_4N_3 , Ta_4C_3 y Ta_4N_3 . Realizaciones independientes especialmente importantes incluyen aquellas en las que M comprende al menos un elemento del Grupo IVB, por ejemplo Ti, Zr o Hf y aquellos en los que M comprende al menos un elemento del Grupo V, por ejemplo V, Nb o Ta. Las realizaciones independientes más preferidas incluyen aquellas en las que M es Ti o Ta, especialmente estructuras en las que la fórmula empírica de la fase cristalina es Ti_2C , Ti_2N , Ti_3C_2 , Ti_3N_2 , Ti_4C_3 o Ti_4N_3 , o Ta_3C_2 , Ta_3N_2 , Ta_4C_3 o Ta_4N_3 , especialmente Ti_2C o Ta_4C_3 .

[0030] La gama de composiciones disponibles puede ser vista como que se extiende aún más si se considera que

cada posición de átomo M dentro de la matriz general $M_{n+1}X_n$ puede estar representado por más de un elemento. Es decir, uno o más tipos de átomos M pueden ocupar cada posición M dentro de las matrices respectivas. En ciertos ejemplos de ejemplo no limitativos, estos pueden ser $(M^A_xM^B_y)_2C$ o $(M^A_xM^B_y)_2N$, $(M^A_xM^B_y)_3C_2$ o $(M^A_xM^B_y)_3C_2$, o $(M^A_xM^B_y)_4C_3$ o $(M^A_xM^B_y)_4C_3$, donde M^A y M^B son miembros independientes del mismo grupo, y $x + y = 1$. Por ejemplo, en un solo elemento no limitativo ejemplar, tal composición puede ser $(V_{1/2}Cr_{1/2})_3C_2$. De la misma manera, uno o más tipos de átomos X pueden ocupar cada posición X dentro de las matrices, por ejemplo, soluciones sólidas de las fórmulas $M_{n+1}(C_xN_y)_n$, o $(M^A_xM^B_y)_{n+1}(C_xN_y)_n$.

[0031] En diversas realizaciones, la capa de la composición tiene superficies primera y segunda que son capaces de ser física o químicamente interrogadas o modificadas. Esta característica distingue estas composiciones de las matrices pulverizadas o de las denominadas composiciones de fase MAX. Si bien puede ser posible describir matrices pulverizadas o composiciones de fase MAX que contienen matrices bidimensionales de células de cristal, en cada caso estas están incrustadas dentro de verticalmente integradas y prácticamente unidas a otras capas dentro de las respectivas matrices (p. ej., en el caso de matrices de pulverización catódica, a otras capas adyacentes pulverizadas catódicamente o al sustrato; en el caso de composiciones de fase MAX, a matrices de elementos del grupo A intercalado), ya sea por enlaces covalentes, metálicos o reticulares, y a los que no se puede acceder por separado. Por el contrario, en varias realizaciones de las presentes composiciones, cada capa tiene dos superficies disponibles o accesibles intercalando cada conjunto sustancialmente bidimensional de células de cristal, a cada una de cuyas superficies se puede acceder para interrogación o modificación física o química.

[0032] Es importante señalar que, como se ha preparado, las superficies 2D MXeno son *no* M-terminadas (por ejemplo, Ti-terminadas), pero cubiertas principalmente por óxido, grupos OH, F o alguna combinación de los mismos. Por ejemplo, en el caso de un MXeno de composición nominal Ti_3C_2 (p. ej., derivadas de la fase MAX Ti_3AlC_2) de hecho probablemente esté mejor representado por una fórmula como $Ti_3C_2(OH)_xO_yF_z$. Sin embargo, dado que la composición exacta de la superficie puede no conocerse con certeza y puede variar de una muestra a otra, y en aras de la brevedad, en el presente documento, tales composiciones de MXeno de este tipo (por ejemplo, las derivadas de Ti_3AlC_2) pueden ser denominadas $Ti_3C_2(OH)_xO_yF_z$, Ti_3C_2 o $Ti_3C_2T_s$ (donde T_s se refiere a "terminaciones superficiales"), o más generalmente $M_{n+1}X_nT_s$, los últimos términos son útiles para reemplazar el término anterior más engorroso, de una manera similar al uso de un nombre general "óxido de grafeno" para el grafeno oxidado, que tiene una variedad de grupos que contienen oxígeno.

[0033] Habiendo dicho esto, la capacidad para funcionalizar las superficies de las capas para proporcionar enriquecimiento de un determinado grupo funcional proporciona una flexibilidad sintética considerable y estructural. Debido a la disposición de los átomos M dentro del marco $M_{n+1}X_n$, en donde cada X se coloca dentro de una matriz octaédrica de átomos M, la superficie "no funcionalizada" comprende en gran parte átomos M. Por ejemplo, en ausencia de imperfecciones, una matriz sustancialmente plana de células de cristal que tiene una fórmula empírica Ti_3C_2 proporcionará o presentará superficies externas que comprenden una matriz plana de átomos de Ti (ver, por ejemplo, la **Figura 3**). Al mismo tiempo, debido a la reactividad química del Ti (o cualquiera de los átomos de M), estas superficies estarán revestidas con uno o más restos orgánicos o inorgánicos, que generalmente comprenden heteroátomos o tienen grupos de unión de heteroátomos.

[0034] Por ejemplo, en ciertas realizaciones, al menos una de las superficies están recubiertas con un recubrimiento que comprende H, N, átomos de O, o S, por ejemplo, un hidruro, óxido, sub-óxido, nitruro, sub-nitruro, sulfuro o sub-sulfuro. En realizaciones preferidas, el revestimiento comprende un óxido hidratado o anhídrido, un subóxido o alguna combinación de los mismos. Como se usa en el presente documento, los términos "subóxido", "subnitruro" o "subsulfuro" tienen la intención de connotar una composición que contiene una cantidad que refleja un estado de oxidación subestequiométrico o mixto del metal M en la superficie de óxido, nitruro o sulfuro, respectivamente. Por ejemplo, se sabe que existen varias formas de titanía como TiO_x , donde x puede ser menor que 2. Por consiguiente, las superficies también pueden contener óxidos, nitruros o sulfuros en cantidades similares subestequiométricas o en estado de oxidación mixta.

[0035] En otras realizaciones, al menos una superficie está recubierta con un recubrimiento que tiene un resto colgante que está unido a la superficie por un N, O, o un átomo de S (por ejemplo, un enlace MN, MO, o MS, respectivamente). Entonces, tales revestimientos superficiales pueden comprender al menos un hidróxido, alcóxido, carboxilato, amina, amida o tiol. Estos colgantes pueden contener restos orgánicos, incluidos restos saturados, insaturados y/o aromáticos. Estos restos orgánicos pueden incluir opcionalmente heteroátomos, ser lineales o ramificados y/o pueden contener uno o más grupos funcionales, por ejemplo aminas y derivados de los mismos, ácidos (tio) carboxílicos y derivados de los mismos, grupos hidroxilo o éter y/o grupos tiol. Los restos y/o los grupos funcionales opcionalmente disponibles pueden existir en su estado neutro o ionizado.

[0036] En otras realizaciones, el recubrimiento de al menos una superficie comprende al menos un haluro, por ejemplo F, Cl, Br, o I, preferiblemente F. Tal como se usa en el presente documento, los términos "haluro" y, por ejemplo, "fluoruro" están destinados a reflejar la presencia de enlaces metahalógeno o metal-flúor, respectivamente, sin tener en cuenta la carga nominal específica del halógeno o flúor.

[0037] El experto en la materia será capaz de intercambiar los grupos colgantes por métodos conocidos en la técnica.

Sin la necesidad de una descripción exhaustiva de tales métodos, en un ejemplo no limitante, se puede preparar una superficie hidróxido o alcoxi proporcionando un exceso de hidróxido o alcóxido para desplazar el haluro de una superficie de haluro M inicialmente presentada o así como para hidratar o alcoxilar una superficie de óxido o subóxido metálico. De manera similar, una superficie de hidróxido M presentada originalmente puede convertirse en una superficie de óxido o subóxido mediante la aplicación de calor u otras condiciones de deshidratación. Las superficies de nitrógeno y azufre pueden interconvertirse de forma análoga mediante métodos conocidos en la técnica para realizar tales conversiones. De manera similar, los hidruros se pueden preparar exponiendo los precursores a condiciones reductoras, ya sea electrolíticamente o poniéndolos en contacto con agentes reductores tales como hidruros (por ejemplo, NaBH_4), gas hidrógeno o amoníaco.

[0038] En ciertas realizaciones, las composiciones pueden ser eléctricamente conductoras o semiconductoras.

[0039] En ciertas realizaciones, las composiciones comprenden al menos una capa individual que tiene superficies primera y segunda, comprendiendo cada capa una matriz sustancialmente de dos dimensiones de las células de cristal que tienen una fórmula empírica Ti_3C_2 , con al menos una superficie recubierta con un revestimiento que comprende un hidróxido, un óxido, un subóxido o una combinación de los mismos, y así opcionalmente representados como $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_s$. En otras realizaciones, el revestimiento comprende flúor o fluoruro.

[0040] En otras realizaciones, la composición cristalina comprende al menos una capa individual que tiene superficies primera y segunda, comprendiendo cada capa una disposición sustancialmente de dos dimensiones de las células de cristal que tienen una fórmula empírica Ta_4C_3 , con al menos una superficie recubierta con un revestimiento que comprende un hidróxido, un óxido, un subóxido o una combinación de los mismos, y así representado como $\text{Ta}_4\text{C}_3\text{T}_s$.

[0041] En aún otras realizaciones, la composición cristalina comprende al menos una capa individual que tiene superficies primera y segunda, comprendiendo cada capa una matriz sustancialmente de dos dimensiones de las células de cristal que tienen una fórmula empírica $(\text{Cr}_x\text{V}_y)_3\text{C}_2$ (incluyendo donde $x = y = \frac{1}{2}$) con al menos una superficie revestida con un revestimiento que comprende un hidróxido, un óxido, un subóxido o una combinación de los mismos.

[0042] Como se describió anteriormente, ciertas formas de realización adicionales proporcionan composiciones MXeno que exhiben comportamiento conductor o semi-conductor, así como los dispositivos electrónicos (por ejemplo, transistores, donde el uso de grafeno y MoS_2 se ha demostrado con éxito) que incorporan tales composiciones para aprovechar esta propiedad. Además, se muestra que las variaciones en la naturaleza del revestimiento de la superficie afectan ese comportamiento, como se muestra mediante los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) (métodos descritos en el Ejemplo 1, a continuación) (**FIG. 5 (g)**). Por ejemplo, la estructura de banda calculada de una sola capa de Ti_3C_2 se asemeja a un semi-metal típico con una densidad finita de estados al nivel de Fermi. De hecho, la resistividad del disco delgado que se muestra en la **FIG. 4 (e)** se estima en aproximadamente un orden de magnitud más alto que el mismo disco elaborado con polvos de Ti_2AlC sin reaccionar, lo que se traduce en una resistividad de aprox. $0,03 \text{ u}\Omega\text{m}$. Por el contrario, cuando se termina con grupos OH y F, la estructura de la banda tiene un carácter semiconductor con una clara separación entre las bandas de valencia y conducción en $0,05 \text{ eV}$ y $0,1 \text{ eV}$, respectivamente (**FIG. 5 (g)**), apoyando así la conclusión de que es posible ajustar la estructura electrónica de las capas MAX exfoliadas, o composiciones de MXeno, variando los grupos funcionales. Tales modificaciones adicionales de los propios grupos funcionales pueden proporcionar flexibilidad adicional a este respecto.

[0043] En ciertas realizaciones, las películas MXeno o papeles son lo suficientemente delgadas como para ser transparentes, mientras que se mantiene la conductividad superficial. Se han obtenido transparencias ópticas tan altas como el 90%, aunque en ciertas realizaciones, tales películas o papeles MXeno pueden exhibir transparencias ópticas (es decir, al menos una longitud de onda en un intervalo de aproximadamente 250 nm a aproximadamente 850 nm) en un intervalo de aproximadamente 0% a aproximadamente 95% o más, de aproximadamente 50% a aproximadamente 95%, de aproximadamente 70% a aproximadamente 95% o de aproximadamente 70% a aproximadamente 90%. Tales películas delgadas se pueden preparar deslaminando películas delgadas que crecen epitaxialmente, ya sea como se preparan o intercaladas con uno o más materiales como se describe en este documento.

[0044] Las realizaciones adicionales proporcionan para el uso o la incorporación de composiciones MXeno en otros materiales, o la incorporación de otros materiales dentro de ellos. Por ejemplo, varias realizaciones proporcionan compuestos poliméricos en los que se incorpora una composición de MXeno. Más particularmente, realizaciones adicionales proporcionan composiciones de compuestos poliméricos en las que las composiciones de MXeno comprenden cantidades en el intervalo de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 50% en peso, con respecto al peso combinado del polímero y la composición de MXeno. Otras realizaciones más prevén que la composición de MXeno está presente en un intervalo cuya cantidad inferior es aproximadamente 0,1, aproximadamente 1, aproximadamente 2, aproximadamente 5 o aproximadamente 10% en peso y la cantidad superior es aproximadamente 50% en peso, aproximadamente 40% en peso, aproximadamente 30% en peso, aproximadamente 20% en peso, aproximadamente 10% en peso o aproximadamente 5% en peso, con respecto al peso combinado del polímero y la composición de MXeno que comprende un polímero.

[0045] El compuesto de polímero puede estar compuesto por polímeros orgánicos, polímeros más específicamente

termoestables o termoplásticos o resinas de polímeros, elastómeros, o mezclas de los mismos. Varias realizaciones incluyen aquellas en las que el polímero o resina polimérica contiene un resto aromático o heteroaromático, por ejemplo, fenilo, bifenilo, piridinilo, bipyridinilo, naftilo, pirimidinilo, incluyendo derivados de amidas o ésteres de ácido tereftálico o ácido naftálico. Otras realizaciones prevén que el polímero o resina polimérica comprenda poliéster, poliamida, polietileno, polipropileno, naftalato de polietileno (PEN), tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), poliéter etercetona (PEEK), poliamida, poliariletercetona (PAEK), poliéteres PES, polietileniminina (PEI), poli (sulfuro de p-fenileno) (PPS), cloruro de polivinilo (PVC), polímero fluorado o perfluorado (como un politetrafluoroetileno (PTFE o TEFLON®), difluoruro de polivinilideno (PVDF), un fluoruro de polivinilo (PVF o TEDLAR®)) (TEFLON® y TEDLAR® son marcas comerciales registradas de E.I. DuPont de Nemours Company, de Wilmington, Delaware).

[0046] Se cree que la naturaleza plana de las capas MXeno puede ser adecuada para organizarse en aquellos polímeros anisotrópicos, por ejemplo que tienen restos planos, por ejemplo, restos aromáticos, especialmente cuando (pero no solo cuando) estos restos orgánicos planos están orientados direccionalmente para ser paralelos en una composición polimérica compuesta. Tales realizaciones incluyen la inclusión de composiciones de MXeno en polímeros de cristal líquido. Además, la capacidad para producir composiciones de MXeno que tienen colgantes tanto hidrófobos como hidrófilos proporciona compatibilidad con una amplia variedad de materiales poliméricos.

[0047] Las realizaciones adicionales que aquí se describen proporcionan compuestos de polímero, incluyendo aquellos en los que el polímero de material compuesto está en una forma que tiene una configuración plana - por ejemplo, una película, hoja, o cinta - que comprende una capa MXeno o composición de múltiples capas. Otras realizaciones más proporcionan tales compuestos poliméricos en los que las capas de cristales bidimensionales de los materiales MXeno están alineadas o sustancialmente alineadas con el plano de una película, hoja o cinta de compuesto polimérico, especialmente cuando los polímeros orgánicos están orientados en el plano de esa película, hoja o cinta.

[0048] Los grandes módulos elásticos predichos por simulación *ab initio*, y la posibilidad de variar sus químicas de superficie (más allá de los ejemplificados en este documento, que están terminados por grupos de hidroxilo y/o flúor) interpreten estas nanoláminas atractivas como cargas de material compuesto de polímero. Por ejemplo, el módulo elástico de una sola capa de $Ti_3C_2(OH)_2$ exfoliada, a lo largo del plano basal, se calcula en alrededor de 300 GPa, que se encuentra dentro del intervalo típico de los carburos de metales de transición y significativamente más alto que la mayoría de los óxidos y arcillas (véase, por ejemplo, PH Nadeau, Applied Clay Science 1987, 2, 83). Y aunque el valor de 300 GPa es más bajo que el del grafeno (por ejemplo, como se describe en S. Stankovich, et al., Nature 2006, 442, 282, la capacidad de hacer coincidir el carácter de los materiales en capas de MXeno con el del polímero. Se espera que la matriz, como se describe anteriormente, garantice una mejor unión y una mejor dispersión en las matrices poliméricas cuando estas capas de MXeno se utilicen como refuerzos en compuestos poliméricos. También es importante señalar aquí que las láminas de Ti_3C_2 funcionalizadas descritas en este documento eran mucho más estables que las láminas de grafeno bajo el haz de electrones de 200 kV en el TEM.

[0049] En consecuencia, aún otras realizaciones prevén que los polímeros compuestos llenos de composición MXeno, especialmente cuando estos compuestos poliméricos tienen una configuración plana, como la de película, hoja o cinta, especialmente una película, hoja o cinta orientada, exhiben una resistencia a la flexión (rigidez a la flexión) y/o rigidez que la de la película, hoja o cinta correspondiente del mismo polímero sin la Composición de MXeno. En algunas realizaciones, esta mayor resistencia a la flexión y/o rigidez es independientemente al menos un 5%, al menos un 10% o al menos un 25% más alta que la resistencia a la flexión o tenacidad que la exhibida por un material equivalente, pero sin relleno.

[0050] Hasta el momento, las composiciones se han descrito en términos de tener capas individuales que tienen superficies primera y segunda, comprendiendo cada capa una matriz sustancialmente bidimensional de células de cristal. Sin embargo, realizaciones adicionales proporcionan conjuntos apilados de al menos dos capas que tienen superficies primera y segunda, comprendiendo cada capa una matriz sustancialmente bidimensional de células de cristal, teniendo cada célula de cristal la fórmula empírica de $M_{n+1}X_n$, de modo que cada X se coloca dentro de una matriz octaédrica de M; en donde M es un metal del Grupo IIIB, IVB, VB o VIB o Mn; cada X es C o N; y $n = 1, 2$ o 3 ; y en donde las capas se caracterizan por tener un área superficial promedio y una distancia entre capas.

[0051] En diversas realizaciones de estos conjuntos apilados, cada capa puede retener las características como se ha descrito anteriormente, pero se mantiene en su lugar o se conecta en filo de tal manera que tiene el montaje de hasta aproximadamente 50 capas de capas de cristal. En varias realizaciones, este número de capas de cristal en estos conjuntos puede describirse por tener un intervalo que tiene un extremo inferior de 2, aproximadamente 5, aproximadamente 10, aproximadamente 15 o aproximadamente 20 y un intervalo superior de aproximadamente 50, aproximadamente 40, aproximadamente 30, aproximadamente 25, aproximadamente 20 y aproximadamente 10, con intervalos ejemplares de 2 a aproximadamente 50, 2 a aproximadamente 25, 2 a aproximadamente 20, aproximadamente 5 a aproximadamente 50, aproximadamente 5 a aproximadamente 25, aproximadamente 5 a aproximadamente 10, aproximadamente 10 a aproximadamente 50, aproximadamente 10 a aproximadamente 25, aproximadamente 20 a aproximadamente 20, aproximadamente 10 a aproximadamente 15, aproximadamente 15 a aproximadamente 20.

[0052] En diversas realizaciones, las capas compuestas caracterizadas por tener un área superficial media. Si bien los límites de estas áreas no están necesariamente limitados a ningún valor particular, en ciertas realizaciones preferidas, la superficie promedio o el área plana se define por un intervalo de áreas, con realizaciones individuales que tienen un valor de intervalo más bajo de aproximadamente 50 nm², aproximadamente 100 nm², aproximadamente 250 nm², aproximadamente 500 nm², o aproximadamente 1000 nm², y con un valor de intervalo superior de aproximadamente 10,000 nm², aproximadamente 5000 nm², aproximadamente 2500 nm², aproximadamente 1000 nm², aproximadamente 500 nm², aproximadamente 250 nm², o aproximadamente 100 nm², con intervalos ejemplares de aproximadamente 100 nm² a aproximadamente 2500 nm², de aproximadamente 250 nm² a aproximadamente 2500 nm², de aproximadamente 500 nm² a aproximadamente 1500 nm², de aproximadamente 500 nm² a aproximadamente 1000 nm², 50 nm² a aproximadamente 250 nm², o aproximadamente 750 nm² a aproximadamente 1000 nm².

[0053] En otras realizaciones preferidas, la media de la superficie o área plana está definida por una serie de áreas, con individuales realizaciones que tienen un valor de intervalo inferior de aproximadamente 5 μm², aproximadamente 10 μm², aproximadamente 25 μm², aproximadamente 50 μm², aproximadamente 100 μm², aproximadamente 250 μm², aproximadamente 500 μm², o aproximadamente 1000 μm² y con un valor de intervalo superior de aproximadamente 100.000 μm², 10.000 μm², aproximadamente 1000 μm², aproximadamente 500 μm², aproximadamente 250 μm², aproximadamente 100 μm², aproximadamente 50 μm², aproximadamente 25 μm², o aproximadamente 10 μm², con intervalos ejemplares de aproximadamente 10 μm² a aproximadamente 250 μm², de aproximadamente 25 μm² a aproximadamente 250 μm², de aproximadamente 50 μm² a aproximadamente 150 μm², de aproximadamente 50 μm² a aproximadamente 100 μm², 5 μm² a aproximadamente 25 μm², o aproximadamente 75 μm² a aproximadamente 125 μm².

[0054] Mientras que la superficie de estas capas de material compuesto puede ser de cualquier forma, es conveniente describir tales formas por tener una dimensión mayor y menor planar (o dimensiones de eje x y eje y, utilizando el plano x-y previsto como se describe anteriormente). Por ejemplo, si tiene forma de cuadrilátero o pseudo-cuadrilátero, la dimensión mayor y menor son las dimensiones de largo y ancho. En realizaciones preferidas, la relación de las longitudes de los ejes mayor y menor está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 (1:10) a aproximadamente 10 a aproximadamente 1 (10:1), aproximadamente 1 a aproximadamente 5 (1:5) a aproximadamente 5 a aproximadamente 1 (5:1), más preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 3 (1:3) a aproximadamente 3 a aproximadamente 1 (3:1), o aproximadamente 1 a aproximadamente 2 (1:2) a aproximadamente 2 a aproximadamente 1 (2:1).

[0055] Además, en diversas realizaciones, las distancias entre capas (es decir, las distancias entre las capas de cristal compuestas) en estos conjuntos apilados está en el intervalo de aproximadamente 0,2 nm a aproximadamente 1 nm, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,3 nm a aproximadamente 0,5 nm. Cuando se prepara mediante los métodos descritos a continuación (es decir, eliminando los elementos lábiles de la fase A de los materiales de la fase MAX, ver más abajo), estas distancias entre capas pueden ser consistentes con los radios atómicos de los elementos eliminados. Por ejemplo, el diámetro atómico de Al es de aproximadamente 0,25 nm y el de Sn de aproximadamente 0,3 nm.

[0056] Ciertas realizaciones descritas aquí proporcionan conjuntos apilados que son capaces de intercalar átomos y/o iones entre al menos algunas de las capas de capas de cristal de dos dimensiones. Tal intercalación espontánea de cationes de soluciones acuosas no se demostró teóricamente ni previamente. Por ejemplo, estos átomos y/o iones pueden ser átomos o iones de metal o metaloide, incluyendo metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición.

[0057] Otras formas de realización descritas aquí proporcionan conjuntos apilados que son capaces de ser intercalados o en realidad están intercalados por pequeñas moléculas o sales de los mismos entre al menos algunas de las capas de cristal de dos dimensiones. A este respecto, el término "moléculas pequeñas" describe moléculas que comprenden C, H, N, O o S y que tienen pesos moleculares inferiores a aproximadamente 250 daltons. Estas moléculas o sales son preferiblemente, pero no necesariamente, polares. Estas moléculas o sales son preferiblemente, pero no necesariamente, apróticas. En algunas realizaciones, los ensamblajes apilados pueden intercalarse o realmente están intercalados por moléculas o sales de los mismos, siendo dichas moléculas o sal aquellas que se sabe que se intercalan en caolinita entre al menos algunas de las capas de cristales bidimensionales. En este sentido, pueden describirse como "intercaladores caoliniticos". Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, parece que estos químicos intercalados son capaces de interactuar de manera estable con las funcionalidades superficiales de las capas individuales de los materiales MX-eno. Las moléculas pequeñas o los intercaladores caoliniticos ejemplares incluyen hidrazina, hidrazina monohidrato, DMSO, urea y N, N-dimetilformamida. También se ha demostrado que el hidróxido de amonio se intercala en estos conjuntos apilados. También se sabe que N-metilformamida (NMF) y 1-metilo-2-pirrolidona (NMP) se intercalan en matrices de caolinita.

[0058] El **Ejemplo 14** describe algunos métodos ejemplares, no limitantes de intercalar estos tipos de productos químicos en las matrices MX-eno. Se observa que para al menos algunos de estos productos químicos, la intercalación es reversible, es decir, pueden insertarse y eliminarse variando las condiciones de procesamiento, incluida la simple exposición al intercalante potencial y variaciones de temperatura, o ambos. También debería ser evidente que la introducción de un primer producto químico intercalado en una matriz de MX-eno, puede brindar la oportunidad de sustituirlo por un segundo producto químico o productos químicos, quizás moléculas orgánicas más grandes, ya sea

por co- o post-intercalación, proporcionando así una ruta a una clase más amplia de composiciones intercaladas, similar a los derivados intercalados de la caolinita. Por ejemplo, se sabe que los compuestos de intercalación de haluro de pirrolidinio y benzamida de caolinita están disponibles a partir de caolinita intercalada con DMSO, y pueden estar disponibles sustituciones similares para compuestos análogos que comprenden estos materiales MX-eno. Algunas realizaciones específicas descritas en el **Ejemplo 14** son parte de la presente invención.

[0059] Además de las composiciones de los materiales MXeno, diversas realizaciones permiten la preparación de tales materiales. Ciertas realizaciones proporcionan métodos para preparar composiciones que comprenden: (a) eliminar sustancialmente todos los átomos de A de una composición de fase MAX que tiene una fórmula empírica de $M_{n+1}AX_n$; donde M es un metal de transición temprano o una mezcla de los mismos, donde A es un llamado elemento del grupo A (descrito típicamente, ver más abajo, donde se incluye Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Tl y Pb); en donde X es C o N, o una combinación de los mismos; y donde $n = 1, 2$ o 3 para proporcionar una composición independiente que comprende un armazón de una capa de cristal compuesto sustancialmente bidimensional que tiene superficies primera y segunda.

[0060] Las composiciones de la fase MAX son generalmente reconocidas por comprender capas, carburos hexagonales y nitruros tienen la fórmula general: $M_{n+1}AX_n$, (MAX) donde $n = 1$ a 3 , en donde M es típicamente descrito como un metal de transición temprano (que comprende un metal del Grupo IIIB, IVB, VB o VIB, o Mn), A se describe como un elemento del grupo A (principalmente IIIA y IVA, o grupos 13 y 14) y X es carbono y/o nitrógeno. Véase, por ejemplo, MW Barsoum, et al., "Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 ", J. Amer. Ceramics. Soc. 79, 1953-1956 (1996); MW Barsoum, "The $MN+1AXN$ Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates," Progress in Solid State Chemistry, 28, 201-281 (2000). Si bien el Ti_3AlC_2 se encuentra entre los materiales más ampliamente estudiados, actualmente se sabe que existen más de 60 fases MAX y son útiles en la presente invención. Sin pretender ser limitativos, los ejemplos representativos de materiales de fase MAX útiles en la presente invención incluyen: (211) Ti_2CdC , Sc_2InC , Ti_2AlC , Ti_2GaC , Ti_2InC , Ti_2TiC , V_2AlC , V_2GaC , Cr_2GaC , Ti_2AlN , Ti_2GaN , Ti_2InN , V_2GaN , Cr_2GaN , Ti_2GeC , Ti_2SnC , Ti_2PbC , V_2GeC , Cr_2AlC , Cr_2GeC , V_2PC , V_2AsC , Ti_2SC , Zr_2InC , Zr_2TiC , Nb_2AlC , Nb_2GaC , Nb_2InC , Mo_2GaC , Zr_2InN , Zr_2TiN , Zr_2SnC , Zr_2PbC , Nb_2SnC , Nb_2PC , Nb_2AsC , Zr_2SC , Nb_2SC , HF_2InC , HF_2TiC , Ta_2AlC , Ta_2GaC , HF_2SnC , HF_2PbC , HF_2SnN , HF_2SC ; (312) Ti_3AlC_2 , V_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , Ti_3SnC_2 , Ta_3AlC_2 y (413) Ti_4AlN_3 , V_4AlC_3 , Ti_4GaC_3 , Ti_4SiC_3 , Ti_4GeC_3 , Nb_4AlC_3 , y Ta_4AlC_3 . Las soluciones sólidas de estos materiales también se pueden usar como se describe en este documento (por ejemplo, ver el Ejemplo 4).

[0061] Se sabe que materiales de la fase MAX existen como estructuras laminadas con propiedades anisótropas. Estos materiales son hexagonales estratificados (grupo espacial $P6_3/mmc$), con dos unidades de fórmula por célula unitaria (**Figura 1**). Las capas M casi compactas están intercaladas con capas de elementos del grupo A puro, y los átomos X llenan los sitios octaédricos entre los primeros.

[0062] Dentro de la estructura de fase MAX, las capas $M_{n+1}X_n$ son químicamente muy estables, posiblemente debido a la fuerza de la unión MX. En comparación, los átomos del grupo A son las especies más reactivas, lo que refleja su unión relativamente débil. Por ejemplo, se sabe que calentar Ti_3SiC_2 en una atmósfera rica en C o calentar en criolita fundida o aluminio fundido da como resultado la pérdida de Si y la formación de TiC_x . En el caso de la criolita, las vacantes que se forman conducen a la formación de una fase de $TiC_{0.67}$ cúbica parcialmente ordenada. En ambos casos, las altas temperaturas conducen a una transformación estructural de una celosía hexagonal a una cúbica y una pérdida parcial de estratificación. En algunos casos, como Ti_2InC , simplemente calentar al vacío a aprox. $800^\circ C$, da como resultado la pérdida del elemento del grupo A y la formación de TiC_x . La eliminación de los elementos M y A de la estructura MAX mediante cloración a alta temperatura da como resultado un carbono poroso conocido como carbono derivado de carburo con propiedades útiles y únicas.

[0063] Por el contrario, los presentes métodos permiten sorprendentemente la preparación de composiciones que comprenden capas o conjuntos apilados de al menos una capa que tiene superficies primera y segunda, comprendiendo cada capa una disposición sustancialmente de dos dimensiones de células de cristal, cada célula de cristal se deriva de las capas $M_{n+1}X_n$ de composiciones de fase MAX. Estas composiciones pueden colocarse de forma independiente o pueden organizarse en conjuntos apilados de capas de cristal revestidas.

[0064] Como se usa en este documento, el término "eliminación de sustancialmente todos los átomos A a partir de una composición de fase MAX" connota realizaciones en las que al menos el 50% atómico de los átomos A se eliminan de una muestra finalmente recuperada, con relación a la composición de fase original MAX. En otras realizaciones independientes más preferidas, más de aproximadamente 60% atómico, más de aproximadamente 70% atómico, más de aproximadamente 80% atómico, más de aproximadamente 90% atómico, más de aproximadamente 95% atómico, más de aproximadamente 98% atómico, y más de aproximadamente 99% atómico de los átomos A se eliminan de una muestra finalmente recuperada, en relación con la composición de la fase MAX original.

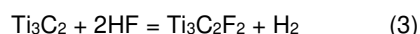
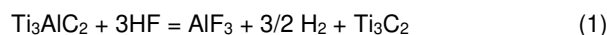
[0065] Ciertas realizaciones proporcionan un procedimiento para eliminar estos átomos A que comprende el tratamiento con un ácido, preferiblemente un ácido fuerte capaz de reaccionar con los átomos A. Dichos ácidos pueden ser ácidos orgánicos o inorgánicos y se pueden aplicar en fase gaseosa o líquida, siempre que el producto de átomo de A resultante pueda eliminarse de la red. A este respecto, parecen ser especialmente preferidos los ácidos fuertes que incluyen átomos de flúor. El ácido fluorhídrico acuoso se encuentra entre los ácidos que parecen especialmente

útiles. El fluoruro de hidrógeno y amonio acuoso ($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$) es otro ácido que se maneja con mayor seguridad y que puede ser útil para efectuar la eliminación del átomo de A. Otras sales de bifluoruro de metal alcalino (es decir, QHF_2 , donde Q es Li, Na o K) también pueden ser útiles para este propósito. De hecho, se ha demostrado que incluso las condiciones que generan HF acuoso *in situ* (por ejemplo, el uso de sales de fluoruro de metal alcalino (p. ej., NaF) en presencia de ácidos minerales, como HCl o HNO_3 , proporcionan mezclas capaces de eliminar eficazmente el átomo A de materiales de la fase MAX. el experto en la materia también apreciará que cualquier reactivo conocido que reaccione preferentemente con los átomos A de una composición de la fase MAX dado, con respecto a la M_{n+1}X_n también puede ser útil, por ejemplo quelantes selectivos.

[0066] La extracción de las capas de grupo A se puede realizar en habitación, o incluso moderada, la temperatura, por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 800°C, preferiblemente en intervalos de temperatura en los que la temperatura más baja es aproximadamente 20°C, aproximadamente 25°C, aproximadamente 30°C, aproximadamente 40°C, aproximadamente 50°C, aproximadamente 60°C, aproximadamente 80°C, aproximadamente 100°C, aproximadamente 200°C o aproximadamente 300°C, y en donde la temperatura superior es aproximadamente 600°C, aproximadamente 500°C, aproximadamente 400°C, aproximadamente 300°C, aproximadamente 250°C, aproximadamente 200°C, aproximadamente 150°C, aproximadamente 100°C, aproximadamente 80°C o aproximadamente 60°C. Los ejemplos ejemplares de intervalos incluyen temperaturas en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C, aproximadamente 20°C a aproximadamente 60°C o aproximadamente 30°C a aproximadamente 60°C. Las extracciones pueden realizarse utilizando métodos de extracción en fase líquida o gaseosa. Las reacciones en fase gaseosa generalmente deben realizarse a temperaturas más altas.

[0067] En realizaciones adicionales, los materiales tratados químicamente se someten a sonicación, ya sea usando ultrasonidos o fuentes de energía Mega sónicas. Esta sonicación puede aplicarse durante o después del tratamiento químico.

[0068] Una realización del proceso de exfoliación química para un material representativo se ilustra esquemáticamente en la FIG. 3, y se describe más adelante. En este ejemplo, el tratamiento de polvos de Ti_3AlC_2 durante 2 h en HF acuoso dio como resultado la formación de capas 2-D Ti_3C_2 exfoliadas. El término "exfoliado" se refiere a un proceso de deslaminación del individuo (o múltiples capas individuales) de los conjuntos apilados (ver, por ejemplo, el segundo paso ilustrado en la FIG. 3). Las superficies de Ti expuestas parecen estar terminadas por OH y/o F (ver Ejemplos a continuación). Si bien no se pretende ceñirse a la exactitud de ninguna teoría o mecanismo, según la información experimental que se proporciona a continuación, parece que las siguientes reacciones simplificadas ocurren cuando Ti_3AlC_2 se sumerge en HF acuoso:



[0069] La reacción (1) parece ser un paso necesario, al menos en la medida en que proporciona la extracción de AlF_3 en alguna forma (por ejemplo, quizás algún derivado soluble, como H_3AlF_6), seguida o acompañada por la reacción (2) y/o (3). A continuación se presenta evidencia consistente con las reacciones antes mencionadas y que dan como resultado la exfoliación de capas 2-D Ti_3C_2 , con grupos superficiales OH y/o F. Las reacciones (2) y (3) se simplifican porque suponen que las terminaciones son OH o F, respectivamente, cuando en realidad pueden ser una combinación de ambas.

[0070] Los ejemplos no limitantes de composiciones MXeno preparados por exfoliación química se ilustran en las FIGS. 9-18.

[0071] En otras realizaciones, la exfoliación puede llevarse a cabo electroquímicamente. En varias realizaciones, los materiales de la fase MAX se exfolian selectivamente para formar el MXeno correspondiente mediante la aplicación de polarización potencioestática o galvanostática. Vea el Ejemplo 9, a continuación.

[0072] También se debe reconocer que, además de las realizaciones descritas para las composiciones proporcionadas anteriormente, otras formas de realización proporcionan composiciones proporcionadas por los métodos de preparación descritos en este documento. Por ejemplo, aquellas composiciones obtenidas al someter un material en fase MAX a un proceso de exfoliación química, comprendiendo dicho proceso de exfoliación el tratamiento con HF acuoso y sonicación, en donde se elimina una porción sustancial de los átomos A.

EJEMPLOS

[0073] Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar algunos de los conceptos descritos en esta descripción. Si bien se considera que cada Ejemplo proporciona realizaciones individuales específicas de composición, métodos de preparación y uso, no se debe considerar que ninguno de los Ejemplos limita las realizaciones más generales

descritas en este documento.

[0074] En los siguientes ejemplos, se han hecho esfuerzos para asegurar la exactitud con respecto a los números utilizados (por ejemplo cantidades, temperatura, etc.) pero algunos errores y desviaciones experimentales deberían tenerse en cuenta. A menos que se indique lo contrario, la temperatura está en grados C, la presión es igual o cercana a la atmosférica.

Ejemplo 1: Métodos y materiales.

[0075] El polvo de Ti_3AlC_2 se preparó moliendo con bolas Ti_2AlC (> 92% en peso de 3-ONE-2, Voorhees, NJ) y TiC (99% Johnson Matthey Electronic, NY) en polvo en una proporción molar 1:1 durante 24 h utilizando bolas de circonio. La mezcla se calentó a 1350°C durante 2 h bajo argón, Ar. El compacto resultante, suelto, se trituroó en un mortero. Luego se sumergen aproximadamente 10 g de polvos en ≈ 100 ml de una solución de ácido fluorhídrico concentrado al 50%, HF, (Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ) a temperatura ambiente durante 2 h. La suspensión resultante se lavó luego varias veces usando agua desionizada y se centrifugó para separar los polvos. En algunos casos, para alinear las escamas y producir discos independientes, los polvos tratados se prensaron en frío a una carga correspondiente a una tensión de aproximadamente 1 GPa en una matriz de acero.

[0076] Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron con un difractómetro de polvo (Siemens D500, Alemania) usando radiación $\text{Cu K}\alpha$, y una exploración por pasos de 0,02° y 1 s por paso. Se añadió polvo de Si a algunas muestras como patrón interno. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM, Zeiss Supra 50VP, Alemania) para obtener imágenes de gran aumento de los polvos tratados. Se utilizaron microscopios electrónicos de transmisión, TEM, (JEOL JEM-2100F y JEM 2100, Japón; FEI, Tecnai G2 TF20UT FEG, Países Bajos) que funcionaban a 200 kV para caracterizar los polvos exfoliados. El análisis químico en el TEM se llevó a cabo utilizando un espectrómetro dispersivo de energía de rayos X de ventana ultrafina, EDAX (EDAX, Mahwah, NJ). Las muestras de TEM se prepararon mediante la deposición de las escamas, a partir de una suspensión de isopropanol, sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón de malla 200. La espectroscopía Raman de las muestras prensadas en frío se llevó a cabo en un microespectrómetro (inVia, Renishaw plc, Gloucestershire, Reino Unido) usando un láser de iones Ar (514,5 nm) y una rejilla con 1800 líneas/mm. Esto corresponde a una resolución espectral de 1,9 cm^{-1} y un tamaño de punto de 0,7 μm en el plano focal. Se utilizó espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, XPS, (PHI 5000, ULVAC-PHI, Inc., Japón) para analizar las superficies de las muestras antes y después de la exfoliación.

[0077] Los cálculos teóricos se realizaron por la teoría funcional de la densidad (DFT) utilizando el enfoque pseudopotencial plano de onda, con intercambio de pseudopotenciales UltraSoft y Perdew Burke Ernzerhof (PBE) - correlación funcional Wu-Cohen (WC), tal como se aplica en el código CASTEP en Software Material Studio (versión 4.5). Para los cálculos se utilizaron una cuadrícula MonkhorstPack de $8 \times 8 \times 1$ y un límite establecido de onda plana de 500 eV. La exfoliación se modeló eliminando primero los átomos de Al de la red de Ti_3AlC_2 . Los átomos de Ti expuestos ubicados en la parte inferior y superior de las capas restantes de Ti_3C_2 se saturaron con grupos OH (FIG. 3(b)) o F seguidos de una optimización geométrica completa hasta que todos los componentes de las fuerzas residuales se volvieron menos de 0,01 eV/Å. Las estructuras de equilibrio para las capas exfoliadas se determinaron separando capas individuales de Ti_3C_2 mediante un espacio de vacío de 1,2 nm de espesor en una supercélula periódica seguido de la optimización de geometría completa mencionada anteriormente. Las estructuras de bandas de los materiales optimizados se calcularon utilizando una separación de puntos k de $0,015 \text{ \AA}^{-1}$. Las propiedades elásticas de las estructuras 2-D se calcularon sometiendo la estructura optimizada a varias tensiones y calculando los segundos derivados resultantes de la densidad de energía.

Ejemplo 2: Caracterización experimental de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ y $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{F})_2$.

[0078] Los espectros XRD de la mezcla inicial de Ti_2AlC - TiC después de calentar a 1350°C durante 2 h dieron como resultado picos que correspondían principalmente a Ti_3AlC_2 (curva inferior en la FIG. 4 (a)). Cuando los polvos de Ti_3AlC_2 se colocaron en la solución de HF, se observaron burbujas, que se cree que son H_2 , lo que sugiere una reacción química. La ecografía de los productos de reacción en metanol durante 300 s dio como resultado un debilitamiento significativo de los picos y la aparición de una banda ancha amorfa alrededor de 24° (espectro superior en la FIG. 4 (a)). En otras palabras, la exfoliación conduce a una pérdida de señal de difracción en la dirección fuera del plano, y la forma no plana de las nanoláminas da como resultado el ensanchamiento de los picos correspondientes a la difracción en el plano. Cuando los mismos polvos se prensaron en frío a 1 GPa, en discos independientes de 300 μm de espesor y 25 mm de diámetro (FIG. 4 (e)), su XRD mostró que la mayoría de los picos del plano no basal de Ti_3AlC_2 - más notablemente el pico más intenso a $\approx 39^\circ$ - desaparecen (curva etiquetada como "grabado con HF" en la FIG. 4 (a)). Por otro lado, los picos (001), como (002), (004) y (010), se ampliaron, perdieron intensidad y se desplazaron a ángulos más bajos en comparación con su ubicación antes del tratamiento. Utilizando la fórmula de Scherrer, como se describe en BD Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley 1978, la dimensión media de partículas en la dirección [0001] después del tratamiento se estima en 11 ± 3 nm, que corresponde aproximadamente a diez capas $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$. Para identificar los picos, simulamos patrones XRD de hidroxilado, a saber. $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, (curva etiquetada como " $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ " en la FIG. 4 (a)) y estructuras fluoradas, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$, (curva etiquetada como tal en la FIG. 4 (a)). Claramente, ambos estaban bien de acuerdo con los patrones XRD de la muestra prensada (curva etiquetada como "grabado con HF" en la FIG. 4 (a)), el acuerdo fue mejor con el primero. La desaparición del pico de difracción más

intenso de Ti_3AlC_2 a 39° y la buena concordancia entre los espectros XRD simulados para $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ y los resultados experimentales proporciona una fuerte evidencia de la formación de este último. La presencia de grupos OH después del tratamiento fue confirmada por FTIR.

[0079] La optimización adicional de geometría DFT de la estructura hidroxilada (FIG. 5 (f)) y fluorada resultó en 5% y 16% de expansión del original Ti_3AlC_2 de celosía, respectivamente, como se observa. Si Al simplemente se eliminó y no se reemplazó por grupos funcionales, la optimización DFT causó que la estructura se contrajera en un 19%, lo que no se observa. El aumento de los parámetros c-red después de la reacción (FIG. 4 (a)) es por lo tanto una fuerte evidencia de la validez de las reacciones 2, 3.

[0080] Los espectros Raman de Ti_3AlC_2 , antes y después de tratamiento con HF, se muestran en la FIG. 4 (b). Los picos II, III y IV desaparecieron después del tratamiento, mientras que los picos VI y VII se fusionaron, ampliaron y redujeron la velocidad. Este cambio descendente se ha observado en los espectros Raman de capas muy delgadas de compuestos estratificados inorgánicos y es característico de dichos materiales. Véase, por ejemplo, CNR Rao, et al., Science and Technology of Advanced Materials 2010, 11, 054502. El ensanchamiento de la línea y los cambios espectrales en los espectros Raman son consistentes con la exfoliación y están de acuerdo con los perfiles ampliados de XRD. En analogía con Ti_3SiC_2 (véase J. Spanier, S. Gupta, M. Amer, MW Barsoum, Physical Review B 2005, 71, 012103), los picos I a III en la FIG. 4 (b) se puede asignar a las vibraciones de Al-Ti, mientras que los picos V y VI involucran solo vibraciones de Ti-C. El hecho de que solo existan los dos últimos después del grabado confirma las asignaciones de modo, pero lo que es más importante, la pérdida de A1 de la estructura. Nótese que los picos V y VI se combinan, ensanchan y reducen después de la reacción.

[0081] Los espectros Ti 2p XPS, antes y después de tratamiento, se muestran en la FIG. 4 (c). Los picos de C 1s y Ti 2p antes del tratamiento coinciden con el trabajo anterior en Ti_3AlC_2 . Véase, por ejemplo, S. Myhra, et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids 2001, 62, 811. La presencia de enlaces Ti-C y Ti-O era evidente en ambos espectros, lo que indica la formación de $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ después del tratamiento. También se observaron los picos de Al y F (no mostrados) y se calculó que sus concentraciones eran alrededor de 3% at. y 12% at., respectivamente. El fluoruro de aluminio (AlF_3), un producto de reacción, ver más abajo, probablemente pueda explicar la mayor parte de la señal F que se ve en los espectros. La señal principal de O 1s (no mostrada a $\sim 530,3 \text{ cm}^{-1}$) sugiere la presencia del grupo OH. Véase, por ejemplo, M. Schmidt, SG Steinemann, Journal of Analytical Chemistry 1991, 341, 412 de Fresenius.

[0082] Una imagen de SEM de una partícula de Ti_3AlC_2 de $\approx 1500 \mu\text{m}^3$ (FIG. 4 (d)) muestra cómo los planos basales se abren en abanico y se separan como resultado del tratamiento con HF. El EDAX de las partículas mostró que estaban compuestas por Ti, C, O y F, con poco o nada de Al. Esto implica que las capas de Al fueron reemplazadas por oxígeno (es decir, OH) y/o F. Tenga en cuenta que las partículas exfoliadas mantuvieron la pseudoductilidad del Ti_3AlC_2 y podrían ser fácilmente prensadas en frío en discos independientes (FIG. 4 (e)). Esta propiedad puede resultar crucial en algunas aplicaciones potenciales, como ánodos para baterías de iones de litio, como se describió anteriormente.

[0083] El análisis TEM de las láminas exfoliadas (FIG. 5 (a), (b)) muestra que son bastante delgadas y transparentes a los electrones ya que la rejilla de carbono se ve claramente debajo de ellas. Este hecho sugiere fuertemente una lámina muy delgada, especialmente considerando el alto número atómico de Ti. La difracción de área seleccionada correspondiente, SAD (insertada en la FIG. 5 (b)) muestra la simetría hexagonal de los planos basales. EDAX del mismo copo mostró la presencia de Ti, C, O y F. La FIG. 5 (c), (d) muestran secciones transversales de láminas exfoliadas de MXeno de capa única y doble. FIG. 5 (e), (f) muestran micrografías TEM de alta resolución y una estructura simulada de dos hojas adyacentes de Ti_3C_2 terminadas en OH, respectivamente. Se encuentra que las distancias y los ángulos interplanar observados experimentalmente concuerdan bien con la estructura calculada. FIG. 6 (a), (b) muestran láminas MXeno multicapa apiladas. Las capas exfoliadas aparentemente también pueden enrollarse en formas cónicas (FIG. 6 (d)); algunos están curvados a radios de $<20 \text{ nm}$ (FIG. 6 (e)). Nótese que si los átomos de Al hubieran sido reemplazados por átomos de C, la formación concomitante de enlaces Ti-C fuertes, como cuando, por ejemplo, Ti_3SiC_2 reacciona con criolita a 900°C , la exfoliación no habría sido posible. De ello se deduce que la reacción debe haber resultado en un sólido en donde los enlaces Ti-Al se reemplazan por enlaces de hidrógeno o de van der Waals mucho más débiles. No obstante este comentario, los resultados de EDAX muestran consistentemente la presencia de F en los productos de reacción, lo que implica que, como se indicó anteriormente, las terminaciones son muy probablemente una mezcla de F y OH. La presencia de hasta 12 at.% F también se ha confirmado usando XPS. En el último caso, sin embargo, parte de él podría provenir del residuo de AlF_3 en la muestra.

[0084] Por último, es instructivo señalar las similitudes entre MXeno y grafeno tales como,

(i) la exfoliación de capas 2-D Ti_3C_2 (Fig. 6(a) y (b)) en hojas de múltiples capas que se asemejan al grafito exfoliado, véase L. M. Viculis y col., Journal of Materials Chemistry 2005, 15, 974.

(ii) la formación de volutas (FIG. 6 (d) y (e)).

[0085] Además, como TEM en sección transversal (FIG. 6 (e)) muestra que algunas nanoláminas se doblaron a radios $<20 \text{ nm}$ sin fractura, que es evidencia de capas fuertes y flexibles Ti_3C_2 . Se produjeron pergaminos similares mediante

sonicación de grafeno. Véase, por ejemplo, LM Viculis y col., Science 2003, 299, 1361; MV Savoskin, et al., Carbon 2007, 45, 2797. Es posible que la sonicación utilizada para la exfoliación provocara que algunas nanohojas se enrollaran en volutas, como se muestra esquemáticamente en la FIG. 6 (f).

5 Ejemplo 3: Caracterización experimental del producto de la reacción entre Ta_4AlC_3 y HF acuoso - $Ta_4C_3(OH)_x(F)_y$.

[0086] Se sumergió polvo de Ta_4AlC_3 (aprox. 10 g) en aproximadamente 100 ml de una solución de ácido fluorhídrico concentrado al 50%, HF, (Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ) a temperatura ambiente durante 72 h. Después, la suspensión resultante se lavó varias veces usando agua desionizada y se centrifugó para separar los polvos.

[0087] El análisis XRD del material resultante mostró picos agudos correspondientes solo a TaC, que se sabe que es una impureza en el material de partida (es decir, además de los picos atribuibles a TaC, el espectro XRD contenía solo picos amplios centrados alrededor de 2θ valores de ca. 6° y $34-36^\circ$). Sin embargo, el espectro XRD de una muestra obtenida presionando en frío el material resultante, mostró picos fuertes, aunque ensanchados, a aproximadamente $2\theta = 5,7^\circ$ y $6,8^\circ$ (aparentemente cambiado de $2\theta \sim 7,5$ en XRD de Ta_4AlC_3), menores picos a aproximadamente $2\theta = 13^\circ$ (aparentemente cambiado de $2\theta \sim 15^\circ$ en XRD de Ta_4AlC_3), 26° y 29° , y picos anchos, aunque de baja intensidad, centrados en aproximadamente $2\theta = 27-30^\circ$ y 36° , ninguno de los cuales parece corresponder a TaC, pero que se interpretan como compatibles con los espectros simulados de $Ta_4C_3(OH)_2$. En comparación con los espectros XRD del espectro XRD original de Ta_4AlC_3 (y su patrón acompañante simulado por CrystalMaker®), el patrón XRD del material prensado en frío tampoco mostró evidencia de picos distintivos a $2\theta \sim 22^\circ$, $29,5^\circ$.

[0088] Un espectro XRD ilustrativo para un exfoliado, caracterizado para ser $Ta_4C_3(OH)_x(F)_y$, se muestran en la FIG. 10.

Ejemplo 4: Caracterización experimental del producto de la reacción entre Ti_2AlC y HF acuoso - $Ti_2C(OH)_x(F)_y$.

[0089] Polvo de Ti_2AlC (Kanthal Corp., Suecia) se sumergió en aproximadamente 100 ml de una solución de ácido fluorhídrico, HF, concentrada al 10% (Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ) a temperatura ambiente durante 10 h. Después, la suspensión resultante se lavó varias veces usando agua desionizada y se centrifugó para separar los polvos. Las micrografías SEM y los espectros XRD de los materiales resultantes se muestran en la FIG. 8.

35 Ejemplo 5: Caracterización experimental del producto de la reacción entre $TiNbAlC$ y HF acuoso) - $TiNbC(OH)_x(F)_y$.

[0090] Los polvos El $TiNbAlC$ se prepararon mezclando titanio elemental, Ti (Alfa Aesar, Ward Hill, EE.UU., 99,5% en peso de pureza; malla 325), niobio, Nb (Equipment Engineers Atlántico, Bergenfield, EE.UU., 99,8% en peso de pureza; 325 malla), y los mismos A1 y C utilizados anteriormente, en la relación molar de 1:1: 1,2:1, respectivamente, en un molino de bolas durante 12 h. A continuación, los polvos se calentaron a una velocidad de $10^\circ C/min$ en un horno tubular a $1500^\circ C$ durante 1 h bajo una corriente de Ar. Después de enfriar a temperatura ambiente, los polvos se procesaron como se describió anteriormente (ver **Tabla 1**). Las micrografías SEM y los espectros XRD de los materiales resultantes se muestran en la FIG. 9.

[0091] Los patrones de XRD para $TiNbAlC$, antes y después de tratamiento con HF (**FIG. 9**), muestran que la intensidad de los picos $TiNbAlC$ disminuyen significativamente después de tratamiento con HF (teniendo en cuenta que 10% en peso de Si se utilizó como referencia interna) y un nuevo pico ancho a $\sim 11,8^\circ 2\theta$ apareció después del prensado en frío. Aquí nuevamente se observa un hombro con un espaciado d mayor en comparación con el pico principal. Lo último se debe muy probablemente a $(Ti_{0,5}Nb_{0,5})_3AlC_2$ exfoliado que estaba presente como una segunda fase en el polvo de partida. Las micrografías de SEM (**FIG. 9**) muestran claramente partículas de $TiNbAlC$ exfoliadas. Las micrografías TEM, después de la sonicación (no mostradas), muestran láminas delgadas compuestas de Ti, Nb, C, O y F en una relación atómica que EDX muestra que es 14:16:23:34:13, respectivamente. HRTEM de una capa de $TiNbC$ (no mostrada) y su correspondiente SAED nuevamente muestran simetría hexagonal. A $0,2606\text{ nm}$, la separación perpendicular de los planos reticulares (1010) da como resultado una constante reticular de $0,301\text{ nm}$. EELS para $TiNbAlC$ después del tratamiento con HF y confirma la presencia de Ti, Nb, C, F (no mostrado) y O, pero no Al.

60 Ejemplo 6: Caracterización experimental del producto de la reacción entre $(V_{1/2}Cr_{1/2})_3AlC_2$ y HF acuoso) - $(V_{1/2}Cr_{1/2})_3C_2(OH)_x(F)_y$.

[0092] Se preparó polvo de $(V_{1/2}Cr_{1/2})_3AlC_2$ mediante molienda de bolas en polvo de $1,5\text{ V} + 1,5\text{ Cr} + 1,2\text{ Al} + 2\text{ C}$ (relaciones molares) durante 12 horas, luego se calentó la mezcla en Ar a $1550^\circ C$, remojando a esta temperatura durante 2 horas y enfriando a temperatura ambiente, después de lo cual se obtuvo un polvo a partir de la masa sinterizada utilizando una broca de fresado recubierta de diamante. A continuación, los polvos se exfoliaron agitando en HF acuoso al 50% a temperatura ambiente durante 65 horas (5 g de polvo en 50 ml de ácido). En las **FIGS. 14-16** se muestran micrografías SEM y espectros XRD de los materiales resultantes.

Ejemplo 7: Caracterización experimental del producto de la reacción entre Ti_3Al (CN) y HF acuoso - $\text{Ti}_3(\text{CN})(\text{OH})_a(\text{F})_b$.

[0093] Se preparó polvo de Ti_3Al (CN) mediante molienda de bolas de $\text{Ti}:\text{Al}:\text{N}:\text{C} = 3:1:1$ (relaciones molares) durante 12 horas, luego calentando la mezcla a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a 1500°C ., manteniendo 2 horas, luego enfriando, todo bajo argón (los polvos de C y Ti se adquirieron de Alfa Aesar, Ward Hill, MA). El polvo de A1N se adquirió de Sigma-Aldrich. El material resultante se trituró con mortero y maja. El polvo resultante se sumergió y se agitó en una solución de ácido fluorhídrico concentrado al 30%, HF (Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ) a temperatura ambiente durante 18 h. Después, la suspensión resultante se lavó varias veces usando agua desionizada y se centrifugó para separar los polvos. En las FIGS. 11-13 se muestran micrografías SEM y espectros XRD de los materiales resultantes.

Ejemplo 8: Efecto de las condiciones de procesamiento de exfoliación química sobre la formación y rendimiento de las composiciones de MXeno.

[0094] A partir de polvos Ti_3AlC_2 como un material representativo, se llevaron a cabo una serie de experimentos para determinar los efectos de diversos parámetros del proceso sobre la exfoliación química de los materiales de la fase MAX para formar las correspondientes composiciones MXeno. Para evaluar el efecto de la temperatura sobre la exfoliación, se agitaron polvos de Ti_3AlC_2 en HF acuoso al 50% durante 2 horas a diferentes temperaturas (por ejemplo, 20, 30, 40, 50 y 65°C). El efecto del tiempo de procesamiento se estudió agitando polvos de Ti_3AlC_2 con HF acuoso al 50% durante 2 horas a temperatura ambiente en el intervalo de tiempo de 2 a 19 horas. Al probar el efecto del tamaño de partícula inicial, los polvos de Ti_3AlC_2 se trituraron en una máquina de molienda de bolas y se separaron primero con tamices, luego se exfoliaron agitando con HF acuoso al 50% a temperatura ambiente durante 2 horas. Las FIGS. 19, 20, 21 y 22 ilustran el efecto de la temperatura de HF, el tiempo de tratamiento y el tamaño de partícula inicial, respectivamente. Las condiciones específicas empleadas, cuando son diferentes de las descritas anteriormente, se proporcionan en cada figura.

Tabla 1. Lista de fases MAX exfoliadas en este trabajo y parámetros del proceso de exfoliación ^a						
Compuesto	HF Conc (%)	Tiempo (hr)	c constante de celosía (nm)		Tamaño de dominio (nm)	Rendimiento (% en peso)
			Antes de la HF	Después de HF		
Ti_2AlC	10	10	1,36	4,504	6	60
Ta_4AlC_3	50	72	2,408	3,034 2,843	38 18	90
TiNbAlC	50	28	1,379	1,488	5	80
$(\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_3\text{AlC}_2$	50	69	1,773	2,426	28	N/A
Ti_3AlCN	30	18	1,841	2,228	7	80
Ti_3AlC_2	30	2	1,842	2,051	11	100
Nb_2AlC	50	90	1,388	2,234	5	100
Nb_4AlC_3	50	90	2,419	3,047	27	100
V_2AlC	50	90	1,313	1,973	10	60
Mo_2GaC	50	96	1,317	2,021	15	N/A

^a El tamaño de partícula para todas las fases MAX era $<35\ \mu\text{m}$ antes de la exfoliación. Se enumeran los efectos del tratamiento con HF sobre la constante de celosía c y el tamaño medio del dominio a lo largo de [0001] deducido de la FWHM y la fórmula de Scherrer. La última columna muestra los rendimientos estimados del proceso.

Ejemplo 9: Preparación de composiciones de MXeno mediante exfoliación electroquímica de materiales de la fase MAX.

[0095] El Ti_2SnC se preparó moliendo con bolas $2\text{Ti} + \text{Sn} + \text{C}$ (relaciones molares) durante 12 horas, luego calentando la mezcla a una velocidad de rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a 1250°C , manteniéndola durante 2 horas y enfriando a temperatura ambiente, todo bajo atmósfera de Ar. El material resultante se trituró usando mortero y maja para formar un polvo (los polvos de Ti, Sn y C se adquirieron en Alfa Aesar, Ward Hill, MA). La exfoliación de Ti_2SnC se demostró mediante la eliminación selectiva electroquímica de Sn tras la aplicación de una secuencia repetida compuesta por una polarización catódica corta (ya sea potencioestática o galvanostática) seguida de una polarización anódica larga (ya sea potencioestática o galvanostática) a un sistema electroquímico (ver FIG. 25 para un conjunto representativo de condiciones; SWPP = polarización potencial de onda cuadrada; SWCP = polarización de corriente de onda cuadrada. Δm_{tot} se refiere a la pérdida de peso de la muestra como resultado del tratamiento electroquímico). En este sistema, se utilizó una muestra prensada en caliente de Ti_2SnC como ánodo y Pt como electrodo de referencia y de trabajo. El electrolito era HCl acuoso 5 M o 12 M, y se purgaba constantemente gas Ar de alta pureza a través de la solución de trabajo para mantener una atmósfera inerte.

[0096] La corrosión electroquímica rápida del material de ánodo como resultado la formación de un polvo finamente

disperso que se recogió en la parte inferior del recipiente de reacción, se lavó con agua desionizada, y se secó. El polvo seco se sometió a una serie de pruebas, cuyos resultados se muestran en las **FIGS. 25-28**. **FIG. 26** muestra la dramática diferencia en los espectros Raman entre el producto (curvas a y b) y el material de partida (curvas c-e), consistente con los cambios observados en otras transformaciones similares (comparar, por ejemplo, las curvas en la FIG. 4 (b)). De manera similar, los cambios en los espectros XRD (**Figura 27**) son indicativos de la ausencia de material de partida. Finalmente, los espectros EDX mostrados en la **FIG. 28 (AC)** muestran que el polvo carece de Sn apreciable, lo que confirma su eliminación (Nota: la presencia de O en estos espectros EDX es consistente con un recubrimiento superficial del MXeno que comprende óxido o hidróxido. La presencia de Si en los espectros es atribuido al sustrato utilizado en la medición.

Ejemplo 14. intercalación de Materiales MXeno con intercaladores caoliniticos.

[0097] los ejemplos proporcionados en este documento para la intercalación de diversos iones utilizan $Ti_3C_2T_s$ como una plantilla conveniente para investigación. Debe apreciarse que se espera que los resultados descritos en este documento sean reproducibles con otros materiales MXeno, y las realizaciones separadas incluyen aquellas en las que la intercalación también se describe con respecto a estos otros materiales MXeno. Es decir, otras realizaciones específicas incluyen los otros materiales MXeno descritos aquí intercalados con los materiales aquí descritos, y los artículos derivados de tales materiales intercalados.

Ejemplo 14.1 Métodos y materiales.

[0098] Los siguientes productos químicos se utilizaron en este Ejemplo: carburo de aluminio de titanio 211 (Ti_2AlC , > 92% en peso de pureza, 3-ONE-2, Voorhees, EE.UU.), carburo de titanio (TiC , 99% en peso de pureza, Johnson Matthey Electronic, Nueva York, EE. UU.), ácido fluorhídrico (HF , 48-51% en peso, Acros Organics, Morris Plains, EE. UU.), Hidracina monohidrato (HM , $N_2H_4H_2O$, > 98,0% en peso de pureza, TCI America, Portland, EE.UU.), N,N-dimetilformamida (DMF , ≥ 99% en peso, Acros Organics, Morris Plains, EE.UU.), Dimetilsulfóxido ($DMSO$, mw 78,13, MP Biomedical Inc., Solon, EE.UU.), Urea (Fisher Scientific, Fair Lawn, EE.UU.), Acetona (≥ 99+% en peso, Acros Organics, Morris Plains, EE.UU.), Alcohol etílico (Fisher Scientific, Fair Lawn, EE.UU.) Tetrahidrofurano, THF (≥ 99+% en peso, Acros Organics, Morris Plains, EE.UU.), Cloroformo (99,8% en peso, estabilizado en etanol al 0,5-1%, Sigma Aldrich, St. Louis, EE.UU.), Tolueno (fw 92,14, Fisher Chemical, Fair Lawn, EE.UU.), Hexano (≥ 99 wt.%, reactivo Plus, Sigma Aldrich, St. Louis, EE.UU.), tiofeno (≥ 99+ en peso.%, Sigma Aldrich, S t. Louis, EE.UU.), formaldehído (37% p/p, Fisher Chemical, Fair Lawn, EE.UU.). Se utilizaron todos los productos químicos tal como se recibieron sin purificación adicional.

[0099] Caracterización. Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se registraron con un difractómetro de polvo (Siemens D500, Alemania) utilizando radiación $Cu K\alpha$ con una longitud de onda ~ 1,54 Å, con pasos de $0,02^\circ 2\theta$ y un tiempo de permanencia de 1 segundo. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM, Zeiss Supra 50VP, Alemania) para obtener imágenes de las partículas. También se obtuvieron imágenes de las láminas 2-D con un microscopio electrónico de transmisión, TEM, (JEOL JEM-2100, Japón) utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras de TEM se prepararon suspendiendo los polvos en isopropanol, sonicando durante 1 min y secando una gota de la mezcla en una rejilla de cobre recubierta de carbón de encaje de malla 200. Se usó un XPS (PHI 5000, ULVAC-PHI, Inc., Japón) para analizar los polvos de composición elemental de superficie antes y después de la intercalación. Las resistencias de los discos independientes prensados en frío de MXenos no intercalados e intercalados se midieron utilizando una técnica de cuatro sondas (Cascade Probe Station CPS-1303-24 con cabezal de sonda de 4 puntos Alessi C4S-57, Cascade Microtech, Inc., Beaverton, Estados Unidos). Se puede encontrar una sección experimental detallada (materiales utilizados y técnicas de preparación del material) en la Información complementaria.

[0100] Síntesis de Ti_3AlC_2 . El polvo de Ti_3AlC_2 se sintetizó a partir de una mezcla de Ti_2AlC con TiC en una relación molar 1:1. La mezcla se molió con bolas durante 24 h, se calentó a $10^\circ C/min$ hasta $1350^\circ C$ en un horno tubular bajo flujo de Ar y se mantuvo en estas condiciones durante 2 h. Después de enfriar, el ladrillo ligeramente sinterizado se trituroó con un mortero.

[0101] Síntesis de MXeno. Se trató polvo de Ti_3AlC_2 no tamizado con soluciones de HF a temperatura ambiente (TA), durante 22 h. Las suspensiones resultantes se lavaron cinco veces usando agua desionizada y se centrifugaron para separar el polvo hasta que el pH alcanzó ~4. El polvo negro resultante se dividió en dos porciones. Una pequeña parte de material todavía húmedo se utilizó inmediatamente para la intercalación. El resto se secó al vacío a $100^\circ C$ durante 22 h, se colocó en viales de vidrio tapados y se almacenó en condiciones ambientales para experimentos adicionales.

[0102] Intercalación de MXeno. Para intercalar MXeno, se utilizó hidrazina monohidrato (HM). Se utilizaron dos tipos de polvos : i) tal como se recibieron, lavado, MXeno húmedo y, ii) tipo (i) polvo secado a $100^\circ C$ durante 22 h. Los polvos de MXeno se suspendieron en HM o en una mezcla 1:3 de HM y DMF y se agitaron durante 24 h con un agitador magnético, ya sea a TA oa $80^\circ C$.

[0103] En todos los casos, la relación en peso de HM:MXeno fue de 10:1. Cuando el tratamiento involucró solo hidrazina monohidrato, las suspensiones se filtraron y lavaron con etanol. En el caso de la mezcla de HM y DMF, se

usó DMF para lavar en lugar de etanol. Luego, los polvos se secaron en un desecador al vacío, creado por una bomba de chorro de agua (la presión en el desecador era <10 Torr), a temperatura ambiente durante 24 h o en el horno de vacío ($\sim 10^{-2}$ Torr) a 120°C durante 24 h.

[0104] Otros compuestos orgánicos también fueron juzgados por intercalación en MXeno. Aquellos incluyeron DMSO, urea, DMF, acetona, alcohol etílico, THF, cloroformo, tolueno, tiofeno y formaldehído. El procedimiento para sintetizar los compuestos de intercalación MXeno fue el mismo en todos los casos: i) Se mezclaron 9 muestras ponderadas de Ti_3C_2 , 0,3 g cada una, con 5 ml de cada solvente orgánico (excluyendo urea), luego se agitaron durante 24 h a temperatura ambiente. RT; ii) en el caso de urea, se añadieron 5 ml de una solución acuosa de urea al 50% en peso a 0,3 g de Ti_3C_2 y se agitó durante 24 horas a 60°C . Posteriormente, las soluciones coloidales resultantes se filtraron y se secaron en un desecador al vacío a TA.

[0105] Desintercalación de MXeno. Para desintercalación hidrazina/DMF, el polvo reaccionado se pesó cuidadosamente, se colocó en un crisol de grafito y se desgasificó a TA en vacío ($\sim 10^{-6}$ Torr) durante 24 h. Mientras estaba al vacío, el polvo se calentó luego a 200°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se mantuvo a esta temperatura durante 72 h y se enfrió a temperatura ambiente. El polvo permaneció al vacío durante otras 48 h antes de ser recuperado. Entre su retirada del horno y el nuevo pesado, la muestra se expuso al aire ambiente durante ~ 3 min.

[0106] Preparación de discos MXeno prensados. Los polvos de MXeno no intercalados e intercalados se prensaron en frío hasta una carga correspondiente a una tensión de 0,8 GPa utilizando una prensa de pastillas hidráulica manual (Carver, Modelo 4350.L, Carver, Inc., Wabash, EE.UU.). Los discos resultantes tenían 12,5 mm de diámetro y un grosor de 228 a 432 μm .

Ejemplo 14.2. Observaciones sobre los resultados de experimentos que intercalan intercaladores caoliníticos.

[0107] De acuerdo con la estructura en capas aparente de materiales MXeno, sus comportamientos de intercalación parece asemejarse a la de las arcillas. Se estudiaron numerosos compuestos para la intercalación de arcillas, tales como formamida y sus derivados, dimetilsulfóxido (DMSO), urea, sales de metales alcalinos, alquilaminas de cadena larga, entre otros. El monohidrato de hidracina (HM) o $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, es probablemente el agente de intercalación más común para las arcillas. Se intercala en el espacio de la capa intermedia entre las láminas de hidróxido de aluminio octaédrico y sílice tetraédrico, lo que da como resultado una expansión del parámetro de red de arcilla c , c -LP, a lo largo de $[0001]$ de 7,2 a 10,3-10,4 Å. Como se muestra a continuación, la intercalación de hidrazina y la co-intercalación con DMF entre las capas de Ti_3C_2 también resultó en un aumento del parámetro de red c , en este caso de 19,5 Å a 25,48 Å y 26,80 Å, respectivamente. La desintercalación parcial de la hidrazina se produjo calentando el Ti_3C_2 intercalado a 120°C en vacío y desintercalando tanto la hidrazina como la DMF a 200°C . La comparación de la simulación de dinámica molecular y los resultados experimentales sugirió que se inserta una monocapa casi completa de hidracina entre las capas de Ti_3C_2 del huésped. La intercalación de Ti_3C_2 con urea y dimetilsulfóxido (DMSO), así como la intercalación de Ti_3CN y TiNbC con hidrazina y DMSO demostrada en este estudio, sugieren la posibilidad de síntesis de docenas de nuevos compuestos de intercalación basados en carburos y carbonitruros. de metales de transición.

[0108] El esquema de intercalación de HM en el MXeno se muestra en la **FIG. 45A**. Los picos de difracción de rayos X (XRD) (001) de MXeno más pronunciados antes de la intercalación con HM y/o DMF, todavía estaban presentes después de la intercalación, pero se desplazaron a ángulos 2θ más bajos (**FIG. 45B-C**, **FIG. 46**). La **Tabla 5** resume los valores de c -LPs para HM y HM en materiales tratados con DMF. El c -LP del material inicial fue $19,5 \pm 0,1$ Å, un valor que no cambia mucho con el tratamiento posterior a la intercalación. Después de que el polvo inicial fue expuesto a HM y HM en DMF a 80°C durante 24 h, los c -lps aumentó a $25,48 \pm 0,02$ Å y $26,8 \pm 0,1$ Å, respectivamente. El mayor aumento de c -LP en el último caso apunta a un efecto sinérgico cuando el HM se disolvió en DMF antes de su intercalación. Observe que cuando solo se usó DMF, el aumento de c era muy pequeña ($22,9 \pm 0,2$ Å), lo que sugiere intercalación limitada.

[0109] Cuando los polvos intercalados con HM se calentaron a 120°C , sus c -lps disminuyeron de 25,48 a $20,6 \pm 0,3$ Å (**FIG. 45B-iii** y la **FIG. 45C-iii**), que significa que el proceso de intercalación era reversible. Por el contrario, calentar los polvos intercalados con HM y DMF a 120°C dio como resultado una pequeña reducción en c -LP (**FIG. 45B-ii**, **FIG. 45C-ii**). Sin embargo, cuando el mismo polvo era seco al vacío a 200°C , la c -LP disminuyó a $20,1 \pm 0,5$ Å (**FIG. 45B-ii**, la **FIG. 45B-ii**). De ello se deduce que la combinación HM/DMF fue más resistente a la desintercalación que HM solo. Sin estar limitado por la exactitud de ninguna teoría en particular, esto podría deberse a un punto de ebullición más alto de DMF (153°C) en comparación con el de HM (114°C).

Tabla 5. Parámetros de c-celosía, en Å, para MXeno y MXeno no intercalados tratados con HM, HM y DMF, y secados en diferentes condiciones

Intercalante	No intercalado	MD-no intercalado	HM (XRD)‡	MD (relación N/C 0,375)	HM en DMF (XRD)‡
Material inicial *	19,5 ± 0,1	19,85 ± 0,01	25,48 ± 0,02	25,31 ± 0,04	26,8 ± 0,1
Después de secar a 120°C	19,5 ± 0,1	N/A	20,6 ± 0,3	N/A	26,0 ± 0,2
Secado al vacío a 200°C	19,3 ± 0,2	N/A	N/A	N/A	20,1 ± 0,5
* Antes de la intercalación, el polvo a base de Ti ₃ C ₂ se secó a 100°C durante 22 h. ‡ Ambos tratamientos HM y HM en DMF se llevaron a cabo a 80°C durante 24 h.					

[0110] El XRD mostró consistentemente que MXeno se intercala con HM. La ausencia de picos XRD correspondientes a un c-LP de 19,5 Å (**FIG. 45B-i**, **FIG. 45C-i**) implicaba que casi todo el espacio entre las capas de MXeno estaba intercalado.

[0111] Los espectros XPS (**FIG. 47**) proporcionaron más pruebas de intercalación. Como se describió anteriormente, la muestra de Ti₃C₂ exfoliada pura mostró la presencia de enlaces Ti-C y Ti-O, así como grupos OH sugeridos por el pico O1s observado alrededor de 530 eV. En el caso de muestras intercaladas, la señal N1s se observó alrededor de 400 eV en espectros XPS de ambos Ti₃C₂ tratados con HM y HM/DMF (recuadros en la **FIG. 47A** y **B**, respectivamente). Como era de esperar, no se detectaron picos de nitrógeno en Ti₃C₂ puro.

[0112] Las imágenes SEM de los polvos de Ti₃C₂ exfoliados, antes y después del tratamiento con HM en DMF a 80°C durante 24 h, se muestran en la **FIG. 48A-B**, respectivamente, confirmaron que: (i) el MXeno permanece exfoliado después de la intercalación, y (ii) las capas aparentemente se espesan (**Figura 48B**) pegando monocapas juntas formando laminillas de 20-50 nm de espesor. Estas estructuras se formaron cuando los orgánicos actúan como ligamentos adhesivos, uniendo las monocapas de MXeno.

[0113] Los fragmentos más pequeños unidos a los bordes de un mayor tamaño de partículas MXeno en la **FIG. 48B** eran desechos que muy probablemente se formaron durante la agitación prolongada (24 h) con una barra agitadora magnética. Estos desechos nunca se han observado para Ti₃C₂ no intercalado. Su formación sugiere un modo diferente de fractura de las capas de MXeno después de la intercalación.

[0114] Las imágenes TEM y los correspondientes patrones SAED de Ti₃C₂ intercalados con HM en DMF a 80°C durante 24 h (**FIG. 48A-F**) no mostraron cambios significativos en la estructura de los planos basales del Ti₃C₂ después de la intercalación (**FIG. 48C** y recuadro en la **figura 48D**). Cuando se observaron láminas separadas de MXeno, sus patrones SAED (**FIG. 48F**) confirmaron la misma estructura cristalina hexagonal de los planos basales de la muestra intercalada típica tanto para Ti₃C₂ MXeno exfoliado (inserto en la **FIG. 48D**) como para fase no exfoliada Ti₃AlC₂ MAX. Las mediciones de los espaciamentos d para los materiales intercalados dieron los valores de 2,648 Å y 1,540 Å para los planos de celosía (0110) y (1210), respectivamente. Estos valores dan como resultado un a-LP de 3,057 Å, un valor que está en excelente acuerdo con el a-LP de Ti₃C₂ exfoliada antes de la intercalación, así como Ti₃AlC₂ no exfoliada, viz. 3,058 Å.

[0115] También se ensayaron otros intercalantes potenciales. Se probaron los siguientes compuestos orgánicos: tiofeno, etanol, tetrahidrofurano, formaldehído, cloroformo, tolueno, hexano, DMSO y urea. De éstos, sólo DMSO y urea resultaron en un aumento de los c-lps de 19,5 ± 0,1 Å a 35,04 ± 0,02 Å y 25,00 ± 0,02 Å, respectivamente (**FIG. 49**). La intercalación de estos compuestos estuvo de acuerdo con los datos reportados para la caolinita.

[0116] Curiosamente, los patrones de DRX tomados 3 semanas después de la intercalación inicial DMSO (**Fig. 49-ii**) mostraron una reducción hacia abajo incluso más grande de los picos (002) correspondientes a un c-LP de 44,8 ± 0,1 Å. Con base en esta observación, junto con el hecho de que los polvos de MXeno son altamente higroscópicos y durante el mismo período de tiempo se vuelven cada vez más húmedos, este aumento adicional de c-LP con el tiempo puede deberse a la intercalación de H₂O del aire ambiente en el espacio entre capas pre-abierto del MXeno intercalado, seguido de la condensación capilar de agua. Este efecto solo se observó para los polvos MXeno intercalados con DMSO.

[0117] Aunque los resultados anteriormente se obtuvieron en Ti₃C₂, otros MXenos pueden ser intercalados en una manera similar. Para demostrar que la intercalación era un fenómeno general y no propiedad exclusiva del MXeno basado en Ti₃C₂, el tratamiento de otros dos miembros de la familia MXeno, Ti₃CN y TiNbC, se realizó con HM. Como en el caso de Ti₃C₂, el desplazamiento del pico principal de XRD a ángulos 2θ inferiores (**Figura 50**) confirmó su intercalación. Es importante señalar que una de esas fases era un carbonitrúro con la misma fórmula general que

Ti_3C_2 (M_3X_2), mientras que la otra representaba un tipo diferente de MXeno con la fórmula M_2X (TiNbC), de acuerdo con el pensamiento de que otros MXenos también pueden formar compuestos de intercalación.

[0118] Para apoyar aún más el hecho de intercalación, se midió la resistividad de MXenos no intercalados y MXenos tratados con HM (**Tabla 6**). La expansión del espacio de van der Waals entre hojas requiere energía que proviene de la transferencia de carga entre el huésped y MXeno, y altera la cantidad de portadores de carga, lo que afecta la conductividad. Como era de esperar, los valores de resistividad de todas las muestras intercaladas fueron más altos que los de las no intercaladas debido al aumento de sus c -LP después de la intercalación. La diferencia en la magnitud del aumento de resistividad para diferentes MXenos intercalados en relativamente la misma expansión podría explicarse parcialmente por un número diferente de capas atómicas de MXeno. En el caso de M_3X_2 , la resistividad aumentó en un orden de magnitud mientras que se observa un aumento en dos órdenes para los compuestos M_2C . Es importante tener en cuenta que los valores de resistividad pueden verse afectados por la densidad de la muestra y la presión utilizada para comprimir los discos. Por ejemplo, la resistividad de la hoja de Ti_3C_2 no intercalado prensado a 0,8 GPa informada en la **Tabla 6** fue menor que el prensado a 1 GPa.

Tabla 6. Resistividad laminar, resistividad y densidad de discos prensados en frío para diferentes MXenos y MXenos no intercalados tratados con monohidrato de hidracina (HM).

Muestra	Resistividad de hoja, $\Omega/\square$		Resistividad, Ωm		Densidad, g/cm^3	
	No intercalado	HM tratado	No intercalado	HM tratado	No intercalado	HM tratado
Ti_3C_2	61	243	0,016	0,056	2,58	2,71
Ti_3CN	43	711	0,011	0,249	3,22	2,90
Nb_2C	321	12806	0,139	4,977	3,75	3,47
TiNbC	230	44661	0,092	17,471	3,67	3,01

[0119] Las propiedades de compuestos de intercalación, incluyendo conductividad eléctrica discutidos anteriormente, en gran medida se determinan por la cantidad, disposición y reacciones de las moléculas huésped con el material huésped. Además, la estructura del intercalante a menudo proporcionaba una clave para descifrar los mecanismos de intercalación. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la complejidad de este problema fue ilustrada por la gran cantidad de literatura sobre la estructura de la intercalación de HM en arcillas.

[0120] En cuanto a la co-intercalación de HM y DMF, se proporcionaron consideraciones geométricas solamente simples. El aumento de c -LP en 7,3 Å sobre el MXeno no intercalado, medido para este material después de la intercalación a temperatura ambiente (**Tabla 5**) podría explicarse por la inserción de moléculas tanto de HM como de DMF. Sobre la base del aumento medido experimentalmente en MXeno c -LP, tras la co-intercalación de HM y DMF, se puede sugerir la inserción de 1 molécula de N_2H_4 y 1 DMF en una configuración de pila en el espaciado entre capas de MXeno. El aumento resultante en c -LP (7,3 Å) es, en este caso, cercano a la suma de 2,4 Å y 5,0 Å- los cambios en c -LPs reportados para caolinitas intercaladas con N_2H_4 y DMF, respectivamente. Como se señaló anteriormente, la reducción de este valor a 6,5 Å después del secado a 120°C (**Tabla 5**) podría atribuirse a la desintercalación parcial de las moléculas de HM, dejando atrás las moléculas de DMF.

Ejemplo 15: Resistividades de hoja y ángulos de contacto de discos MX-eno.

[0121] Para medir las resistencias de hoja y el ángulo de contacto de varias composiciones MXeno, discos MXeno (25 mm de diámetro, 300 μm de espesor) fueron prensados en frío de los polvos reaccionados. Estos últimos se colocaron en una matriz y se prensaron en frío a una carga correspondiente a una tensión de 1 GPa. Las resistencias de la superficie o de la hoja de los discos MXeno independientes prensados en frío se midieron utilizando una técnica de cuatro sondas (Cascade Probe Station CPS-1303-24 con cabezal de sonda de 4 puntos Alessi C4S-57, Cascade Microtech, Inc., Beaverton, EE.UU.).

[0122] También se realizaron mediciones del ángulo de contacto de agua desionizada a temperatura ambiente usando la técnica de la gota sésil. Se colocaron gotas de agua de diez microlitros sobre las superficies de discos MXeno prensados en frío. Los ángulos de contacto se midieron a partir de fotografías tomadas con una cámara CCD con una precisión de aproximadamente $\pm 3^\circ$.

[0123] Las densidades de los discos de prensado en frío de las diversas composiciones MXeno (**Tabla 7**) variaron entre 2,91 g/cm^3 para Ti_2C a 6,82 g/cm^3 para Ta_4C_3 . Si se asumen los parámetros de celosía c enumerados en la Tabla 1 y las superficies terminadas en OH de las láminas MXeno, entonces es posible calcular las densidades teóricas. La última fila de la **Tabla 7** enumera las densidades medidas de los discos prensados. Los números entre paréntesis enumeran el % de densidades teóricas que van desde 50 hasta aprox. 65%.

[0124] La resistividad de hoja y resistividades de los diversos discos MXeno también se muestran en la **Tabla 7**. Los valores de resistividad son más altos que las fases MAX antes del tratamiento ($<10 \Omega/\square$), presumiblemente debido a la sustitución de las capas A con OH y/o F. Cuando se supone que los grupos de superficies son similares en todas

las fases MAX exfoliadas, la diferencia en la resistividad entre las diferentes fases puede explicarse parcialmente por el diferente número de capas atómicas (3, 5 y 7 para M_2X , M_3X_2 y M_4X_3 fases, respectivamente). Es importante notar que los valores de resistividad reportados en la **Tabla 7** deben ser significativamente más altos que los de las hojas de MXeno individuales debido al método por el cual se midió la resistividad. Por ejemplo, la resistividad del Ti_3AlC_2 sinterizado a granel es de $0,39 \text{ m } \Omega\text{m}$. Cuando los polvos de Ti_3AlC_2 se prensaron en frío a 1 GP, su resistividad aumentó a $1200 \text{ } \mu\Omega\text{-m}$, un aumento de tiempo de aproximadamente 3000.

[0125] Los resultados de la medición del ángulo de contacto para las gotas de agua en los discos prensados en frío de las fases exfoliadas también se enumeran en la **Tabla 7**. Estos valores son más bajos que los de las fases MAX correspondientes, que también se midieron en este trabajo sobre muestras prensadas en frío, que estaban alrededor de 60° . La reducción del ángulo de contacto puede explicarse por la presencia de grupos de superficie OH después del tratamiento con HF. En contraposición, el grafeno se puede transformar de superhidrofóbico a superhidrófilo alterando los grupos de superficie. La hidrofilia de los MXenos sería una ventaja cuando se utilizan electrolitos acuosos en dispositivos de almacenamiento de energía o se dispersan en agua y alcoholes para su procesamiento posterior.

Tabla 7. Resistividad y ángulo de contacto del agua en discos independientes prensados en frío para diferentes fases exfoliadas y sus densidades					
Propiedad	Ti_2C	$TiNbC$	Ti_3CN_x	Ta_4C_3	Ti_3C_2
Resistividad, $\Omega/\square$	339	171	125	104	22
Resistividad, Ωm	0,068	0,052	0,037	0,021	0,005
Ángulo de contacto, grados	32	31	27	41	34
Densidad de los discos prensados en frío a, g/cm^3 (% del teórico)	2,91 (62%)	3,23 (52%)	2,95 (64%)	6,82 (53%)	3,12 (60%)
^a Las densidades se estimaron a partir de las dimensiones y pesos de los discos prensados en frío. El número entre paréntesis es la densidad teórica relativa asumiendo la terminación OH de las superficies MX-eno y los parámetros c enumerados en la Tabla 1 .					

[0126] Como los expertos en la técnica apreciarán, son posibles numerosas modificaciones y variaciones de la presente descripción a la luz de estas enseñanzas, y todas se contemplan por la presente. Por ejemplo, además de las realizaciones descritas en este documento, la presente divulgación contempla y reivindica aquellas invenciones que resultan de la combinación de características citadas en este documento y las de las referencias de la técnica anterior citadas que complementan las características de la presente divulgación. De manera similar, se apreciará que cualquier material, característica o artículo descrito se puede usar en combinación con cualquier otro material, característica o artículo, y tales combinaciones se consideran dentro del alcance de esta descripción. Como se indicó anteriormente, la presente invención es un conjunto apilado según la reivindicación 1. Otras realizaciones de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

REIVINDICACIONES

1. Un conjunto apilado de al menos dos capas que tienen superficies primera y segunda, comprendiendo cada capa:

5 una matriz sustancialmente bidimensional de células de cristal, teniendo cada célula de cristal la fórmula empírica de $M_{n+1}X_n$, de manera que cada X se coloca dentro de una matriz octaédrica de M; en donde M es al menos un metal del Grupo IIIB, IVB, VB o VIB; cada X es C, N o una combinación de los mismos; y $n = 1, 2$ o 3 ;

10 en donde las capas se caracterizan por tener un área superficial promedio y una distancia entre capas; y en donde un intercalador caolínico está intercalado entre al menos algunas de las capas, y en donde el intercalador caolínico es hidrazina, DMSO, urea, N,N-dimetilformamida, N-metilformamida (NMF) o 1-metilo-2-pirrolidona (NMP).

15 2. El conjunto apilado de la reivindicación 1, en donde $M_{n+1}X_n$ comprende Sc_2C , Sc_2N , Ti_2C , Ti_2N , Mo_2C , V_2C , V_2N , Cr_2C , Cr_2N , Zr_2C , Zr_2N , Nb_2C , Nb_2N , HF_2C , HF_2N , Ti_3C_2 , Ti_3N_2 , V_3C_2 , V_3N_2 , Ta_3C_2 , Ta_3N_2 , Ti_4C_3 , Ti_4N_3 , V_4C_3 , V_4N_3 , Ta_4C_3 , Ta_4N_3 , o una combinación de los mismos.

20 3. El conjunto apilado de la reivindicación 2, en donde $M_{n+1}X_n$ comprende Ti_2C , V_2C , Mo_2C , Ti_2N , Ti_3C_2 , Ti_3N_2 , Ti_4C_3 , Ti_4N_3 , Ta_3C_2 , Ta_3N_2 , Ta_4C_3 o Ta_4N_3 , o una combinación de los mismos.

4. El conjunto apilado de la reivindicación 3, en donde $M_{n+1}X_n$ comprende Ti_3C_2 , $TiNbC$, Nb_2C , Ti_3CN , Ti_2C , Ta_4C_3 o $(V_{1/2}Cr_{1/2})_3C_2$.

25 5. El conjunto apilado de la reivindicación 1, en donde $M_{n+1}X_n$ es Ti_3C_2 , $TiNbC$, Ti_3CN o Ti_2C .

6. El conjunto apilado de la reivindicación 5, en donde $M_{n+1}X_n$ es Ti_3C_2 .

30 7. El conjunto apilado de la reivindicación 1, en donde al menos una de las superficies se ha unido al mismo alcóxido, carboxilato, haluro, hidróxido, hidruro, óxido, subóxido, nitruro, subnitruro, sulfuro, tiol o una combinación de los mismos.

8. El conjunto apilado de la reivindicación 1, en donde el número de capas está en el intervalo de 2 a 50.

35 9. El conjunto apilado de la reivindicación 1, en donde el área promedio de las capas está en el intervalo de 100 nm^2 a 10.000 nm^2 o de $100 \text{ }\mu\text{m}^2$ a $10.000 \text{ }\mu\text{m}^2$.

40 10. El conjunto apilado de la reivindicación 1, presentando dicho conjunto al menos 65% de transparencia a al menos una longitud de onda de luz en un intervalo de 250 nm a 850 nm y una resistividad superficial de menos de 50 micro-ohmios-metro.

11. Un dispositivo o electrodo de almacenamiento de energía que comprende el conjunto apilado de la reivindicación 1.

45

50

55

60

65

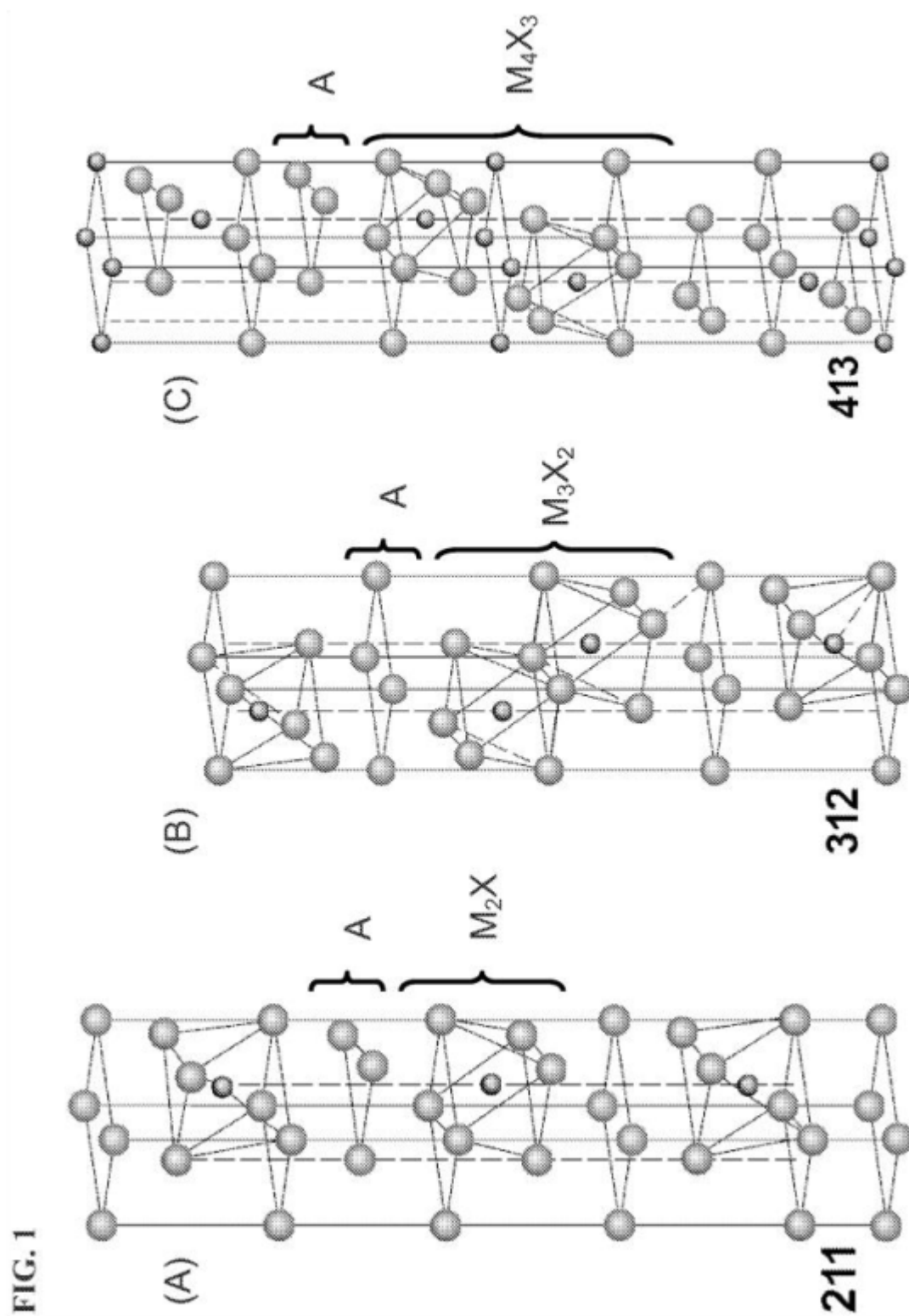


FIG. 2

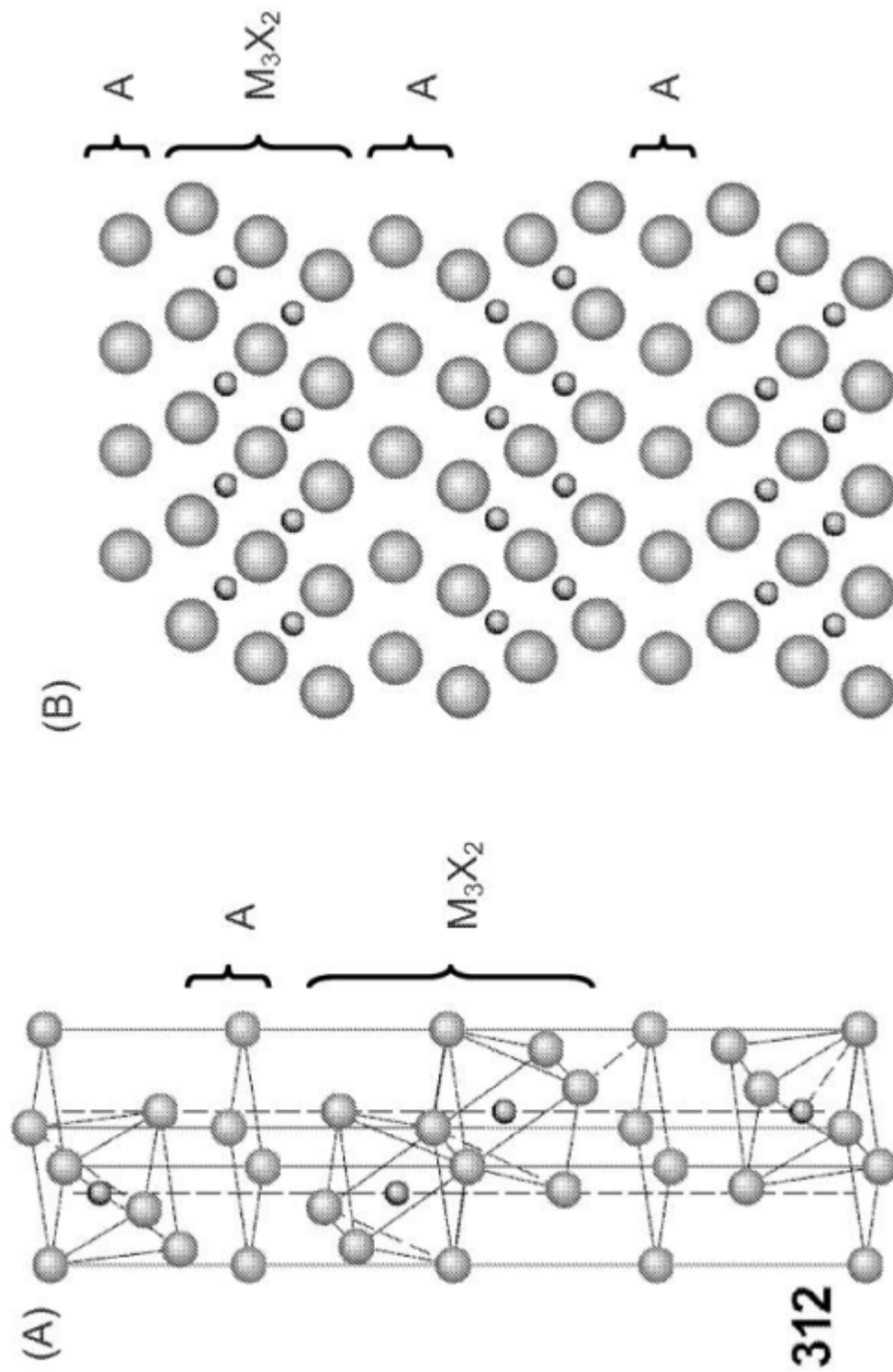


FIG. 3

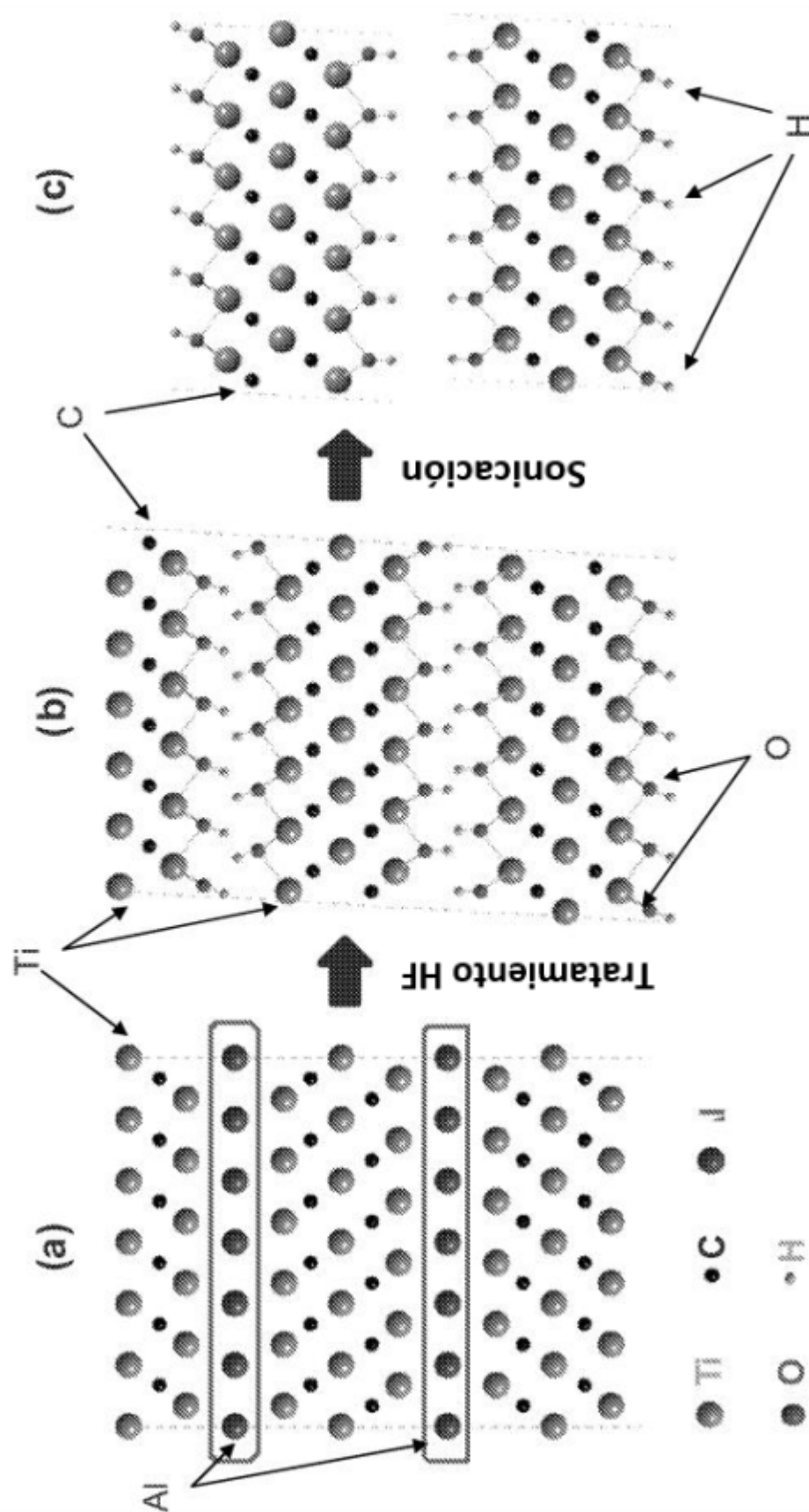


FIG. 4

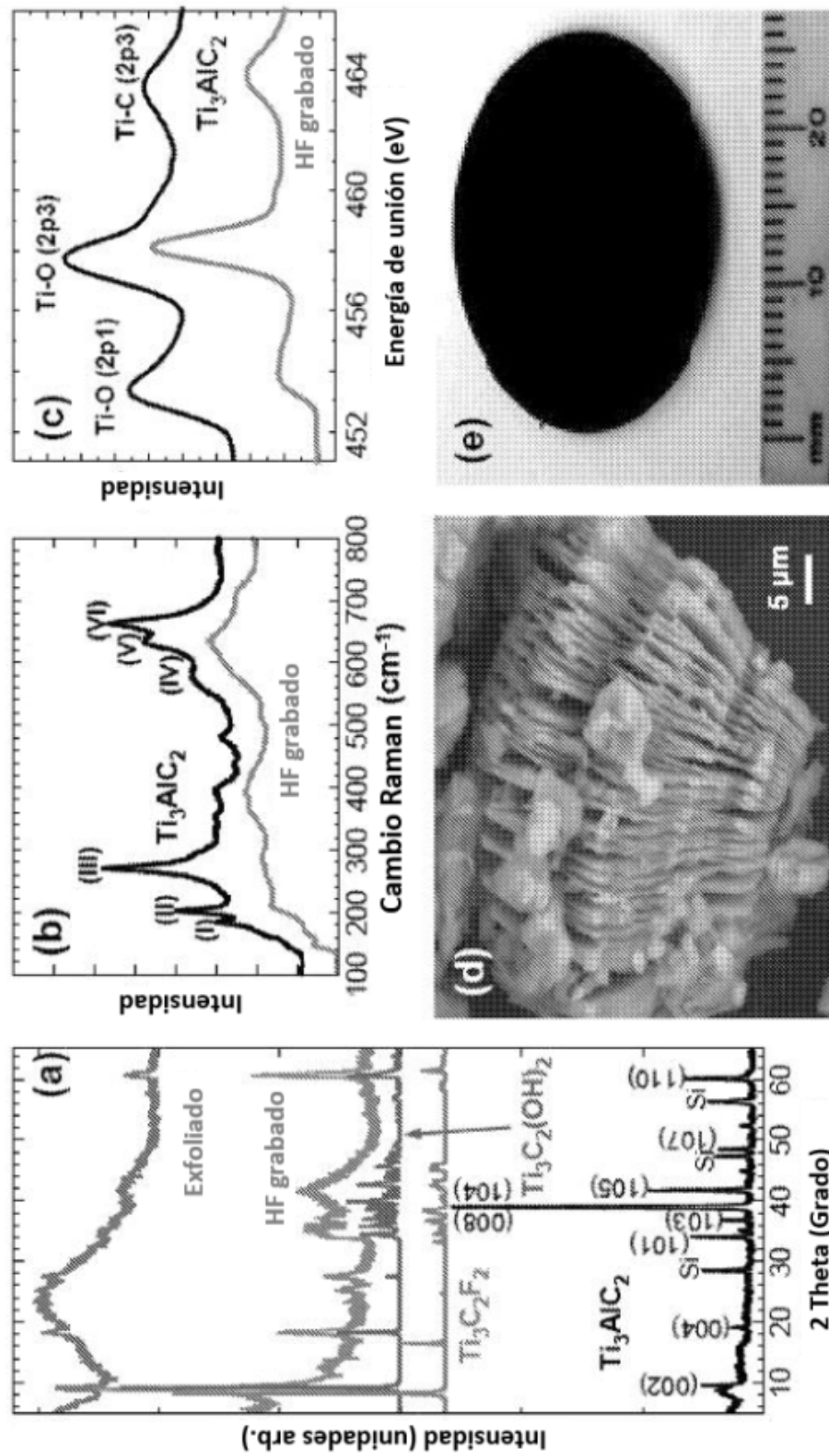


FIG. 5

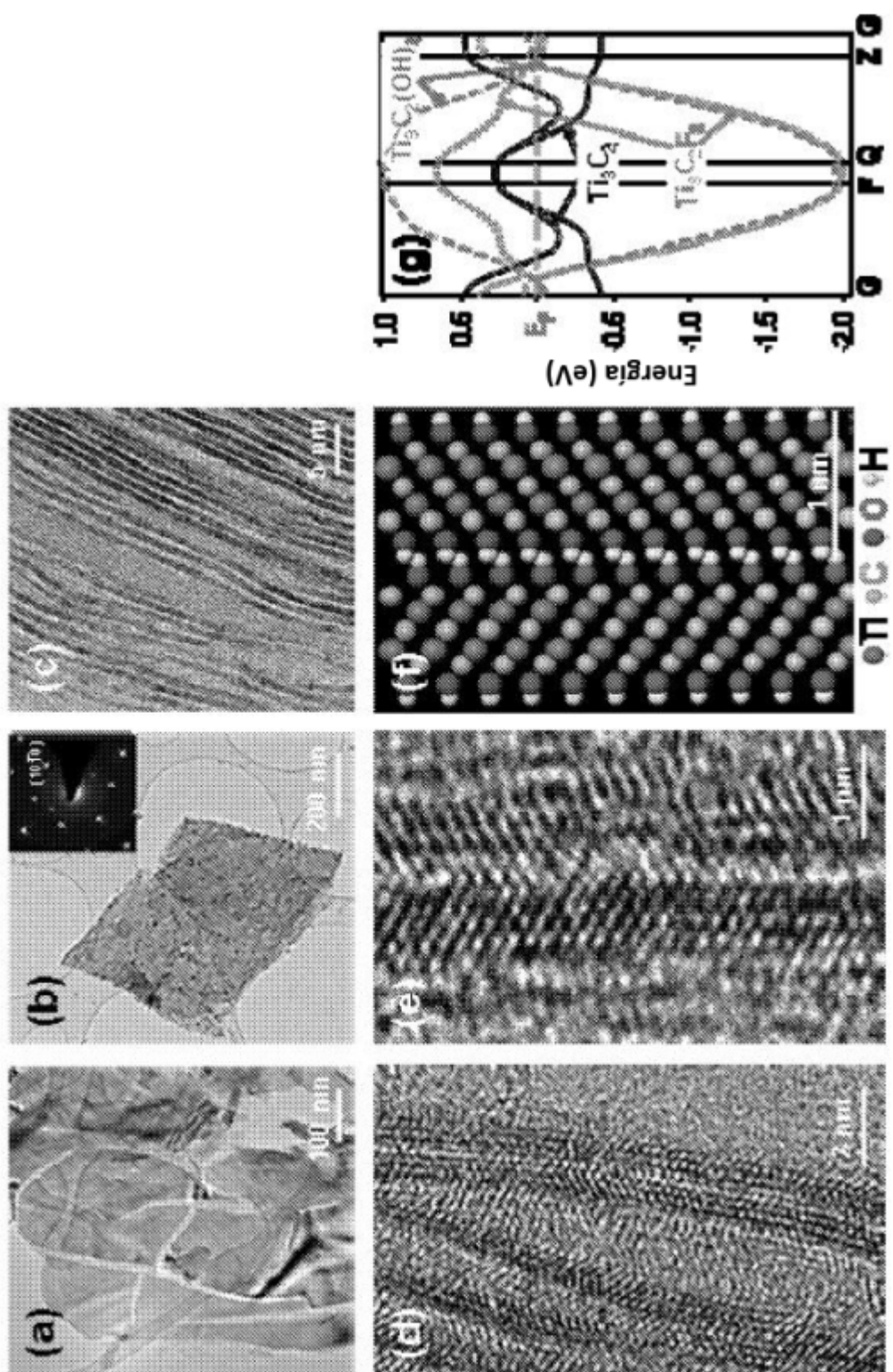


FIG. 6

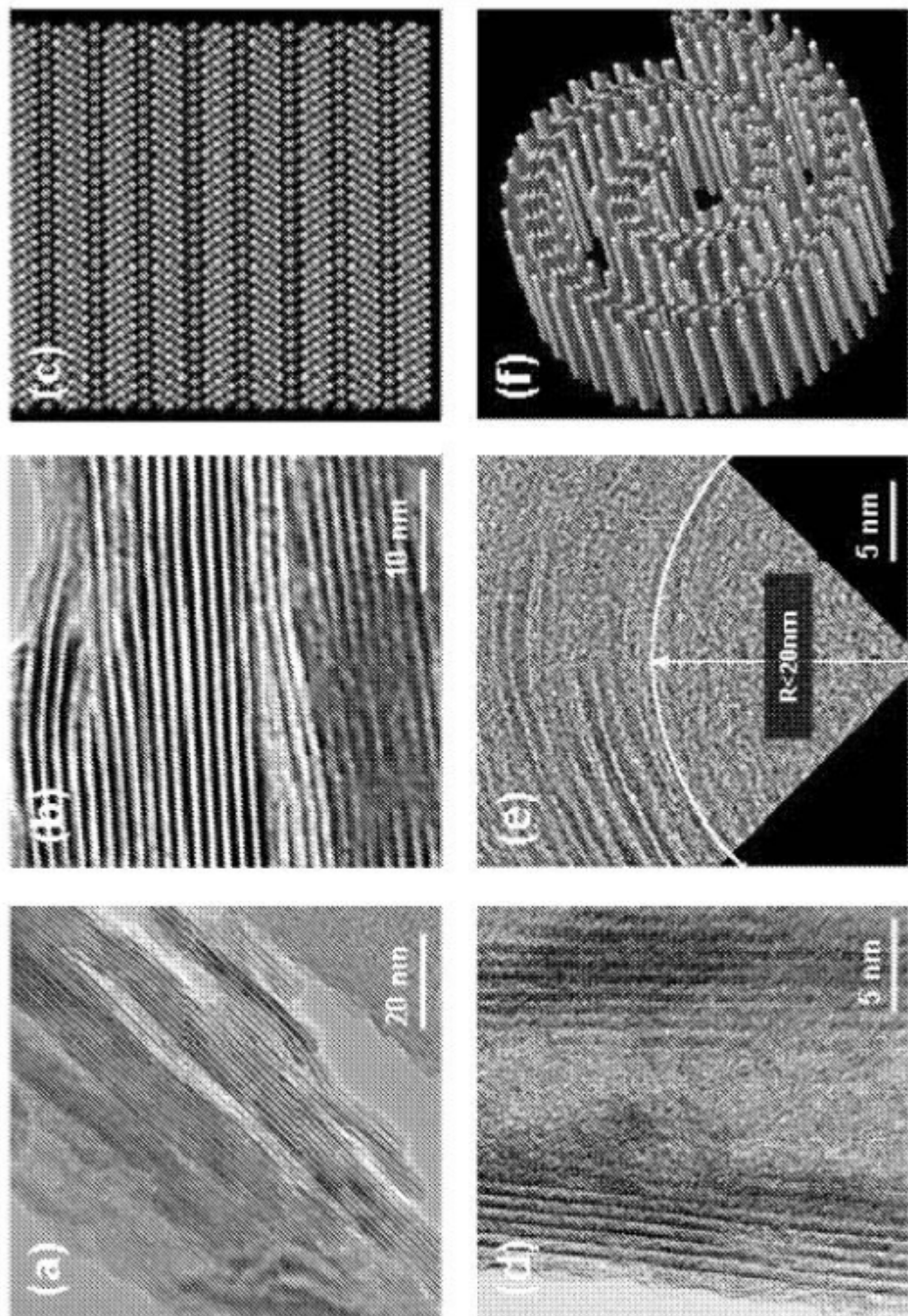


FIG. 7

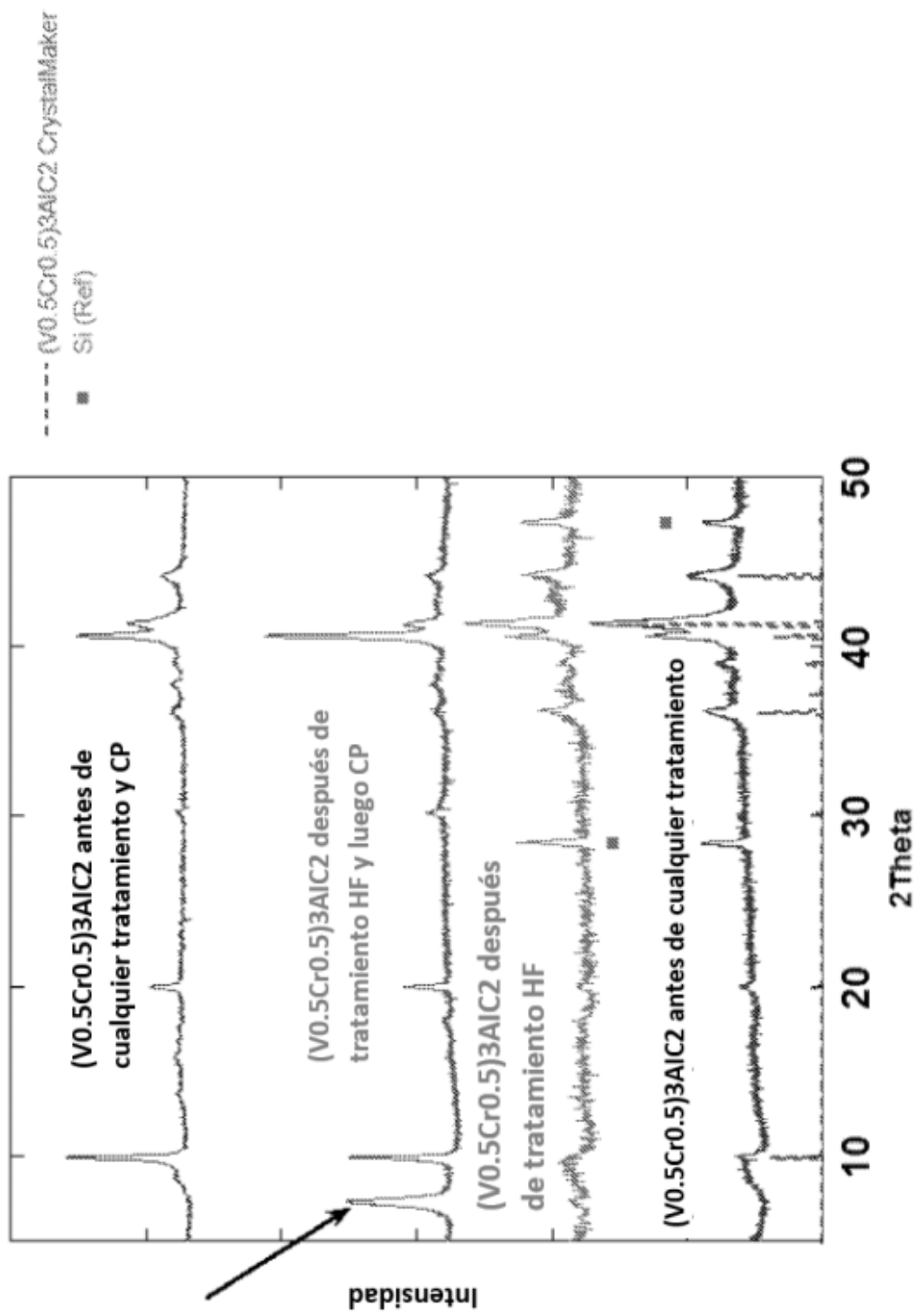


FIG. 8

Ti_2AlC HF 10% 10 h a TA

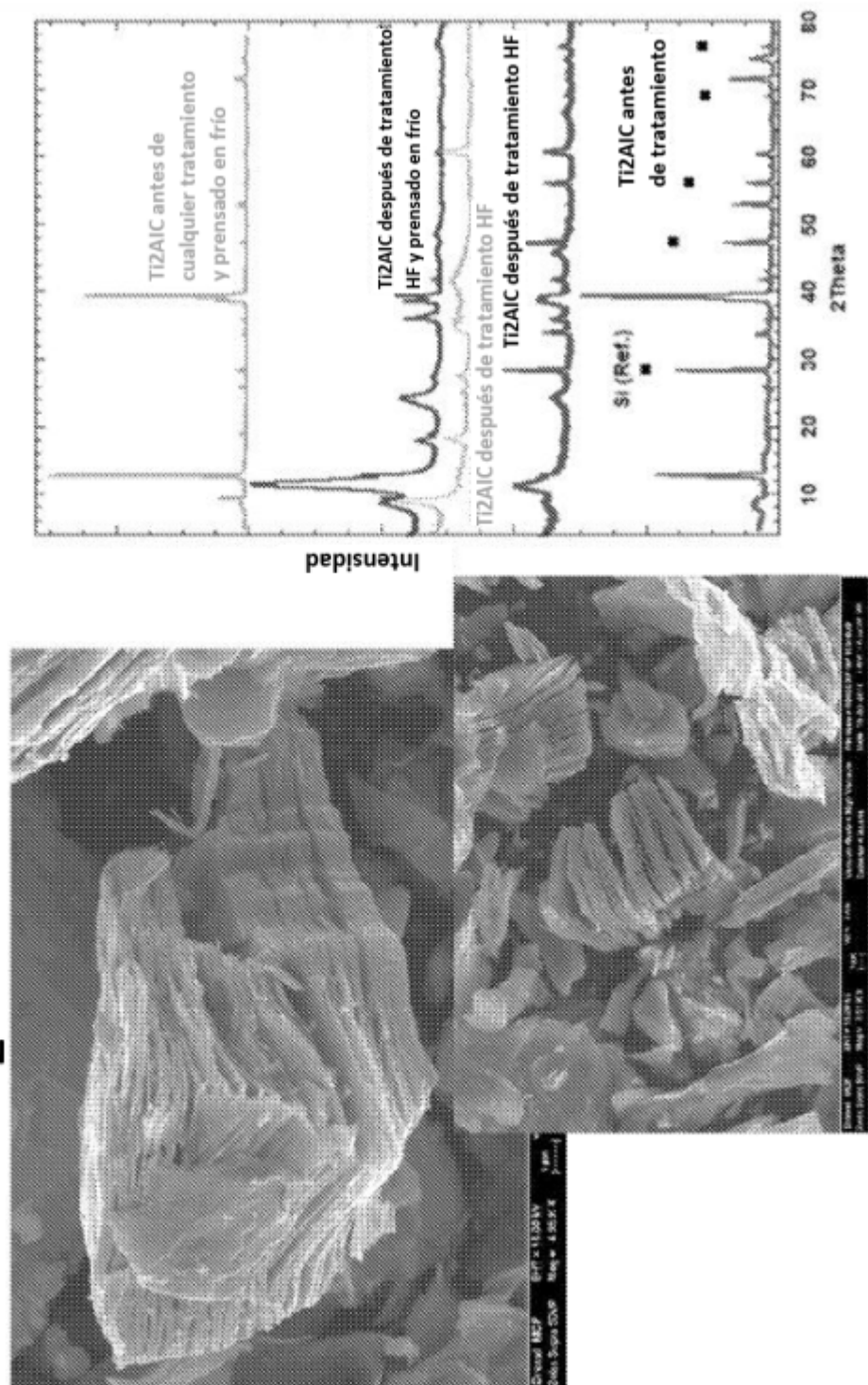


FIG. 9

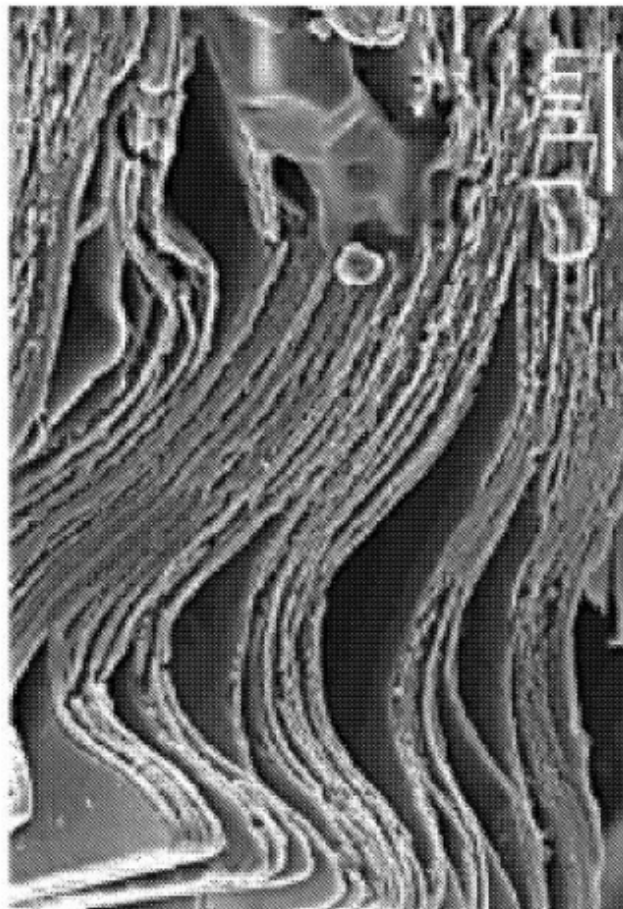
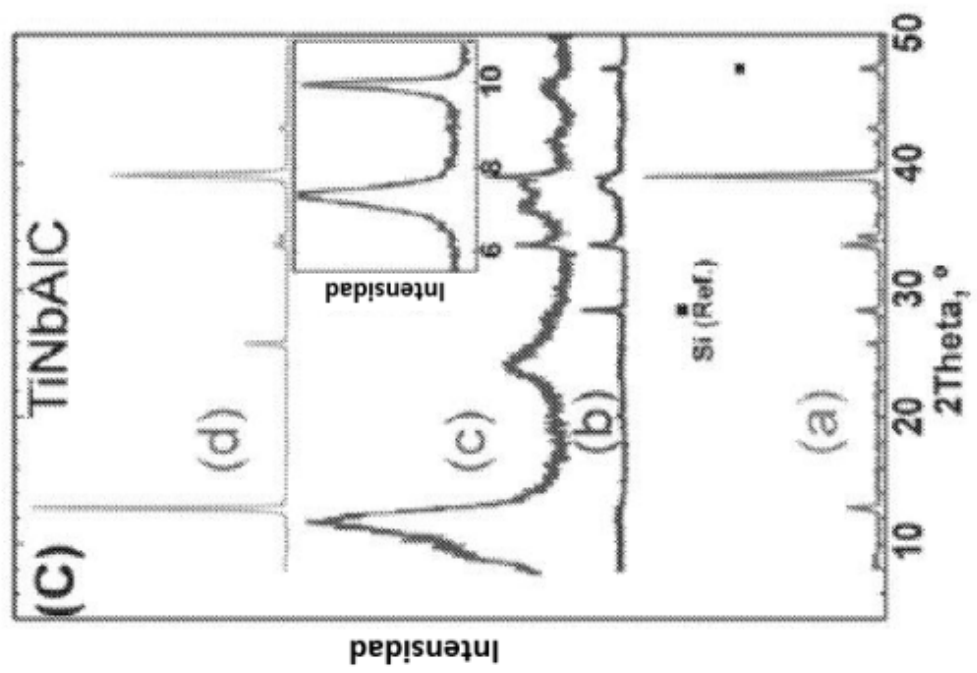


FIG. 10

Ta_4AlC_3 HF 50% 72 h a TA

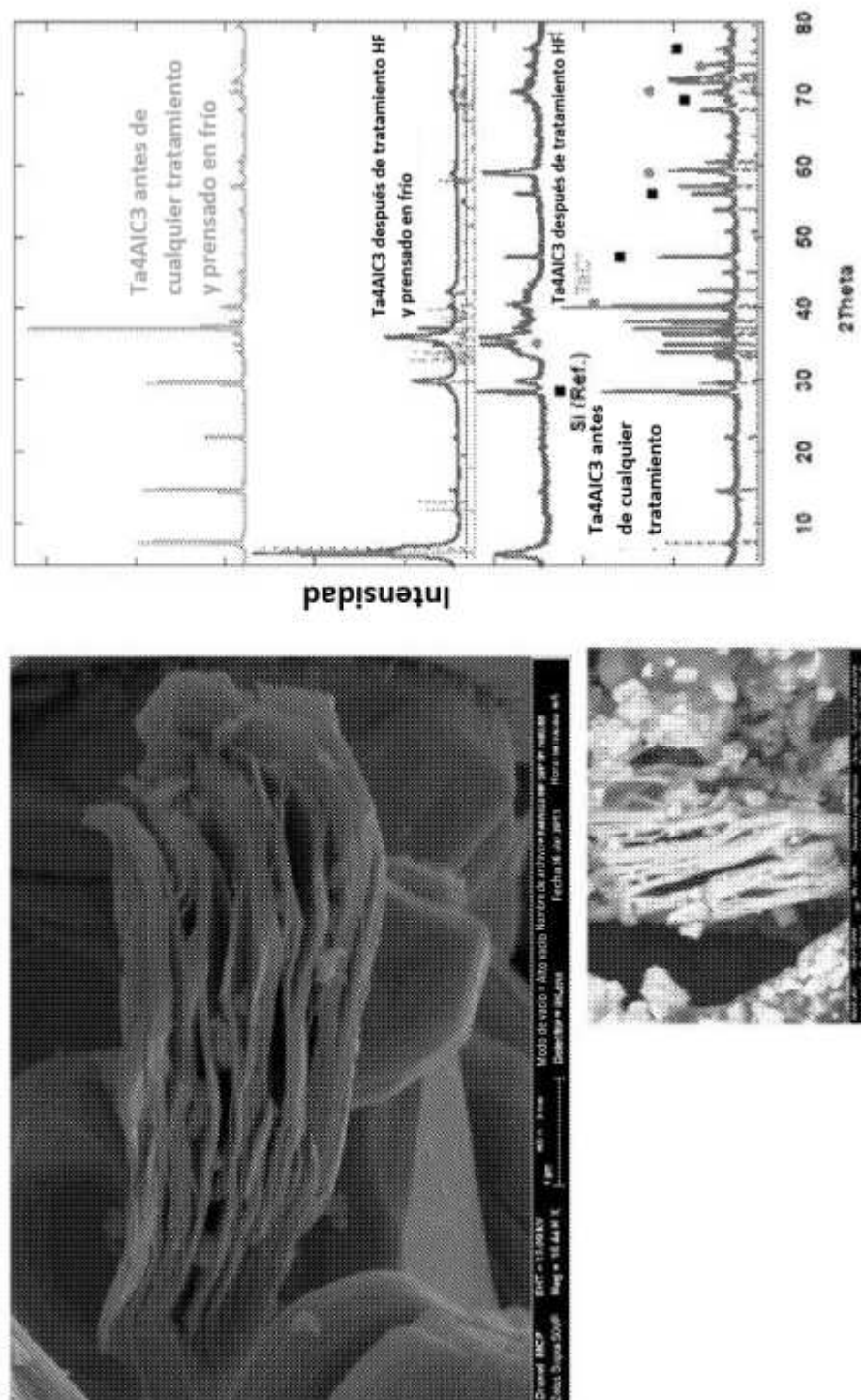


FIG. 11

Ti_3AlCN HF 30% 18 h a TA

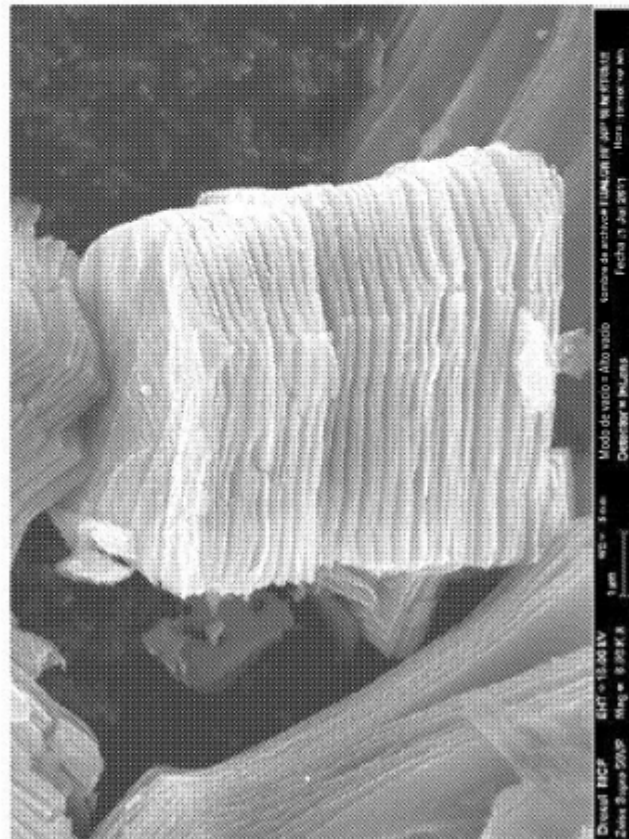
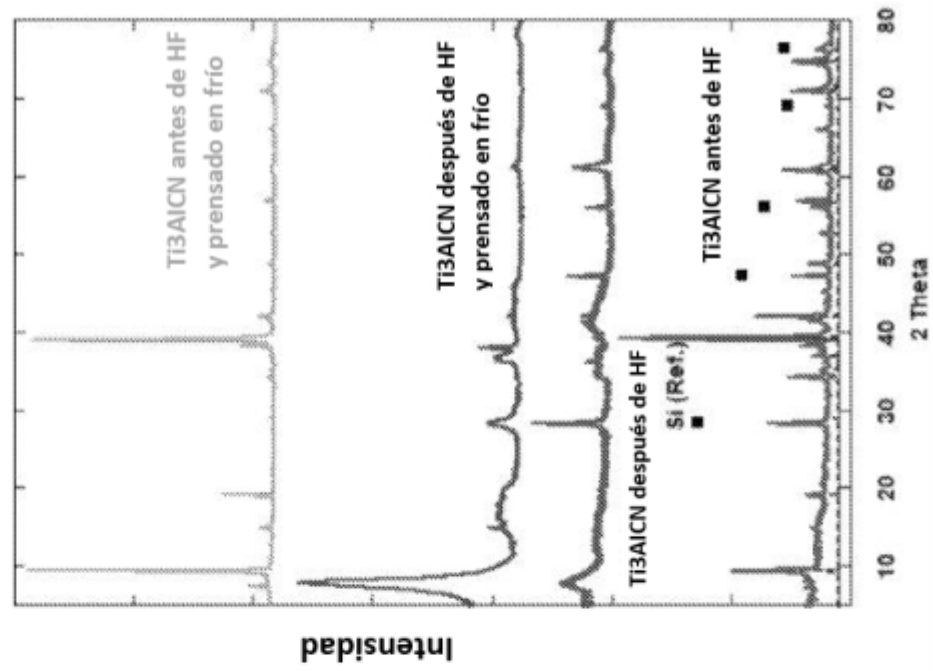


FIG. 14

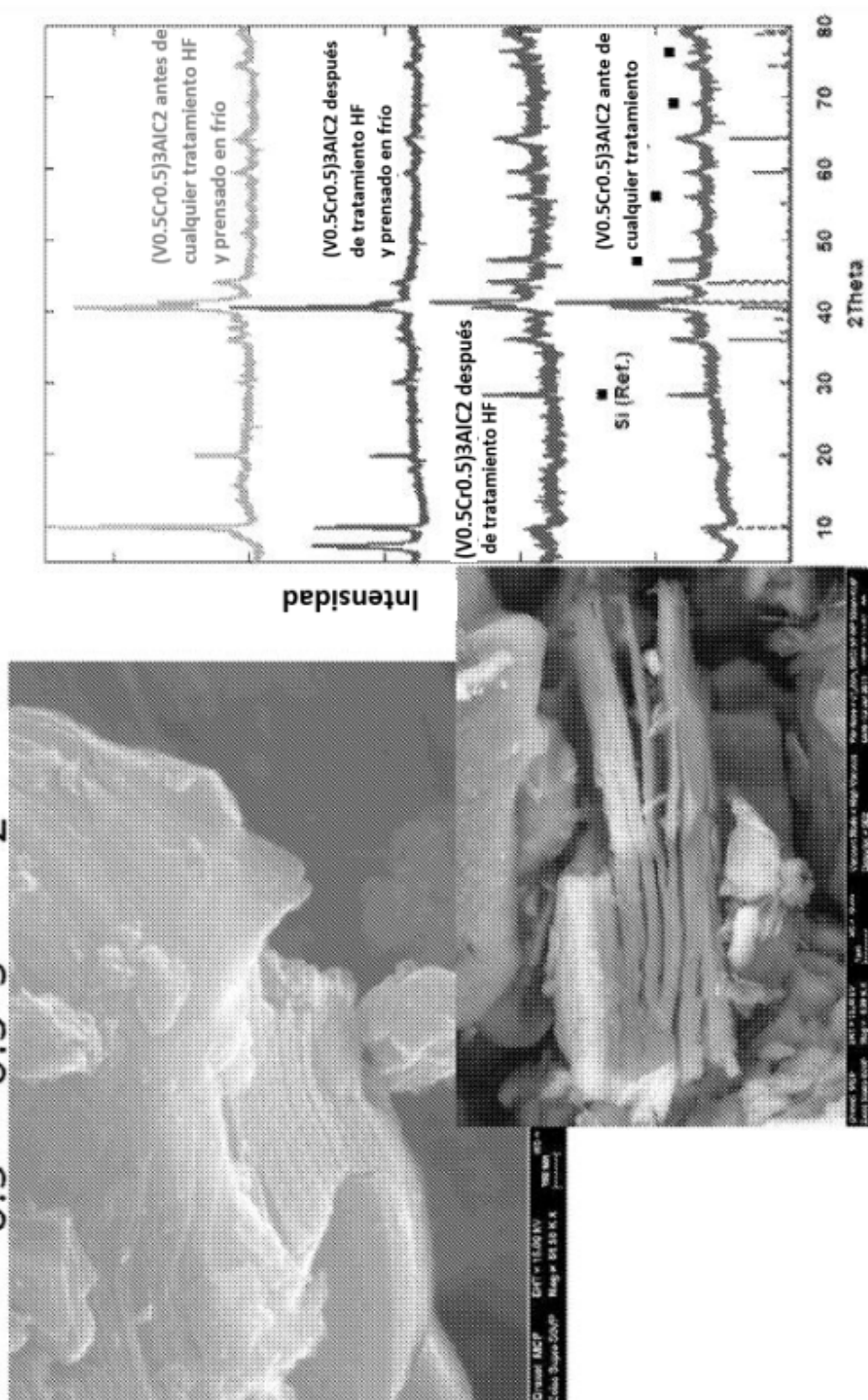


FIG. 17

Ti_3C_2 exfoliado a 65°C durante 2 h

Elemento	% Peso	% Atómico
CK	6.85	15.81
OK	8.87	15.38
FK	21.52	31.40
AlK	2.42	2.49
TiK	60.34	34.93
Totales	100	

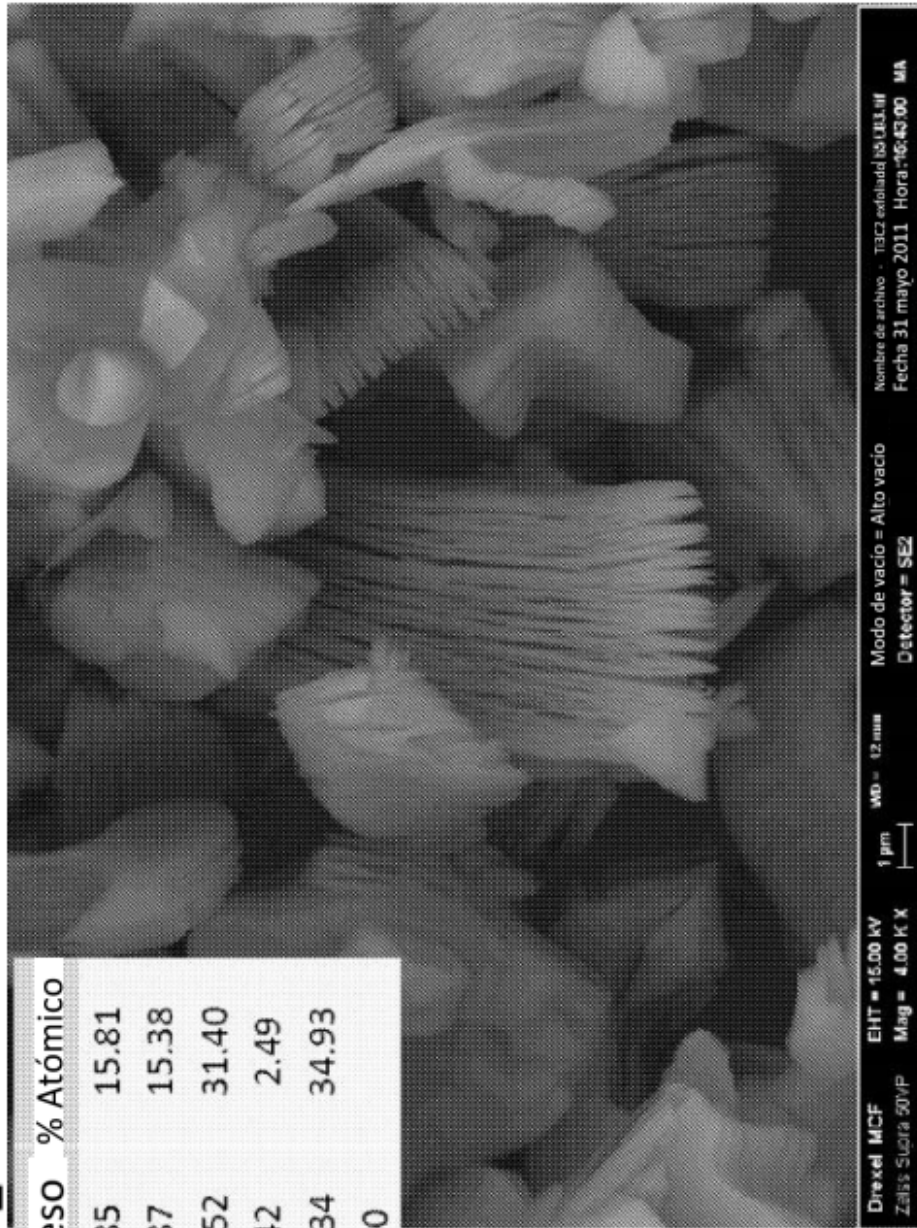


FIG. 18(a)

Gráfico TEM de Ti_3C_2 (exfoliación de Ti_3AlC_2
con solución al 50% de HF durante 22 h)

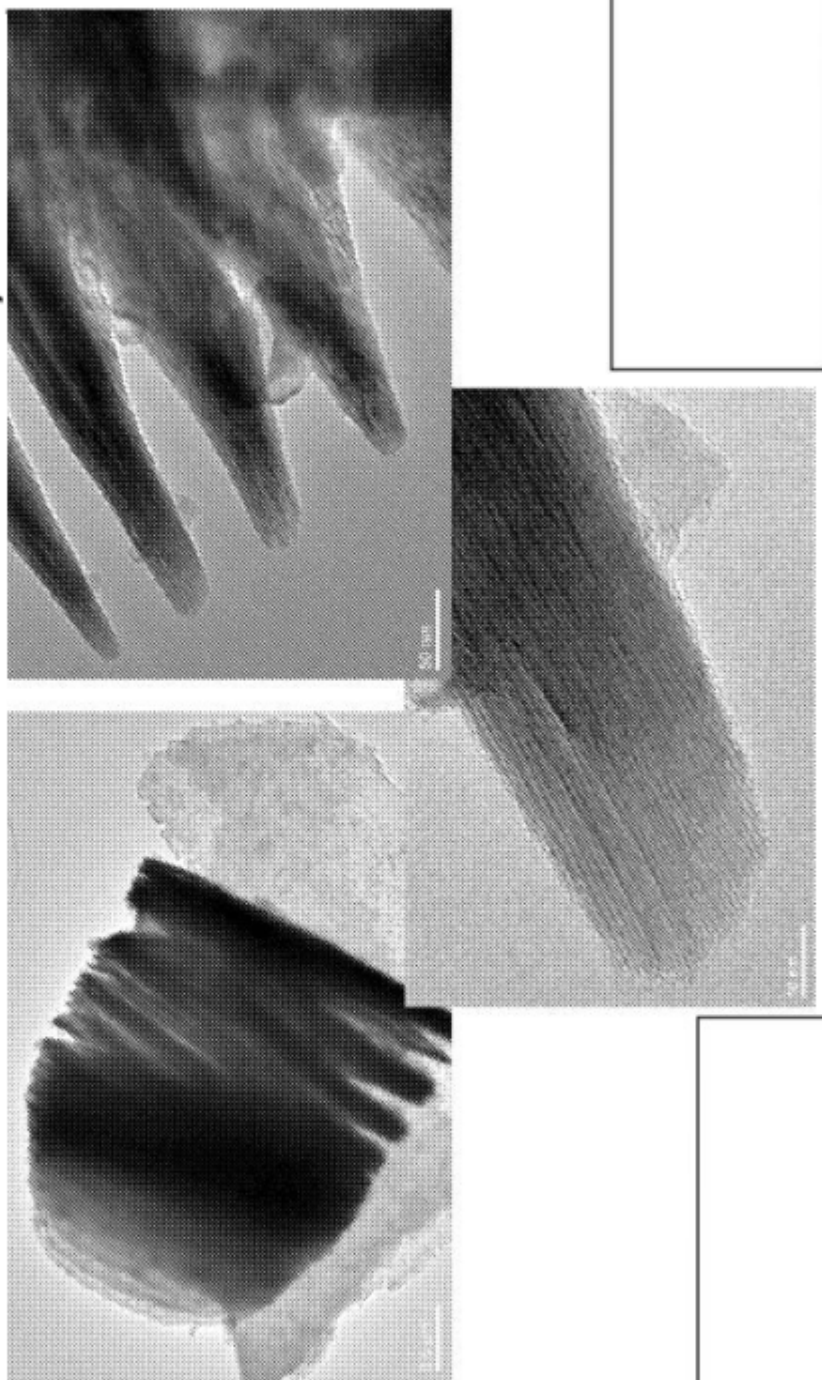


FIG. 18(b)

Bordes de estructura en capas

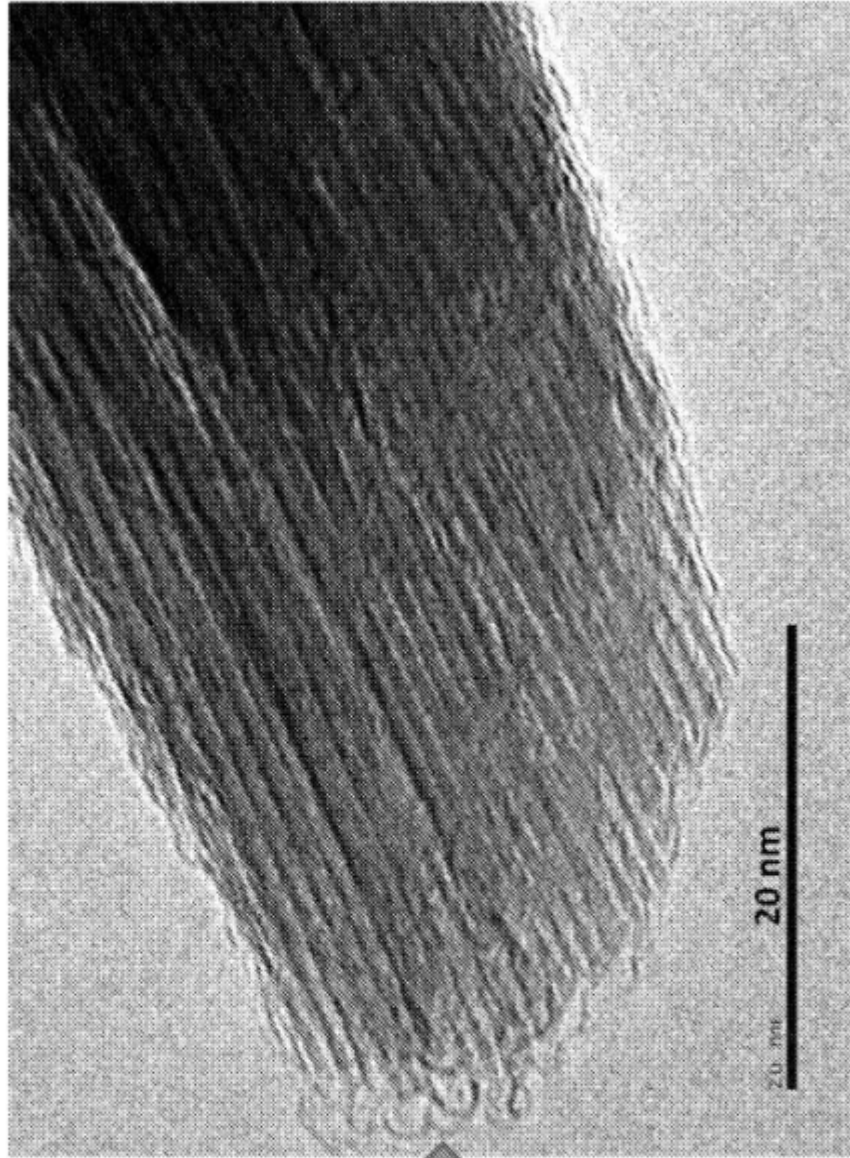


FIG. 20

Dependencia en tiempo de tratamiento de HF

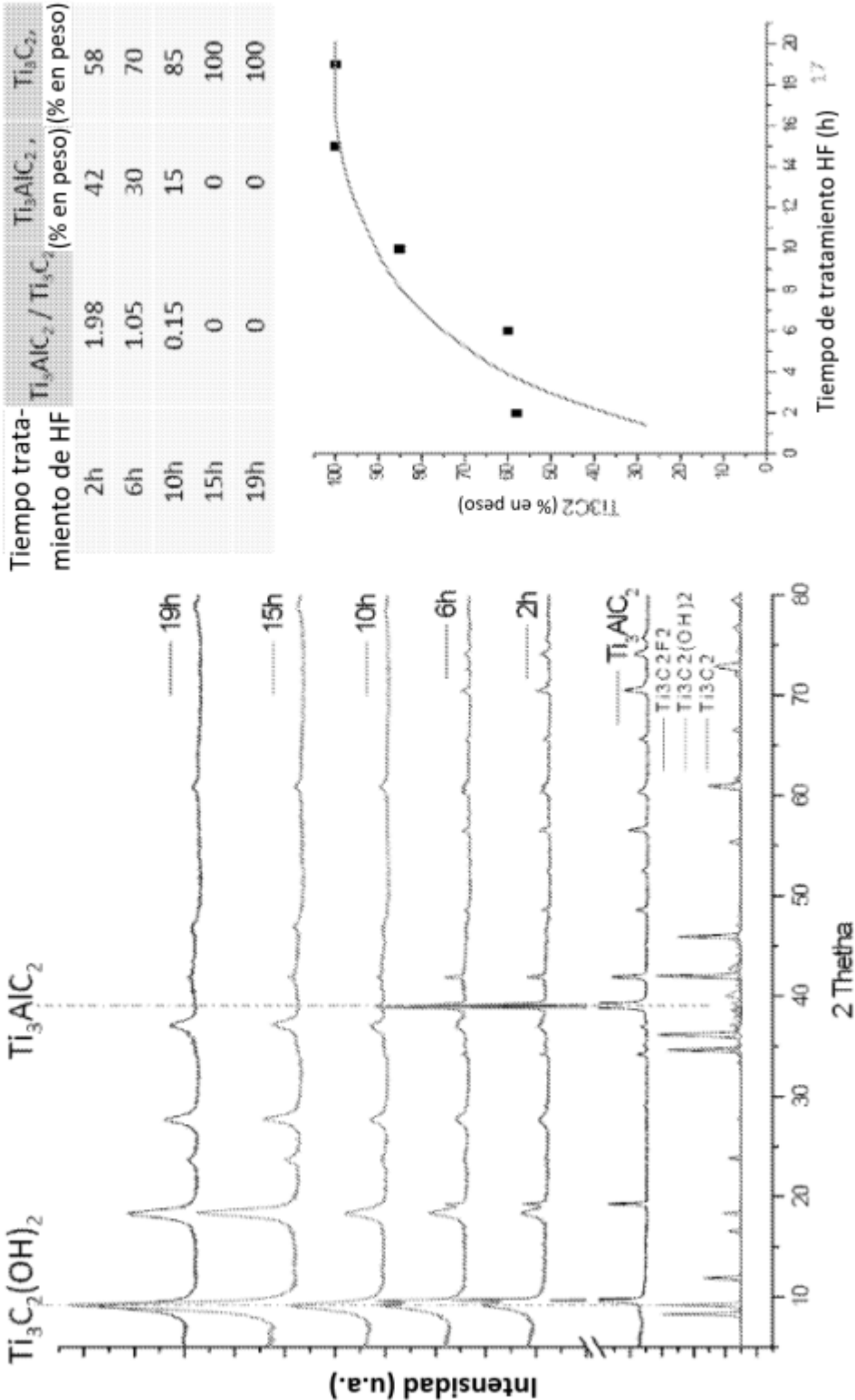


FIG. 21

Resistividad

Parámetros	Ti ₂ AlC ₂ + 50% HF, a temperatura ambiente				
	2h	6h	10h	15h	19h
Resistencia, Ω	8.2	7.3	8.5	12.0	13.0
	7.2	7.5	8.9	11.7	14.9
	7.2	8.8	8.1	11.9	14.5
	6.1	8.7	7.3	13.7	12.5
	7.0	8.6	7.8	12.9	12.2
	7.1	9.4	7.5	13.5	17.4
Resistencia (promedio), Ω	7.1	8.4	8.0	12.6	14.1
Resistividad, $\Omega/\square$	32.3	38.0	36.3	57.2	63.8

Supuesto: tenemos hoja infinita

FIG. 22

Dependencia en tamaño de partícula

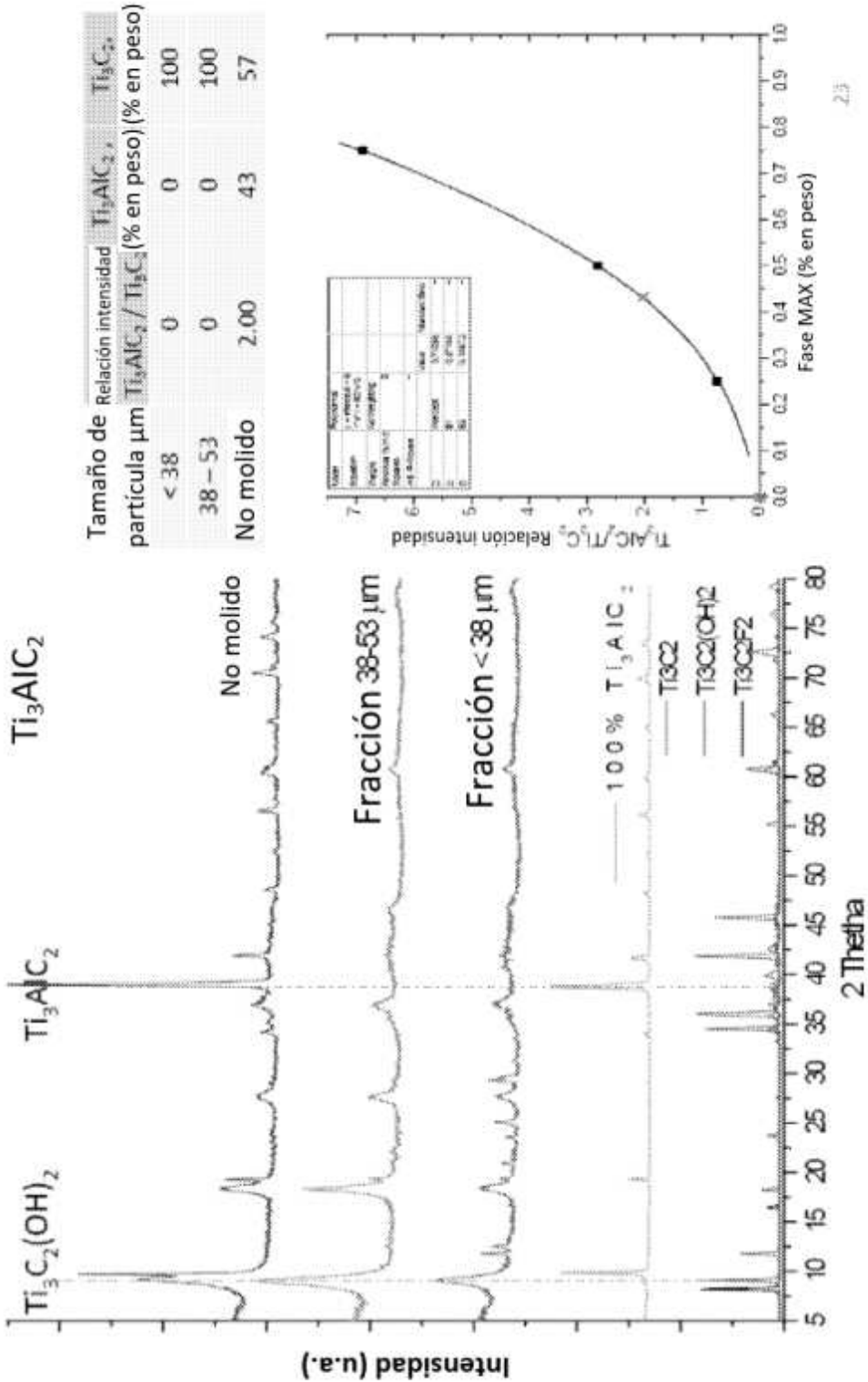


FIG. 23
Curva de calibración para tratamiento HF de Ti_3AlC_2

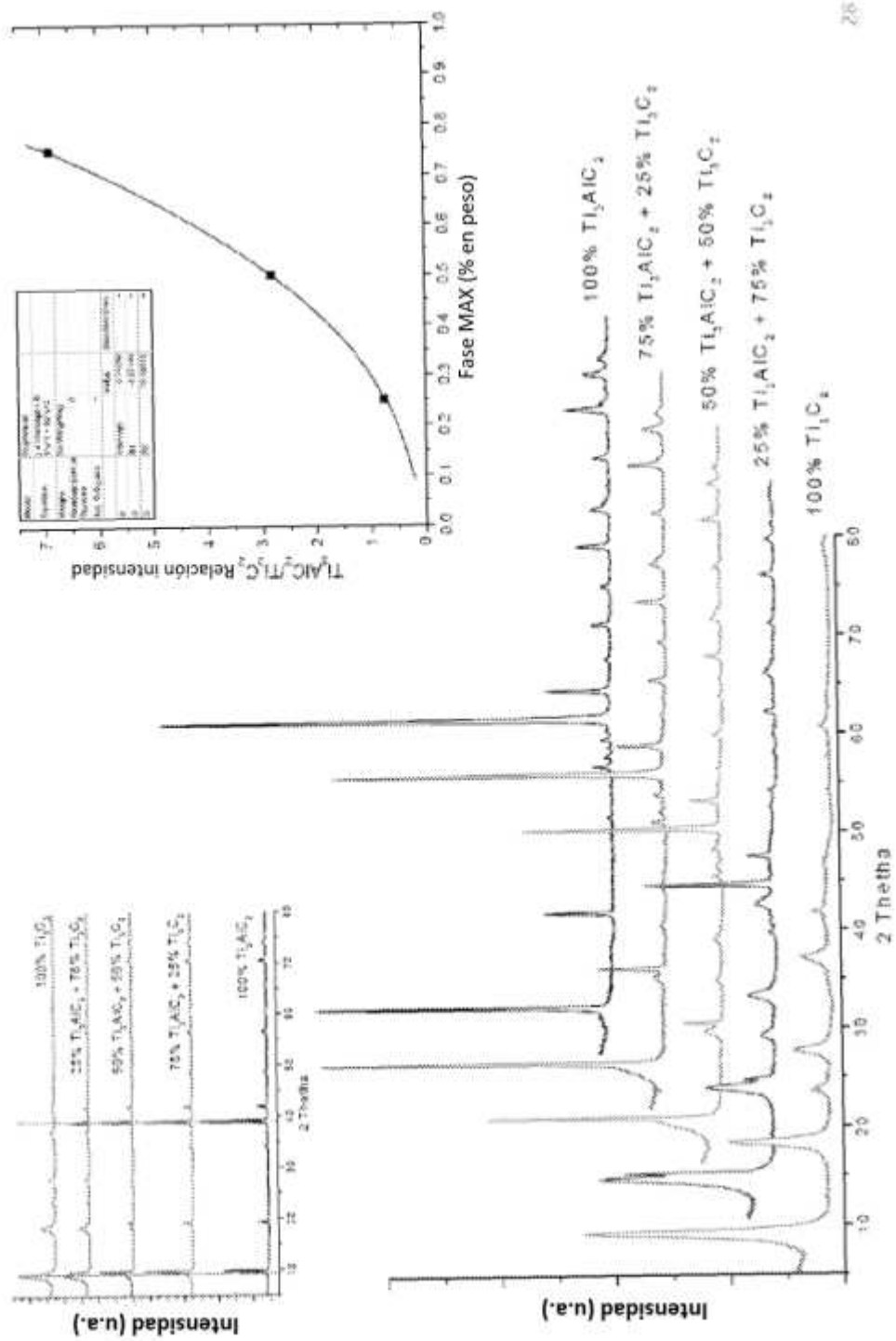


FIG. 24

Gráficos TGA par dos muestras secadas en

condiciones diferentes

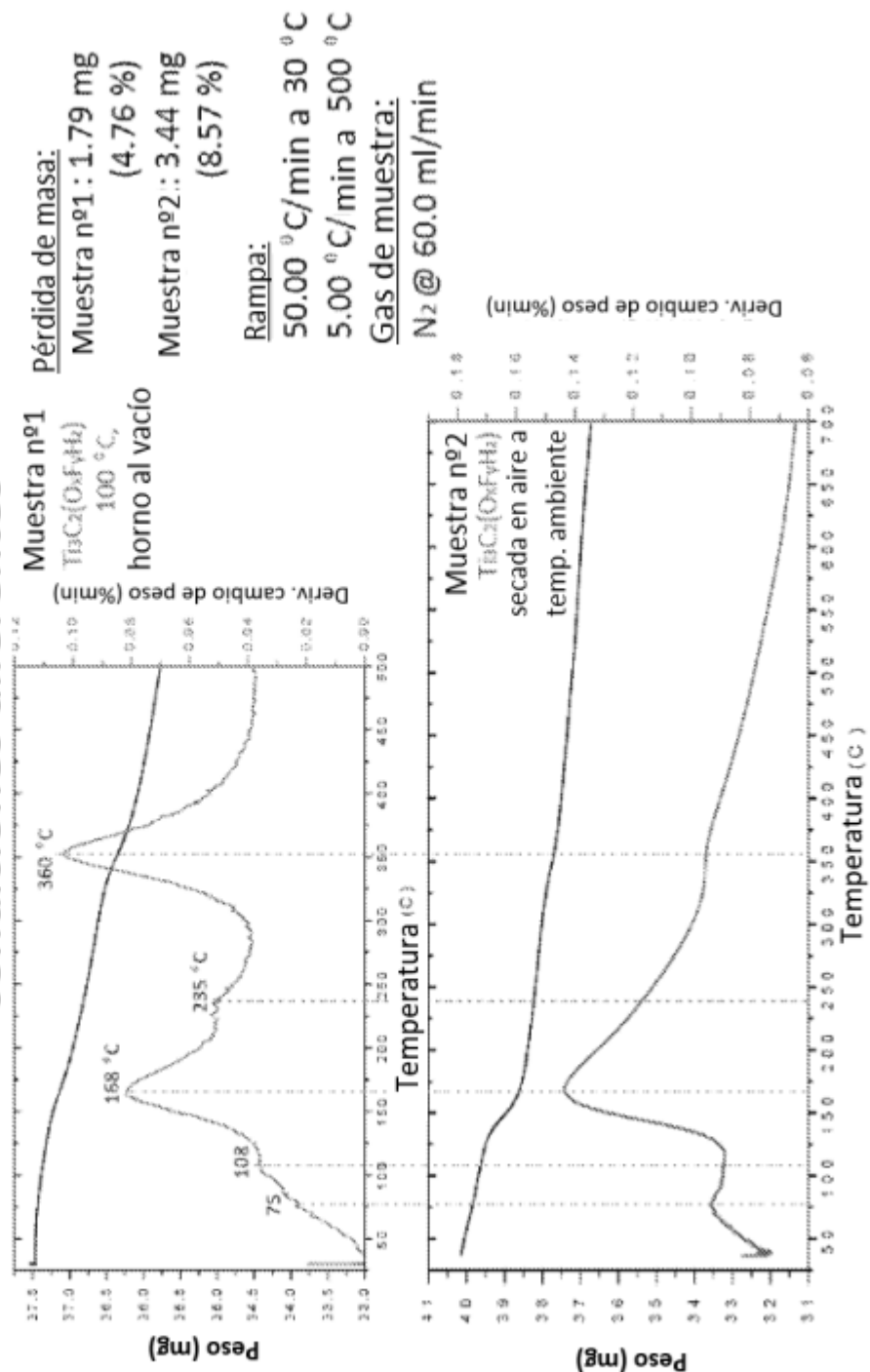


FIG. 25

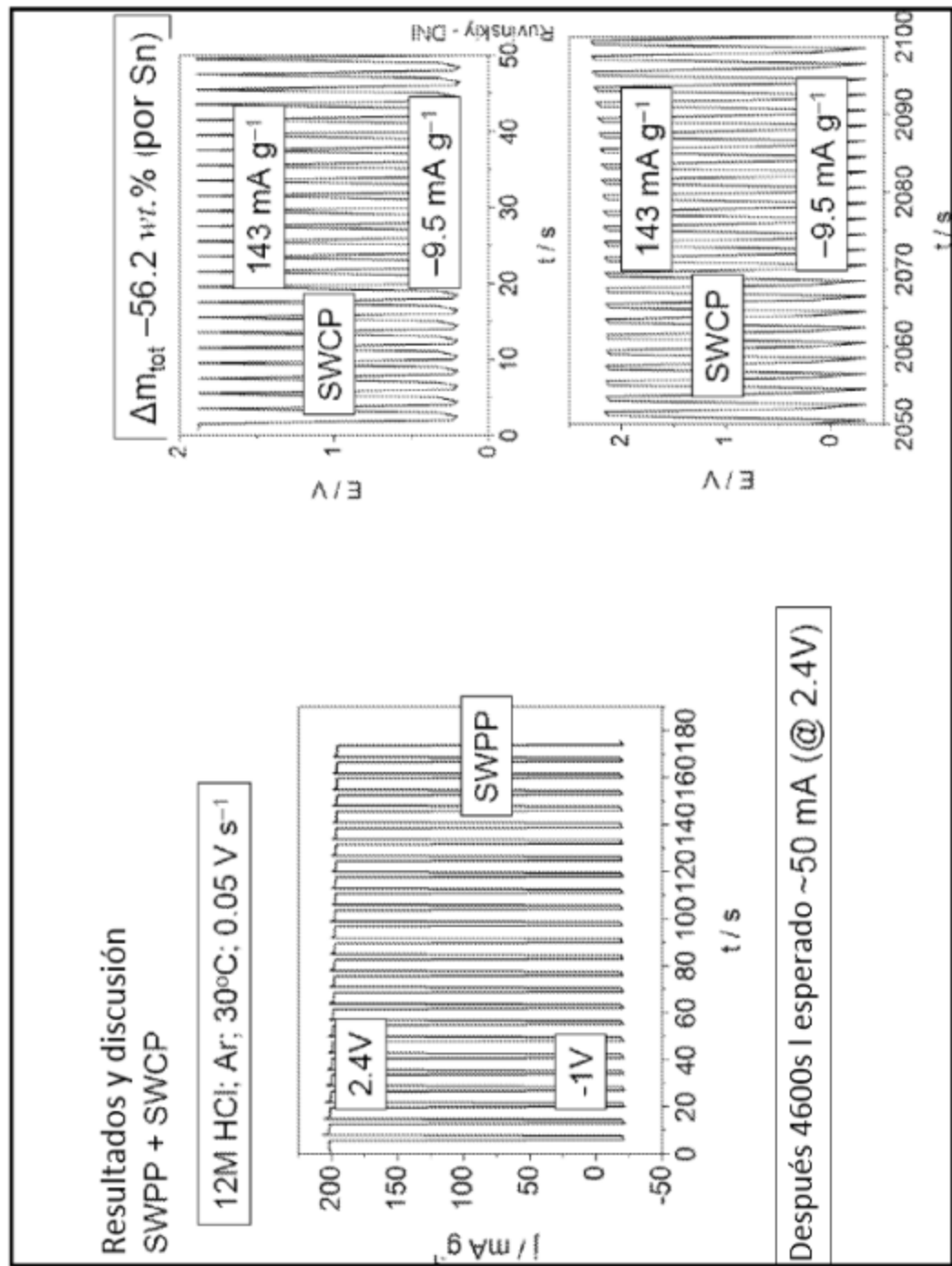


FIG. 26

Espectroscopia RAMAN

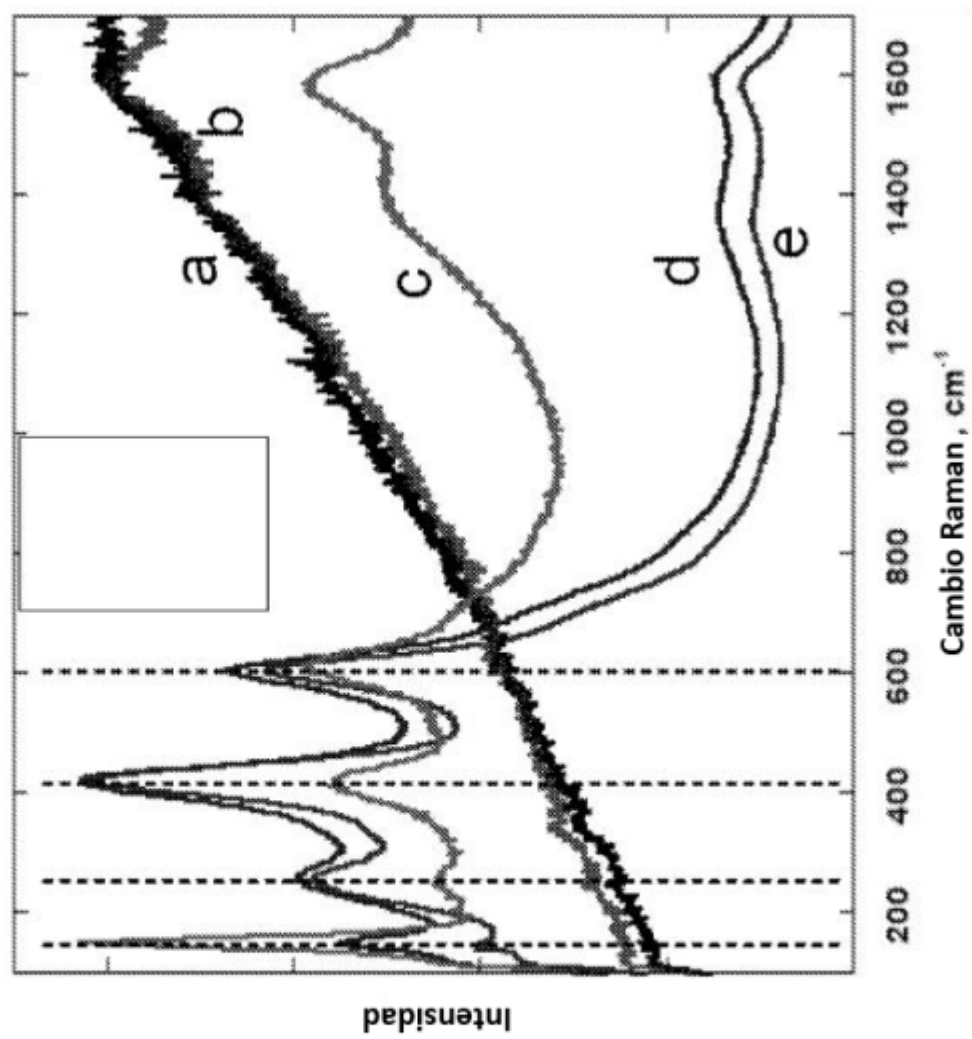
Ti₂SnC electroquím. tratado

FIG. 27

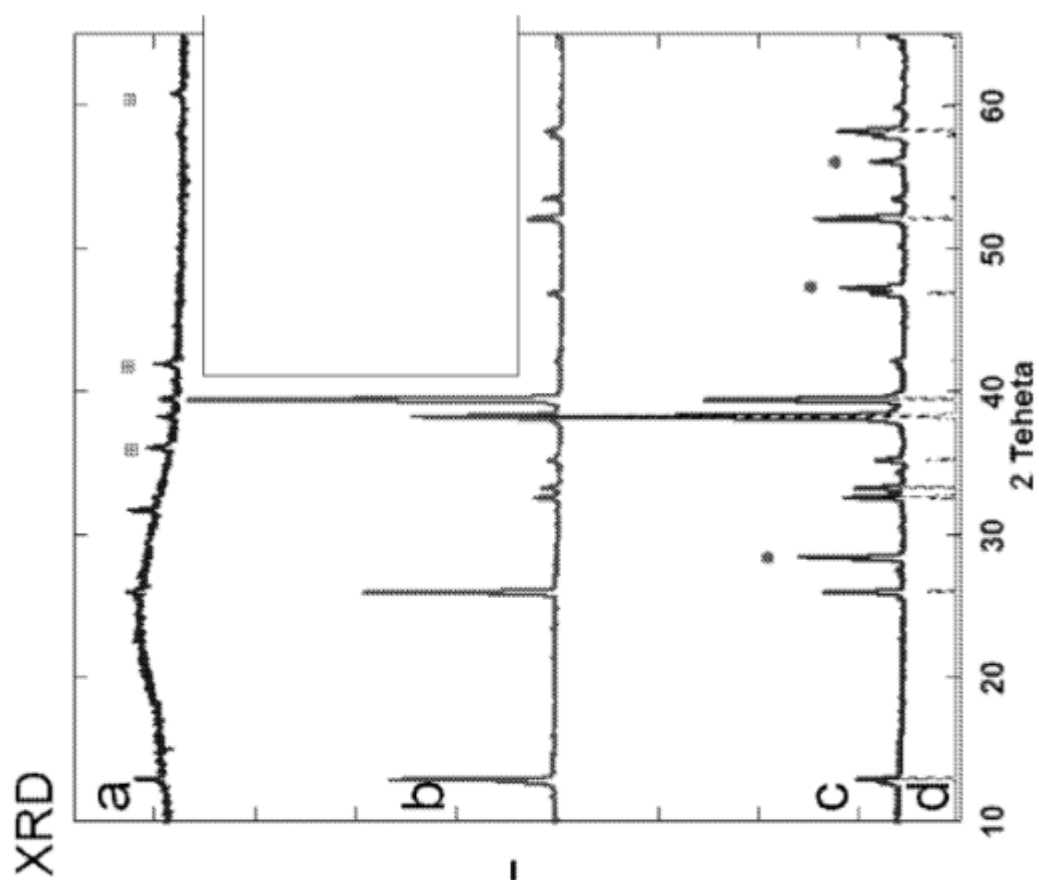


FIG. 28(A)

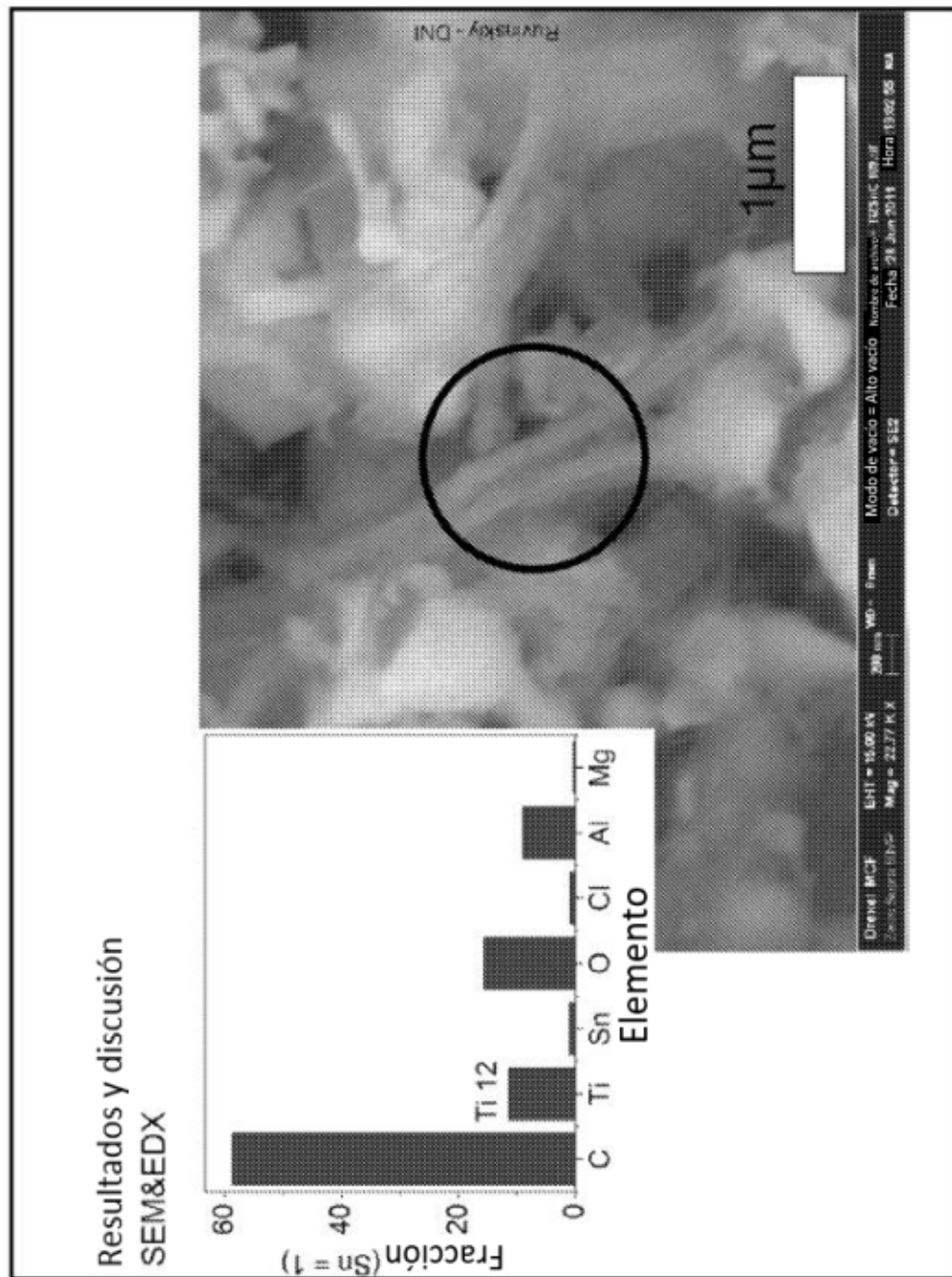


FIG. 28(B)

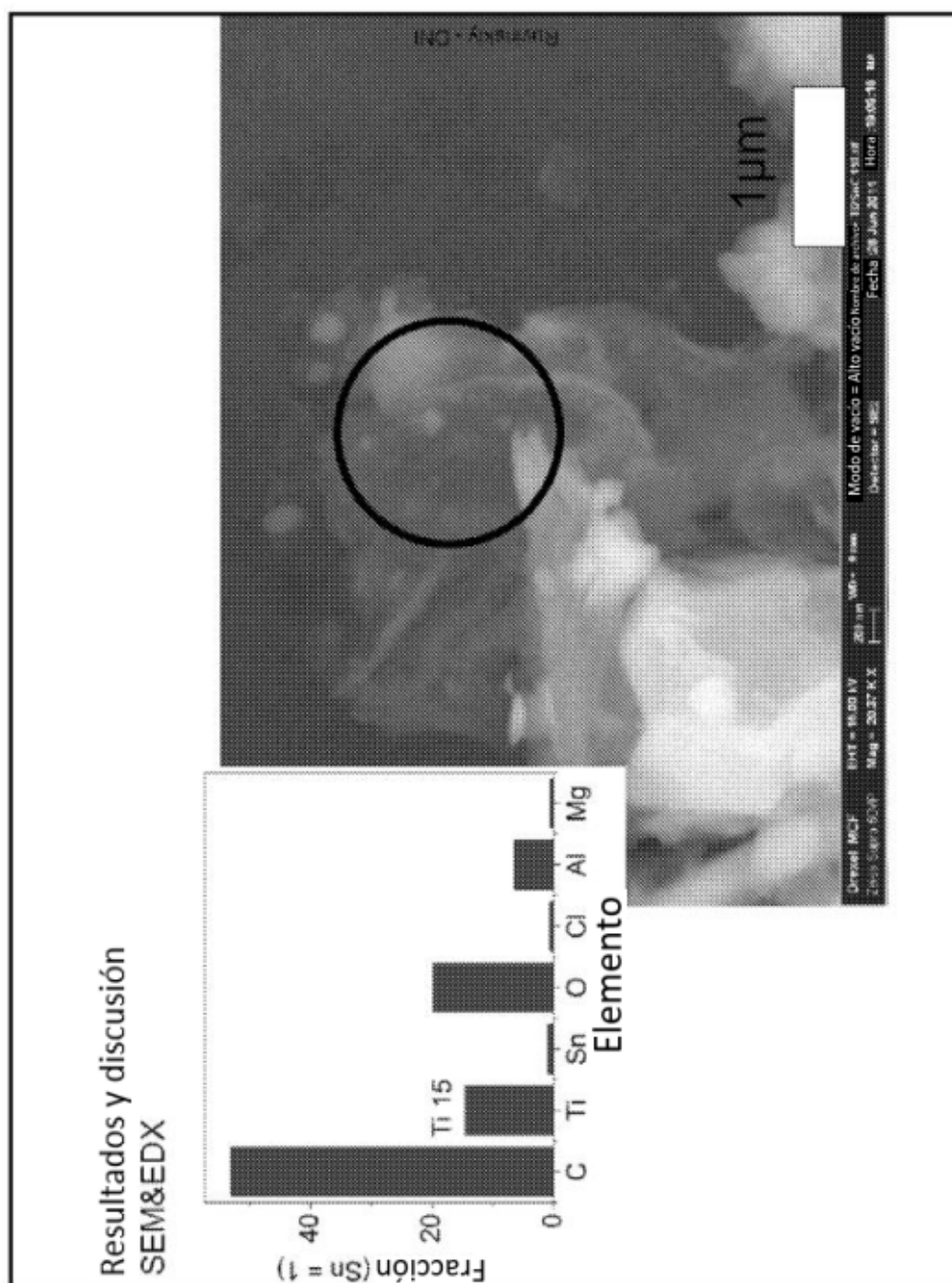


FIG. 28(C)

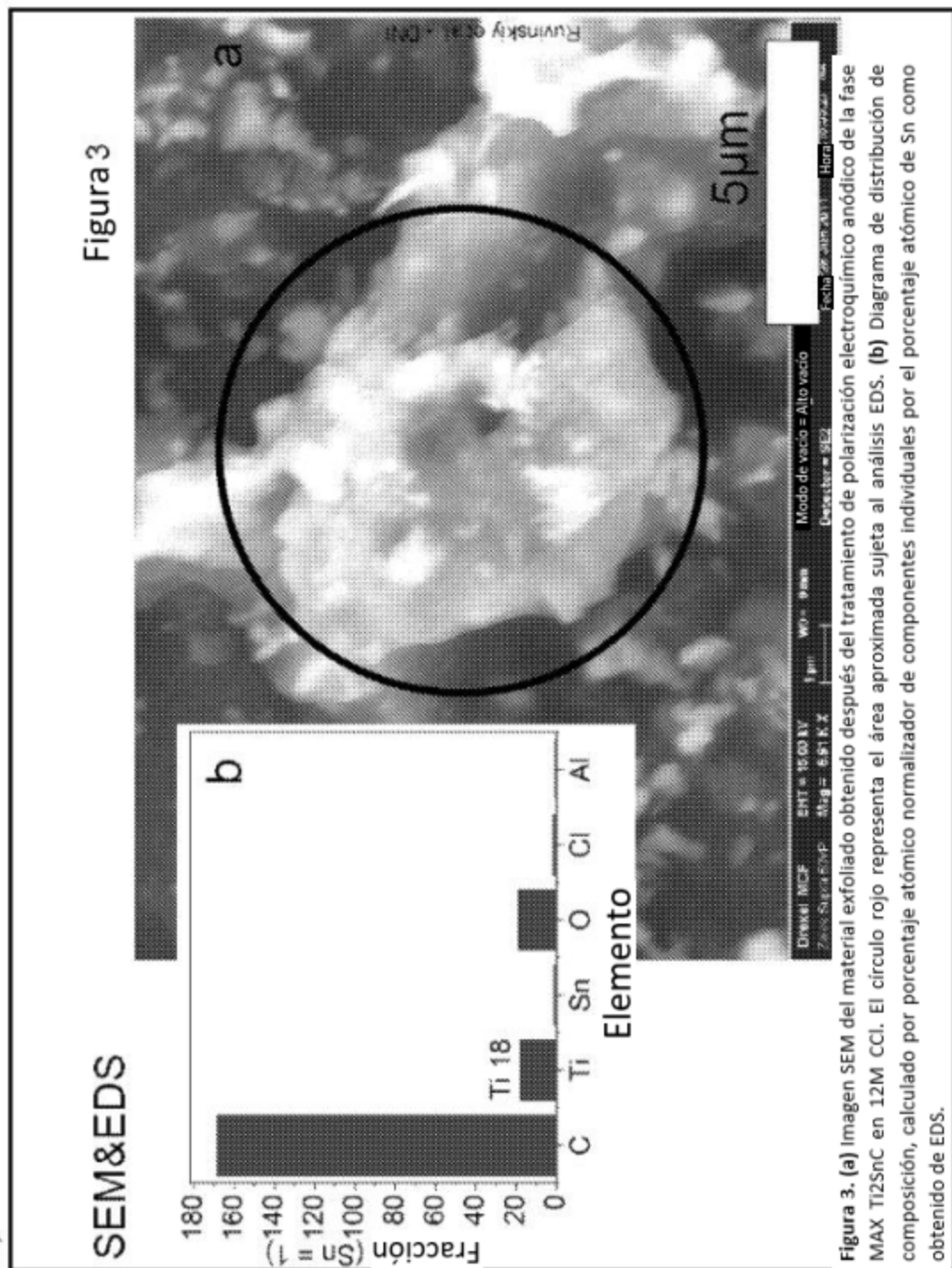


FIG. 45A

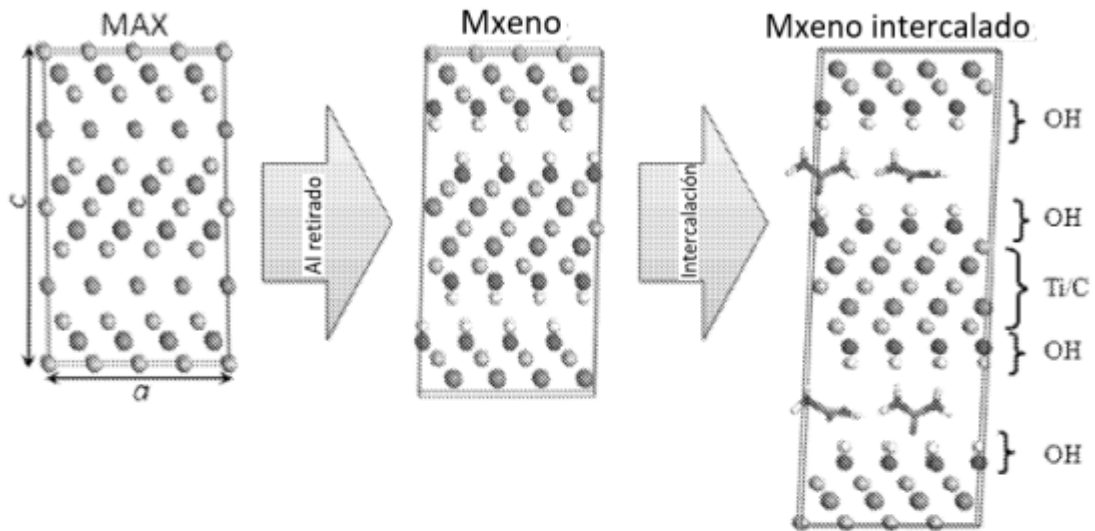


FIG. 45B

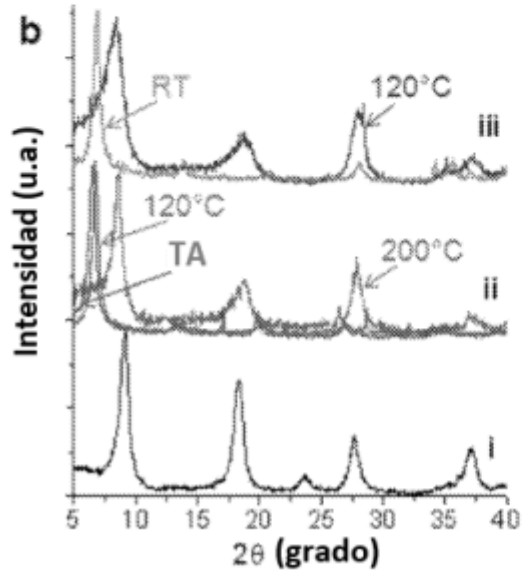


FIG. 45C

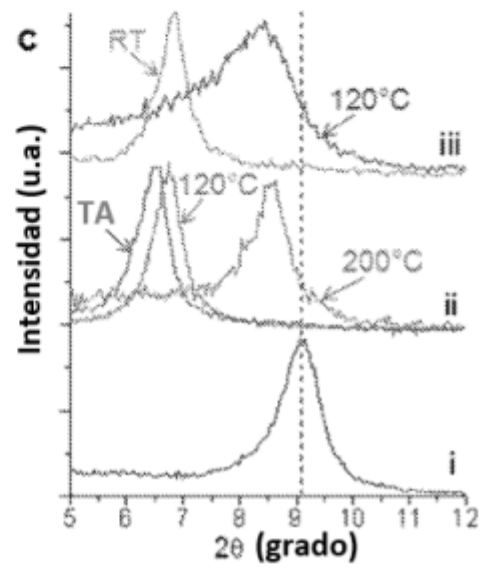


FIG. 46

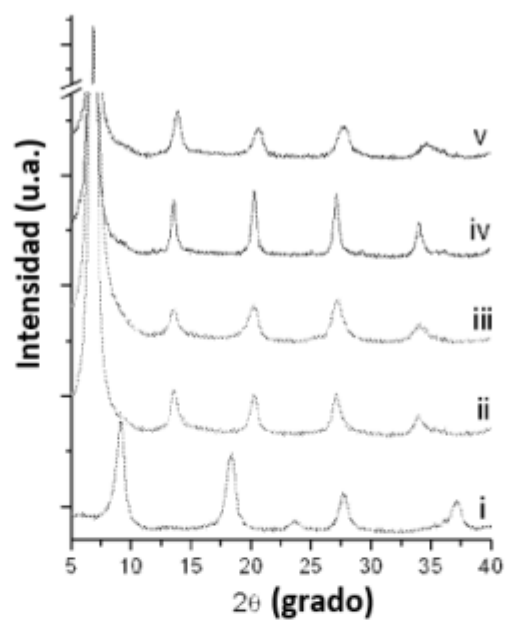


FIG. 47A

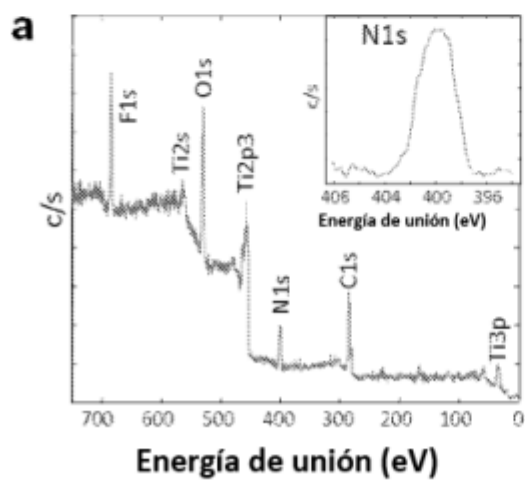


FIG. 47B

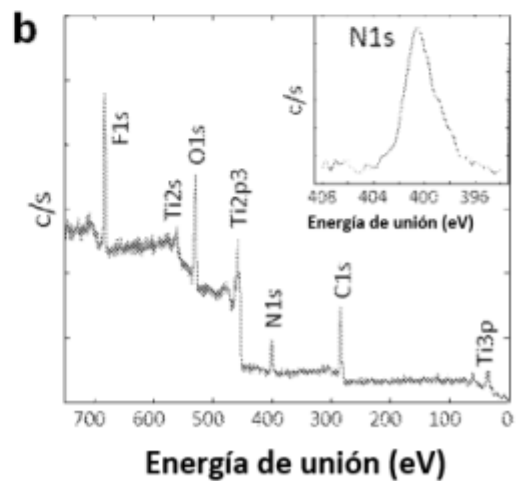


FIG. 48A

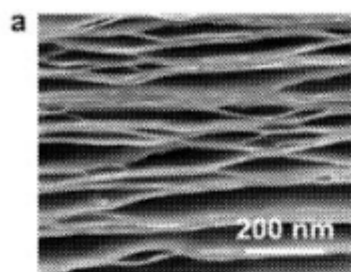


FIG. 48B

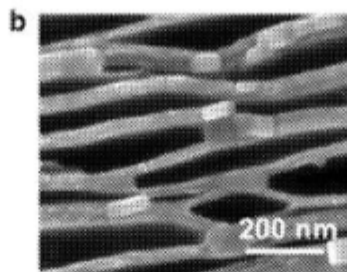


FIG. 48C

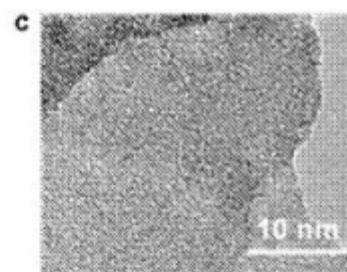


FIG. 48D

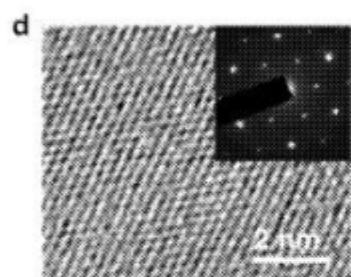


FIG. 48E

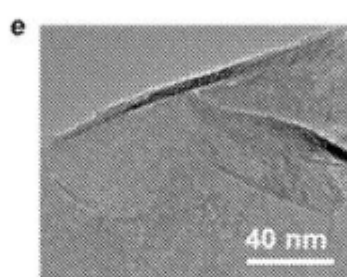


FIG. 48F

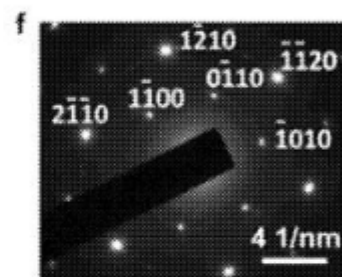


FIG. 49

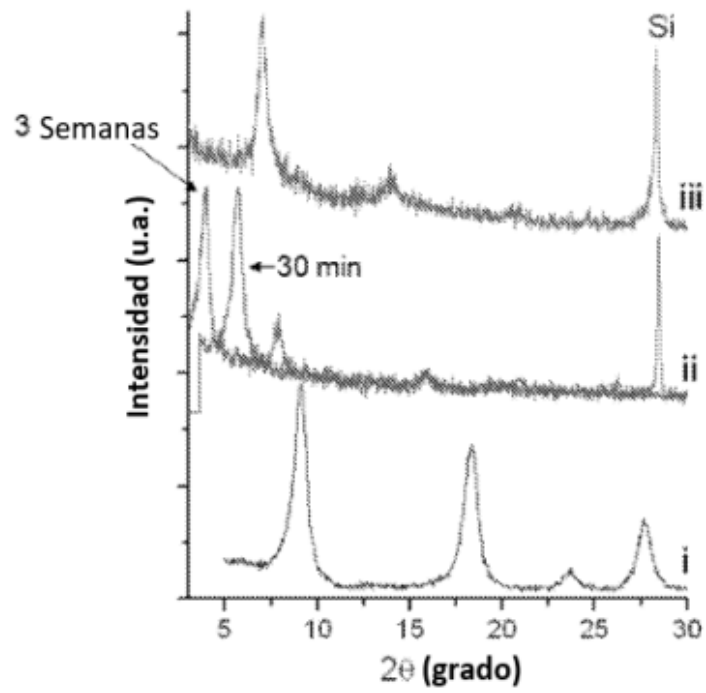


FIG. 50

