



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Síntesis de MXenos y su actividad catalítica en la reacción
de oxidación de estireno a benzaldehído.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Seva Rejón, Maria Dolores

Tutor/a: Palomares Gimeno, Antonio Eduardo

Cotutor/a: Giménez Torres, Enrique

Cotutor/a: Llabrés i Xamena, Francesc Xavier

Cotutor/a externo: RAPEYKO, ANASTASIA

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Síntesis de MXenos y su actividad catalítica en la reacción de oxidación de estireno a benzaldehído

MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE 2021/2022

Realizado por:

María Dolores Seva Rejón

Tutores:

Francesc X. Llabrés i Xamena

Anastasia Rapeyko

Enrique Giménez Torres

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecerle a mis padres y a mi hermano por ayudarme y por animarme en todo momento. También debo darle las gracias a Ángel por su dedicación y paciencia, por ayudarme en todo momento aun estando fuera de la UA. A mis tutores Xesc, Nastia, Enrique y Arturo, por acogerme, por todo el esfuerzo, así como el conocimiento y dedicación que han sabido transmitirme.

Por otro lado, me gustaría agradecerle a mis amigos por el apoyo y motivación cuando llegué a Valencia. A mis compañeros de máster, Elena, Cris, Juliana y Samu sin duda conocerlos ha sido increíble, espero seguir estando a vuestro lado mucho tiempo, os quiero chicos. A mis compañeros de laboratorio Belén, Javi, Nerea y Manu por las risas y por los buenos momentos que hemos tenido juntos.

Por último, me gustaría agradecerle al aula CIMSA por la aportación económica prestada para la realización de este trabajo.

Índice

1. Introducción	8
1.1. <i>Química Verde</i>	8
1.2. <i>Catálisis</i>	10
1.3. <i>MXenos</i>	13
1.4. <i>Benzaldehído</i>	20
2. Objetivos	22
3. Materiales y métodos	23
3.1. <i>Síntesis de MXenos</i>	23
3.1.1. <i>Exfoliación de la fase MAX con HF</i>	23
3.1.2. <i>Procedimiento de Intercalación</i>	23
3.2. <i>Técnicas de caracterización</i>	24
3.2.1. <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	24
3.2.2. <i>Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i>	25
3.2.3. <i>Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES)</i>	26
3.2.4. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	27
3.3. <i>Técnicas de cuantificación e identificación de productos de la reacción</i>	28
3.3.1. <i>Cromatografía de gases (CG)</i>	28
3.3.2. <i>Espectrometría de masas (MS)</i>	30
3.4. <i>Test catalítico</i>	31
3.4.1. <i>Procedimiento de reacción de oxidación de estireno</i>	31
3.4.2. <i>Estudio de la reusabilidad del catalizador</i>	32
3.4.3. <i>Estudio de la descomposición del H₂O₂</i>	32
4. Resultados y discusión	33
4.1. <i>Síntesis y caracterización de los MXenos sintetizados</i>	33
4.2. <i>Resultados de Análisis DRX</i>	34
4.3. <i>Resultados de Análisis ICP</i>	36
4.4. <i>Resultados de Análisis SEM</i>	36
4.5. <i>Resultados de Análisis XPS</i>	38
4.5.1. <i>Resultados de análisis XPS de las muestras de MXenos obtenidos en diferentes condiciones de tratamiento con HF</i>	38
4.5.2. <i>Resultados de XPS de la muestra MX- 40 % HF, 24h exfoliada con DMSO</i>	42
4.6. <i>Resultados de oxidación de estireno a benzaldehído en presencia de Ti₃C₂T_x</i>	44
4.6.1. <i>Efecto de las condiciones de síntesis en la actividad catalítica de MXenos</i>	46
4.6.2. <i>Efecto de la delaminación con DMSO en la actividad catalítica de MXenos</i>	48

4.6.5.	<i>Mecanismo de la reacción</i>	50
4.6.6.	<i>Estudio de estabilidad del catalizador</i>	52
5.	Conclusiones	54
6.	Bibliografía	57
7.	Anexos	66

Índice de figuras

Figura 1: Energía de una reacción catalizada vs la energía de una reacción sin catalizar.	10
Figura 2: Esquema de una reacción catalizada heterogéneamente.....	12
Figura 3: Celda unidad de las diferentes fases MAX: a) 211, b) 311, c) 413.	14
Figura 4: Presentación esquemática del tratamiento de la fase MAX con HF.....	17
Figura 5: Esquema del proceso de síntesis de MXenos	18
Figura 6: Microscopio electrónico de barrido (HRFESEM).	28
Figura 7: Recta de calibrado para el benzaldehído.....	29
Figura 8: Montaje del sistema de reacción para la oxidación del estireno.	31
Figura 9: Recta de calibrado para UV.	32
Figura 10: Esquema del procedimiento a seguir.	33
Figura 11: A) Difractogramas de rayos X de los MXenos sintetizados y de la fase MAX (Ti ₃ AlC ₂). B) Difractogramas de rayos X en la región 2-12 de 2θ indicando el desplazamiento del pico correspondiente al plano (002) de cada muestra con respecto a la fase MAX.	34
Figura 12: A) Difractogramas de rayos X del MXeno MX-40% HF, 24h antes y después de la intercalación con DMSO. B) Difractogramas de rayos X en la región 2-12 de 2θ indicando el desplazamiento del pico correspondiente al plano (002) de cada muestra con respecto al MXeno sin intercalar.	35
Figura 13: Imágenes FESEM: A) fase MAX, B) MX-10% HF, 24h, C) MX-40% HF, 24h, D) MX-40% HF, 6h.....	37
Figura 14: Imágenes SEM de la Muestra MX-40% HF, 24h-DMSO.	38
Figura 15: Gráficas comparativas de los espectros XPS de Ti 2p, O 1s, C 1s y F 1s de las tres muestras en función de las condiciones de síntesis.	40
Figura 16: Comparación de los espectros XPS en la región Ti 2p, C 1s, O 1s, y F 1s para la muestra MX-40% HF, 24h y MH-40% HF, 24h-DMSO.	43
Figura 17: Esquema general de la reacción de oxidación del estireno y los productos principales.....	44
Figura 18: Cinética de la reacción de oxidación del estireno utilizando MX-40% HF, 24h como catalizador.....	45

Figura 19: Gráficas comparativas de Conversión vs tiempo (A) y Selectividad vs Conversión (B) para la reacción de oxidación de estireno en presencia de los MXenos sintetizados y de la fase MAX.....	46
Figura 20: Cinética de la reacción de oxidación del estireno con TiO ₂ como catalizador.	47
Figura 21: Gráficas comparativas de Conversión vs tiempo (A) y Selectividad vs Conversión (B) para la reacción de oxidación de estireno en presencia de MX-40%HF,24h y MX-40%HF,24h-DMSO.....	48
Figura 22: Gráficas comparativas de la reacción con 2 equiv y 4 equiv de oxidante. A) Conversión estireno vs Tiempo y B) Selectividad benzaldehído vs Conversión estireno.	49
Figura 23: Mecanismo propuesto para la reacción de oxidación del estireno.....	51
Figura 24: Evolución de la conversión del estireno, el rendimiento y selectividad al benzaldehído con los reúsos a las 6h de reacción.....	52
Figura 25: Difractogramas de rayos X del catalizador fresco (rojo) y del catalizador tras cuatro reacciones consecutivas (verde).	53
Figura A1: Desconvolución de los espectros de XPS de Ti2p, O1s, C1s y F1s para cada una de las muestras	68
Figura A2: Espectros de masas para los productos obtenidos P1: Benzaldehído, P2: Óxido de estireno, P3: Fenilacetaldehído y P4: 1-fenil-1,2-etanodiol.	69

Índice de tablas

Tabla 1: Resumen de diferentes métodos de exfoliación (etching) de la fase MAX.	16
Tabla 2: Tabla resumen de los catalizadores sintetizados.	23
Tabla 3: Tabla resumen de las condiciones del proceso de intercalación.	24
Tabla 4: Resultados ICP	36
Tabla 5: Composición superficial de los MXenos sintetizados determinada a partir de los datos de XPS.....	39
Tabla 6: Resumen de los resultados catalíticos obtenidos para los diferentes catalizadores.	45
Tabla 7: Resultados de oxidación de estireno en presencia de MX-40% HF 24h como catalizador y DMSO y BQ como captadores de radicales.....	51
Tabla A1: Tabla resumen de los componentes de los elementos de Ti 2p _{3/2} , O 1s, C 1s y F 1s y sus correspondientes energías de enlace determinadas mediante el análisis XPS para la fase MAX , los MXenos sintetizados y TiC.....	66

1. Introducción

1.1. Química Verde

En la actualidad, el modelo económico y social instaurado es un modelo lineal, un modelo en el que no se tienen en cuenta los recursos naturales, pues consiste en “fabricar, usar y tirar” porque se cree que tenemos a nuestra disposición grandes cantidades de materia prima, y además en la mayoría de las ocasiones son fácilmente accesibles y baratas. También, disponemos de medios baratos para deshacernos de la mayor parte de los desechos, pues la mayor parte de la producción química industrial se basa en la síntesis haciendo uso de reactivos en cantidades estequiométricas. Este modelo no es sostenible¹, el consumo de materias primas ha alcanzado un ritmo que superará con creces la capacidad de producción del planeta si no se consigue frenar el consumo de las mismas. Es por esto que, en los últimos años, ha surgido una preocupación por la disponibilidad de los recursos, así como por la calidad del medio ambiente² debido precisamente a el consumo desmedido de materias primas³. Por lo tanto, en los últimos años la ciencia busca implementar tecnologías de producción alternativas que sean más limpias y seguras, y que permitan hacer un uso eficiente de los recursos naturales. Para ello, se han ido implantando legislaciones medioambientales cada vez más restrictivas, sobre todo al sector industrial, ya que éste siempre se ha caracterizado por generar gran cantidad de residuos. Es aquí donde aparece el concepto de Química Verde⁴.

La química verde busca eliminar el peligro intrínseco en lugar de reducir el riesgo simplemente minimizando la exposición⁴, y para conseguirlo tiene como objetivo la utilización de una serie de pautas “principios” que reduzcan o eliminen el uso o generación de sustancias peligrosas.

Las pautas a seguir para la instauración de este concepto son los 12 principios de la química verde, originalmente definidos por Anastas y Warner en 1988, y cuyo objetivo es minimizar el riesgo para la salud y el medio ambiente, reduciendo la generación de desechos^{4,5}. Los 12 principios establecidos son los siguientes^{6,7}:

1. *Prevención*: Es mejor evitar la producción de un residuo que tratarlo o limpiarlo una vez que se ha formado.
2. *Economía atómica*: Se debe diseñar los métodos de síntesis de manera que se minimice la formación de subproductos, es decir, se debe conseguir incorporar todos los reactivos en el producto final.

3. *Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida*: siempre que sea posible se debe diseñar los métodos de síntesis de tal manera que utilicen o generen sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad ni impacto para la salud humana ni para el medio ambiente.
4. *Generar productos eficaces, pero no tóxicos*: Los productos químicos tienen que ser diseñados con una alta eficacia y baja toxicidad.
5. *Reducir el uso de sustancias auxiliares*: Evitar el uso de sustancias que no sean imprescindibles, y en el caso de que se utilicen, deberán ser lo más inocuas posible.
6. *Disminuir el consumo energético*: Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible.
7. *Utilización de materias primas renovables*: Las materias primas han de ser preferiblemente renovables, siempre que sean técnica y económicamente viables.
8. *Reducir la derivatización*: Se debe evitar la derivatización innecesaria (grupos de bloqueo, protección/desprotección, etc.) siempre que sea posible.
9. *Catálisis*: Se emplearán catalizadores (tan selectivos como sea posible) en lugar de reactivos estequiométricos.
10. *Diseño de productos biodegradables*: Los productos químicos deben diseñarse de manera que al final de su función no persistan en el medio ambiente y se descompongan en sustancias inocuas.
11. *Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real*: Se deben desarrollar aún más las metodologías analíticas para poder tener el monitoreo y control en tiempo real del proceso antes de que se lleve a cabo la formación de sustancias peligrosas.
12. *Minimizar el potencial de accidentes químicos*: Las sustancias y la forma en la que se utiliza una determinada sustancia en un proceso químico debe elegirse minimizando el potencial de accidentes químicos.

Como vemos la química verde presenta una serie de ventajas medioambientales tanto para la salud humana como para la economía, lo cual supone un fuerte incentivo para las industrias y las empuja a adoptar nuevas medidas de implantación de tecnologías más limpias, proporcionando un ahorro económico en los costes de materias primas, energía y gestión de residuos⁶. De los doce principios de la química verde comentados anteriormente nos centraremos principalmente en el noveno, en el que se plantea la

catálisis como una de las herramientas para llevar a cabo procesos más eficaces⁸. Igualmente importantes para el desarrollo de este trabajo han sido los principios que tratan de minimizar la producción de residuos, así como reducir la toxicidad de los reactivos utilizados y productos obtenidos.

1.2. Catálisis

La IUPAC define la “catálisis” como la acción de un catalizador. El catalizador, es una sustancia que no está químicamente involucrada en la reacción, pero aumenta la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio, debido a que interacciona con los reactivos y disminuye la energía de activación de la reacción con respecto a la energía que presenta la reacción sin catalizar⁹. Debido precisamente a estas características, los catalizadores presentan un gran interés para muchos procesos químicos, porque tras su utilización aumentarán la cinética de la reacción pero sin modificar su termodinámica¹⁰. El catalizador consigue aumentar la velocidad de la reacción, porque proporciona nuevas rutas de reacción que tienen una menor energía de activación (Figura 1)⁹.

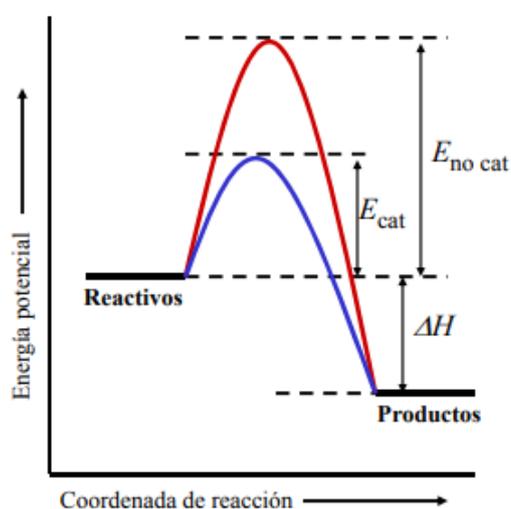


Figura 1: Energía de una reacción catalizada vs la energía de una reacción sin catalizar. Copyright © 2006 P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller and F. Armstrong⁹

Hoy en día, el uso de catalizadores está presente en diversas aplicaciones dentro de los diferentes ámbitos de la química, como ocurre en el caso de la química industrial, para el proceso Haber-Bosch¹¹, para la purificación de aguas y aire¹² o para la industria del

automóvil. No obstante, el ámbito donde el uso de catalizadores resulta más fascinante, es en la propia naturaleza, pues los seres vivos sobreviven gracias al desarrollo de millones de reacciones en las que intervienen como catalizadores las enzimas¹³. Las enzimas son catalizadores con una actividad y selectividad muy elevada. Por ello, en muchas ocasiones se busca diseñar catalizadores con propiedades similares a las enzimas, es decir, que tengan: una alta eficiencia catalítica, un elevado tiempo de vida, una elevada selectividad y un bajo coste para que sean útiles y competitivos en diversas reacciones químicas¹⁴.

Dentro de la catálisis, existen dos tipos principales según la IUPAC: la catálisis homogénea y la heterogénea; ambas se diferencian en la fase en la que tiene lugar la reacción y la fase en la que se encuentra el catalizador.

- Catálisis homogénea: en este tipo de catálisis sólo hay una fase involucrada en la reacción, es decir, los reactivos y productos de esta reacción están todos presentes en la disolución o mezcla homogénea¹⁵.
- Catálisis heterogénea: en este caso la reacción ocurre en la interfase o cerca de ella¹⁶.

Este trabajo se centrará en la catálisis heterogénea y será el tipo de reacción que se lleve a cabo.

La catálisis heterogénea presenta una gran importancia para la comunidad científica porque se trata de un fenómeno superficial y existen muchas reacciones que pueden ser catalizadas sobre una superficie apropiada.

Es importante destacar que en catálisis heterogénea los reactivos, que se pueden encontrar, tanto en fase líquida como en fase gaseosa, se adsorberán sobre la superficie del catalizador, pero no todos los átomos superficiales que forman el catalizador son igualmente efectivos. Aquellas posiciones o átomos en los que sí se lleva a cabo la catálisis se denominan sitios activos o fase activa¹⁵; es decir, aquellos sitios donde los reactivos son adsorbidos el tiempo suficiente como para que se lleve a cabo la reacción.

Por lo general, las reacciones catalizadas heterogéneamente se llevan a cabo a través de los siguientes pasos (Figura 2)¹⁷:

En primer lugar, se lleva a cabo una difusión externa de los reactivos hacia la superficie del catalizador seguida de su difusión interna para acercarse a los sitios activos del mismo.

En segundo lugar, ocurre la adsorción química, es decir, una interacción relativamente fuerte entre uno o varios reactivos (en función del mecanismo de reacción) y la superficie, concretamente en los sitios activos, lo que conduce a la reacción superficial. Por último, la desorción, de los productos obtenidos en la reacción, de los sitios activos y su consiguiente difusión hacia el exterior del catalizador.

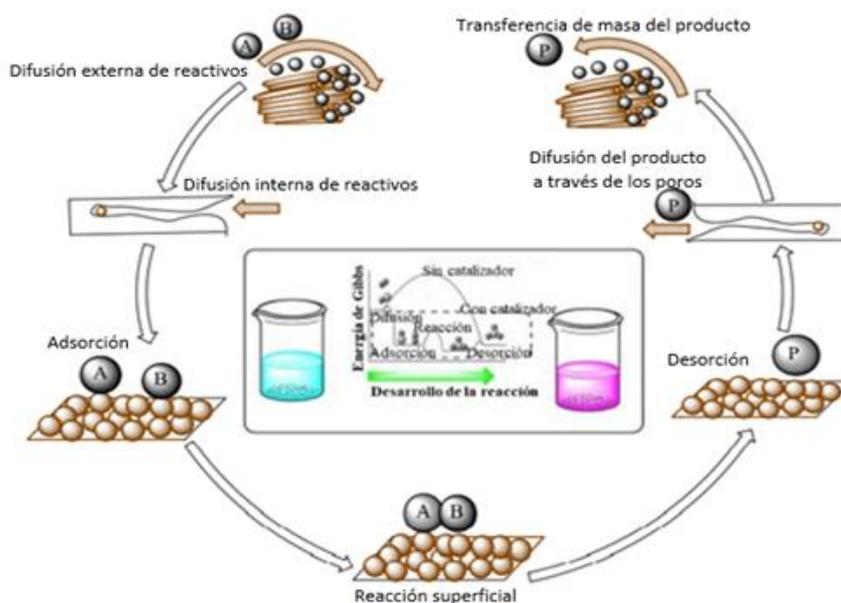


Figura 2: Esquema de una reacción catalizada heterogéneamente. Copyright © 2016 Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals¹⁷.

Todos estos pasos son importantes para determinar la velocidad de la reacción catalítica, que dependerá de cuál sea el paso más lento. Para que el catalizador presente la máxima eficacia, se debe evitar el más mínimo problema en la difusión interna o externa de reactivos y productos, lo que supondría un cambio en la velocidad global de la reacción^{17,12}.

La catálisis heterogénea presenta ventajas frente a la homogénea, como son la inmovilización de la especie catalítica sobre un soporte adecuado (evita la aglomeración y autoinhibición de la especie activa durante la reacción), la fácil separación del catalizador del medio de reacción o la posibilidad de regenerar el catalizador sólido de forma cíclica y sencilla¹⁸. Es por esto por lo que la catálisis heterogénea presenta un gran interés para la industria y la comunidad científica.

Atendiendo a todo lo expuesto anteriormente, la catálisis heterogénea se trata de un fenómeno superficial, en el que lo que se persigue es **sintetizar catalizadores con una elevada área superficial y porosidad, que además presenten la mayor cantidad de sitios activos en la superficie por unidad de masa del catalizador y una buena migración superficial**. Todo ello conducirá a la obtención de catalizadores con una gran actividad catalítica y selectividad⁹.

En este trabajo se han sintetizado catalizadores basados en carburos laminares y denominados MXenos, los cuales fueron descubiertos por primera vez en 2011¹⁹.

1.3. MXenos

En los últimos años, ha surgido un enorme interés en la investigación sobre la síntesis, caracterización y aplicación de una nueva familia de materiales denominada MXenos^{20,21} (“MXene”, combinación del nombre del precursor MAX y del grafeno (Graphene) ya que presentan una naturaleza bidimensional parecida)²². Los MXenos son materiales bidimensionales de carburos, nitruros o carbonitruros laminares de metales de transición que presentan un área superficial específica de hasta casi 10 veces superior a la de carburos metálicos “convencionales”²³.

En general, los carburos de metales de transición han sido muy estudiados como catalizadores heterogéneos, ya que sus propiedades catalíticas se asemejan mucho a las que presentan los metales preciosos como Pt, Ru, Pd, Ir, etc²⁴. Estos carburos se utilizan en procesos de hidrogenación/deshidrogenación²⁵, en la obtención de gas de síntesis a partir de metano o en la reacción de *water-gas shift*²⁶. Estos materiales poseen grandes propiedades físicas y químicas como: alta conductividad, dureza, estabilidad química y térmica, además su coste es muy reducido. Sin embargo, a pesar de todas estas características estos materiales tienen un área superficial específica limitada, lo cual supone un problema importante en algunas aplicaciones catalíticas (por ejemplo el área superficial del TiC es de $4,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)²⁷.

Los MXenos se obtienen a partir de una eliminación selectiva de la capa A del precursor, la fase MAX, cuya fórmula es $M_{n+1}AX_n$, ($n= 1, 2 \text{ o } 3$), donde M representa al metal de transición (Ti, Zr, V, Cr, Ta, Nb, Mo), A es un elemento del grupo 13 o 14 (Al o Si) y X es carbono o nitrógeno.

La fase MAX presenta una estructura hexagonal formada por capas empaquetadas del metal M, unidas a las capas de carbono X por los átomos A, que se encuentran ocupando los huecos octaédricos (Figura 3)²⁸.

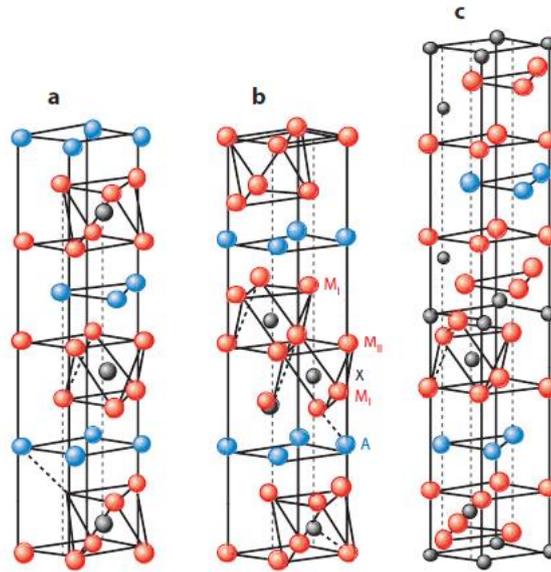


Figura 3: Celda unidad de las diferentes fases MAX: a) 211, b) 311, c) 413. Copyright © 2011 Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases²⁸

Algunas de estas fases presentan características tales como buena conductividad térmica y eléctrica, bajos coeficientes de expansión térmica y comportamiento resistente a ataques químicos. Actualmente, se sabe que existen más de 60 fases MAX²⁹, además de las otras muchas que han sido predichas teóricamente^{30,31}.

En general, en estas fases los enlaces M-X son de tipo iónico/covalente, en los que existe una fuerte interacción entre los orbitales *p* de los elementos X y los orbitales *d* de los átomos M. Estos enlaces M-X son químicamente más estables que los enlaces M-A, en los que los orbitales *p* de los átomos A se superponen a los *d* de los átomos M y forman enlaces puramente metálicos. Por tanto, mediante la eliminación selectiva de la capa A de la fase MAX es posible conseguir una delaminación parcial dando lugar a láminas nanométricas^{19,32} con elevada área superficial. Este tratamiento, que normalmente se lleva a cabo con un agente exfoliante basado en flúor, da como resultado un carburo/nitruro de metal de transición denominado MXeno, cuya fórmula puede expresarse como $M_{n+1}X_nT_x$, donde T_x son grupos de terminación superficiales²⁰ que suelen ser -O, -F o -OH. Esta funcionalización de la superficie y estructura laminar de los MXenos les proporciona características idóneas para ser empleados como catalizadores heterogéneos en una gran

variedad de procesos químicos²². Además, estas terminaciones proporcionan al MXeno un comportamiento semiconductor, mientras que por el contrario, aquellos sintetizados sin estas terminaciones presentan una conductividad similar a la de metal que lo constituye³³.

En la bibliografía se han descrito diferentes métodos de exfoliación (*etching*) de la fase MAX que se resumen en la Tabla 1. En general, la exfoliación puede darse de forma química, electroquímica o mecánica^{34,35}.

Tabla 1: Resumen de diferentes métodos de exfoliación (etching) de la fase MAX.

Método	Agente de exfoliación	Condiciones	Grupos superficiales	Ventajas	Desventajas
Etching con HF ³⁶	50% HF	Tª ambiente, 2h	-OH, -O, -F	<ul style="list-style-type: none"> • Es el más adecuado para eliminar de forma selectiva el Al (elevado rendimiento) • Permite baja temperatura de reacción 	<ul style="list-style-type: none"> • Peligroso • Tóxico • Perjudicial para el medioambiente • Terminaciones -F son desfavorables para los materiales utilizados en almacenamiento de energía
Etching con formación de HF in situ ³⁷	12 M LiF + 9 M HCl	Tª ambiente, 24 h	-OH, -O, -F	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo consumo de energía • Menos riesgo químico con respecto al método anterior • Etching + intercalado 	<ul style="list-style-type: none"> • Bajos rendimientos
Etching alcalino ³⁸	1M NaOH + 1M H ₂ SO ₄	80°C, 100h + 80°C, 2h	-OH, -O	<ul style="list-style-type: none"> • Sin terminaciones -F → uso como supercapacitadores 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevadas temperaturas • Elevadas concentraciones
Etching electroquímico ³⁹	1M NH ₄ Cl + 0,2M TMAOH	5V, 5h	-OH, -O, -Cl	<ul style="list-style-type: none"> • Método más verde y seguro • Bajo consumo energético • Etching + intercalado 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimiento insuficiente → no se puede llevar a cabo a gran escala
Etching con sal fundida (ácidos de Lewis) ⁴⁰	FeCl ₂	700°C, 24h, Ar	-O, -Cl	<ul style="list-style-type: none"> • Seguridad química • Forma MXenos con estructura tipo acordeón 	<ul style="list-style-type: none"> • Todavía se encuentra en investigación • Elevadas temperaturas
Otros ^{41,42,43}	Ondas acústicas, LiF 0,05M	Milisegundos	-OH, -O, -F	<ul style="list-style-type: none"> • Rápido • Bajas concentraciones • Evita el uso de ácidos peligrosos 	<ul style="list-style-type: none"> • Genera mesoporos en la superficie
	Algas	Tª ambiente, 1 día	-OH, -O	<ul style="list-style-type: none"> • Evita el uso de ácidos peligrosos • Respetuoso con el medioambiente 	<ul style="list-style-type: none"> • No es viable su aplicación a gran escala
	I ₂	100°C	-OH, -O, -I	<ul style="list-style-type: none"> • Terminaciones ricas en oxígeno → buenos como supercapacitadores • Elevados rendimientos • Elevada estabilidad • Etching + intercalado 	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de compuestos halogenados • Uso de ciclohexano como disolvente

Los métodos más utilizados para eliminar selectivamente la capa A de la fase MAX consisten en el tratamiento con una disolución acuosa de ácido fluorhídrico (HF) o tratamientos en presencia de compuestos basados en flúor, tales como LiF/HCl⁴⁴, NH₄HF₂, NaHF₂, KHF₂⁴⁴, etc., ya que el fluoruro proporciona una fuerte unión con los elementos A (Al o Si) de la fase MAX²² (Figura 4)¹⁹

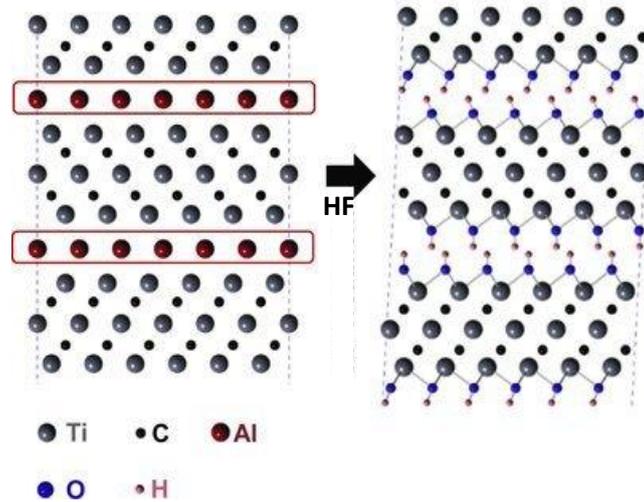
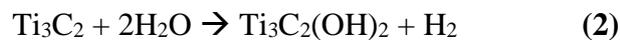
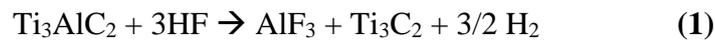


Figura 4: Presentación esquemática del tratamiento de la fase MAX con HF. Copyright © 2011 Advanced Material¹⁹.

Uno de los precursores fase MAX que más interés científico ha centrado es el Ti₃AlC₂. En el tratamiento con HF para la obtención del MXeno se producen las siguientes reacciones consecutivas:



Las condiciones en las que se produce la eliminación de la capa A de la fase MAX, tales como la concentración del agente exfoliante, la temperatura y/o el tiempo de reacción, determinan las propiedades físico-químicas de los productos formados y, por lo tanto, sus futuras aplicaciones.

Por otra parte, como sabemos el HF, aunque hasta el momento parece ser el más eficiente para la exfoliación, es un reactivo no solo muy peligroso para el ser humano y para el medio ambiente por su elevada toxicidad y corrosividad, sino que también supone

un efecto negativo para la capacitancia específica de los MXenos sintetizados con el fin de ser utilizados como electrodos para supercondensadores⁴⁵. Por lo tanto, recientemente se han desarrollado nuevos métodos para la síntesis de estos materiales sin la utilización del HF, con el objetivo de hacer más segura la síntesis de los mismos. Por ejemplo, Sheng Yang y col. han desarrollado un método electroquímico sin ácido fluorhídrico basado en un electrolito compuesto de NH_4Cl e hidróxido de tetrametilamonio ($\text{TMA}\cdot\text{OH}$) para obtener grandes cantidades de MXeno⁴⁶. Otros procesos sin HF incluyen tratamientos alcalinos con disolución concentrada de NaOH a 270 °C⁴⁷, también métodos electroquímicos asistidos por temperatura utilizando un electrodo complejo⁴⁸ o métodos basados en el calentamiento por microondas⁴⁹.

Además, de la exfoliación de la fase MAX para eliminar la capa A también se puede llevar a cabo una delaminación adicional del MXeno mediante un tratamiento mecánico⁵⁰ o mediante la intercalación de distintas moléculas orgánicas o iones metálicos entre las capas del material (Figura 5)³⁵. La dificultad de este proceso está relacionada con la composición de los grupos funcionales que se encuentran presentes en la superficie después del proceso de etching. Ashton et al. estudió la influencia de las terminaciones -O, -OH y -F en la exfoliación de los MXenos y demostró que los grupos -O fortalecen la interacción entre las capas, pero sin embargo los grupos -OH favorecen el proceso de delaminación⁵¹.



Figura 5: Esquema del proceso de síntesis de MXenos. Copyright © 2019 Current Opinion in Solid State and Material Science³⁵

De esta forma, es posible aumentar la superficie eficaz de las láminas del material y mejorar sus propiedades catalíticas. Los MXenos pueden albergar entre sus capas cationes

como por ejemplo, Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} etc, lo que permite su uso como baterías de iones metálicos y supercondensadores⁵². También se pueden intercalar moléculas de diferentes tamaños que nos permitan aumentar el espacio entre las láminas. Entre las moléculas más utilizadas se encuentran sulfóxido de dimetilo (DMSO)³⁵, hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH)⁵³, urea, hidracina, isopropanol⁵⁴. Después de la intercalación de estas moléculas se lleva a cabo un proceso de sonicación en agua y un filtrado de la solución coloidal sobrenadante que contiene el MXeno intercalado.

Como se puede extraer de lo expuesto anteriormente, existe una gran variedad de posibilidades para la obtención de MXenos con diferentes propiedades químicas y físicas, cambiando no solo el tipo de fase MAX de partida, sino también las condiciones en las que se realice la exfoliación, dando lugar a materiales que presentan unas excelentes propiedades químicas, térmicas, electrónicas, mecánicas y ópticas⁵². Con respecto a otros materiales 2D como el óxido de grafeno o arcillas, los MXenos ofrecen una elevada conductividad (tienen valores considerables de banda prohibida o “bandgap” 1-2 eV en comparación con el grafeno que es un semimetal con un bandgap casi nulo), resistencia, dureza y rigidez a la flexión^{55,56}. Todas estas propiedades hacen que los MXenos puedan ser utilizados en una gran variedad de aplicaciones como por ejemplo: pilas de combustible, almacenamiento de hidrógeno⁵⁷, purificación de agua, separación de gases⁵⁸, electrocatalizadores⁵⁹, membranas antibacterianas⁶⁰, así como materiales para dispositivos electrónicos e incluso en biomedicina⁶¹.

- Aplicación de los MXenos en catálisis

Teniendo en cuenta la presencia de las especies reactivas en la superficie de los MXenos, así como su elevada superficie específica y su gran estabilidad térmica y química, estos materiales han despertado un gran interés también en el campo de catálisis²². Se han descrito ya algunos ejemplos del uso de MXenos como catalizadores heterogéneos, sobre todo en las reacciones que ocurren en fase gas y en condiciones de alta presión y temperatura. Concretamente, en presencia de MXenos se ha llevado a cabo la activación y conversión de CO_2 ⁶², oxidación de CO ⁶³, reacción de *water-gas shift*⁶⁴, fijación de N_2 ⁶⁵ entre otras. Sin embargo, el uso de MXenos como catalizadores heterogéneos en reacciones orgánicas en fase líquida y condiciones de reacción suaves, ha sido escasamente estudiados. En la literatura se han encontrado solamente dos ejemplos del uso de MXenos en reacciones en fase líquida. En particular, Beata Zielińska

y col. han estudiado la actividad catalítica de $Ti_3C_2T_x$ en la isomerización de α -pineno⁶⁶. Por otro lado, Thierry K Slot y col. han empleado $Ti_3C_2T_x$ modificado con TiO_2 en la apertura selectiva del anillo del epóxido de estireno⁶⁷.

En este trabajo estudiaremos las propiedades catalíticas de MXenos tipo $Ti_3C_2T_x$ en la reacción de oxidación selectiva del estireno para la obtención de benzaldehído, producto de gran interés industrial.

1.4. Benzaldehído

El benzaldehído es un compuesto orgánico de gran valor industrial por su enorme versatilidad⁶⁸. Este compuesto es ampliamente utilizado como intermedio en síntesis de perfumes, fármacos, plastificantes, edulcorantes, etc⁶⁹. La producción industrial actual se lleva a cabo mediante la oxidación catalítica de tolueno a ácido benzoico con oxígeno o por la hidrólisis de cloruro de bencilo^{70,71}. Estos procesos no solo presentan rendimientos y selectividades bajos de benzaldehído y generan una gran cantidad de residuos, sino que además necesitan elevadas temperaturas y elevados tiempos de reacción⁷². Por tanto, el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos sostenibles y eficaces para la producción de benzaldehído sería muy importante. Es por esto que ha aumentado el interés en los últimos años por el estudio de la oxidación directa de estireno a benzaldehído utilizando oxidantes inocuos para el medioambiente⁶⁸ como el oxígeno, el peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos. Entre estos cabe destacar como buen oxidante, al peróxido de hidrógeno ya que es económico, tiene un alto contenido en oxígeno activo y es benigno, pues genera como subproducto únicamente agua.

En la literatura se han descrito numerosos ejemplos de catalizadores homogéneos y heterogéneos para la oxidación selectiva de estireno a benzaldehído⁶⁸. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos tienen la ventaja de poder regenerarse y reutilizarse, además de ser generalmente menos tóxicos y más selectivos. Por lo tanto, la investigación reciente se centra sobre todo en diseñar catalizadores sólidos para llevar a cabo la reacción de oxidación selectiva del estireno. Hasta la fecha se han utilizado diferentes materiales, tales como óxidos de metales⁷³, complejos de coordinación de metales de transición, nanopartículas, etc. soportados sobre:

- Zeolitas: las zeolitas son materiales cristalinos⁷⁴ que presentan buenas características tales como, alta porosidad, elevada estabilidad mecánica, selectividad de forma, lo que las convierte en buenos candidatos para ser utilizadas como soportes en catálisis heterogénea. En 2014, Jurado et al⁷⁵. estudiaron la síntesis de un nuevo catalizador, Co-ZSM-11, para la oxidación selectiva del estireno a benzaldehído.
- Compuestos organometálicos (MOFs): Los MOFs son materiales muy prometedores para aplicaciones catalíticas como la reacción de oxidación del estireno. La función de estos materiales es fundamentalmente constituir el soporte sobre el que se coloca el catalizador. La elevada porosidad que presentan los MOFs permite una buena dispersión de los centros activos y facilita el acceso de los reactivos, así como, dependiendo de su tamaño, pueden proporcionar selectividad de forma. En 2014, Cancino et al.⁷⁶ estudiaron el MOF reutilizable basado en Cu (II) como catalizador para la oxidación del estireno en fase líquida.
- Materiales carbonosos: Los nanomateriales de carbono son otra alternativa para ser utilizados como catalizadores o soportes en diferentes reacciones⁷⁷, ya que presentan propiedades texturales y químicas muy atractivas⁷⁸. En 2013, Rayati et al⁷⁹. estudiaron la actividad catalítica para la oxidación del estireno de porfirinas de CNT@Fe (III) y Mn (II).
- Sílices: el uso de sílice como soporte para catalizadores de numerosas reacciones de oxidación, alquilación e hidrogenación han sido ampliamente estudiados⁸⁰. Estos materiales mesoporosos híbridos con porosidad ordenada presentan elevadas áreas superficiales, además la presencia de grupos silanoles en su superficie permite su funcionalización. Zhu et al⁸¹. estudiaron la oxidación catalítica de estireno para la obtención de benzaldehído utilizando un catalizador de cobre Schiff-base/SBA-15.

Todos estos ejemplos han sido reportados en la literatura como catalizadores heterogéneos para esta reacción. Sin embargo, para la mayoría de los catalizadores descritos hasta ahora sólo se pudo alcanzar una elevada selectividad hacia el benzaldehído a bajas conversiones de estireno, además de la baja estabilidad y complejos procedimientos de síntesis de algunos materiales. Por consiguiente, se siguen buscando rutas más sostenibles de reacción, enfocando la investigación en la síntesis de

catalizadores heterogéneos más selectivos y estables. Por lo tanto, en este trabajo se plantea el empleo de MXenos del tipo $Ti_3C_2T_x$ como catalizadores alternativos para llevar a cabo este proceso, enfocando el estudio en la influencia de diferentes parámetros de síntesis en el comportamiento catalítico de los MXenos y en el mecanismo de reacción.

2. Objetivos

Como parte de los objetivos de desarrollo sostenible se busca contribuir en la producción y consumo responsable evitando la degradación de los ecosistemas, aumentando la eficiencia de los recursos y promoviendo la sostenibilidad.

Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo es el estudio de la reacción de oxidación selectiva del estireno para la obtención de benzaldehído utilizando MXenos de tipo $Ti_3C_2T_x$ como catalizadores heterogéneos.

Los objetivos específicos serán los siguientes:

- Llevar a cabo la síntesis de MXenos tipo $Ti_3C_2T_x$, modificando tanto las condiciones del tratamiento de la fase MAX, así como el tratamiento de intercalación.
- Estudiar la influencia de diferentes condiciones de síntesis en las propiedades morfológicas, estructurales y químicas de los MXenos mediante la caracterización detallada de los catalizadores obtenidos (DRX, SEM, XPS, ICP).
- Estudiar la actividad catalítica de los MXenos sintetizados en la reacción de oxidación del estireno a benzaldehído utilizando H_2O_2 como oxidante.
- Establecer la relación entre las propiedades de los catalizadores y su actividad catalítica y selectividad a benzaldehído.
- Estudiar los diferentes mecanismos de reacción.

3. Materiales y métodos

3.1. Síntesis de MXenos

3.1.1. Exfoliación de la fase MAX con HF

Diferentes muestras de MXenos, denominadas $Ti_3C_2T_x$, se prepararon eliminando la capa de aluminio de la fase MAX - Ti_3AlC_2 con una disolución acuosa de ácido fluorhídrico, variando tanto su concentración (10 y 40 %) como el tiempo de reacción (6 y 24h). La síntesis se llevó a cabo siguiendo el método descrito por Mashtalir y col. con varias modificaciones⁵⁴. Brevemente, 1g de la fase MAX (polvo Ti_3AlC_2 >90,0% de Y-Carbon Ltd (Ukraine)) se agregó a la solución de HF (40%) correspondiente, (10 ml para la muestra tratada con HF 40% y 2,5 ml de HF 40% diluido con 7,5 ml de H_2O para la muestra tratada con HF 10%). La mezcla se dejó agitando a 800 rpm y temperatura ambiente durante 6h o 24h. Pasado el tiempo correspondiente la mezcla se centrifugó a 9000 rpm en períodos de 5 min en los que se fue lavando con agua destilada hasta que las aguas sobrenadantes alcanzaban un pH neutro. Por último, se recogió el sólido decantado dispersándolo en agua y liofilizándolo. Para confirmar que la estructura de MXenos sintetizados corresponde a $Ti_3C_2T_x$ se llevó a cabo el análisis por difracción de rayos X.

A continuación, las condiciones de síntesis, los rendimientos de MXenos obtenidos y la nomenclatura utilizada para referirse a cada muestra, se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Tabla resumen de los catalizadores sintetizados.

Catalizadores	Abreviaturas	Disolución de etching	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
$Ti_3C_2T_x$ -10% HF 24 h	MX-10%,24h	10% HF	24	63,5
$Ti_3C_2T_x$ -40% HF 6 h	MX-40%,6h	40% HF	6	88,4
$Ti_3C_2T_x$ -40% HF 24 h	MX-40%,24h	40% HF	24	83,8

* Todas las muestras fueron lavadas mediante centrifugación y secadas por liofilización.

3.1.2. Procedimiento de Intercalación

Tras la eliminación de Al y obtención de MXenos laminares multicapa se llevó a cabo el proceso de delaminación utilizando el DMSO como agente intercalante. La intercalación de DMSO se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la literatura por Mashtalir y col.⁵⁴. Tras el análisis de los resultados catalíticos obtenidos para los diferentes MXenos sintetizados (Ver apartado 4.6.1.), se realizó la intercalación con DMSO en el MXeno que presentaba mejores resultados para la reacción de oxidación del

estireno. Para ello, a la muestra de MXeno MX-40% HF,24h le añadimos DMSO ($d=1,10 \text{ g/cm}^3$, Scharlau SU01531000) en relación 5ml de DMSO por cada 300 mg de MXeno y dejamos agitando durante 24 h. Pasadas las 24h la mezcla se centrifuga a 9000 rpm durante 10 min, desechando las aguas sobrenadantes para eliminar el DMSO. Seguidamente, se recupera el MXeno diluyendo en agua en una relación 1:500 y se sonica durante 6h. A continuación, la suspensión estable y homogénea, se centrifuga a 4000 rpm durante 5 min para separar la fracción sobrenadante de la depositada. La fracción sobrenadante de MXeno se filtra a vacío (con un filtro de Nylon de $0,22 \mu\text{m}$) para finalmente secarla por liofilización. La muestra de MXeno obtenida se denomina MX-40% HF, 24h-DMSO (Tabla 3).

Tabla 3: Tabla resumen de las condiciones del proceso de intercalación.

Catalizador	Intercalante	Lavado	Secado	Rendimiento (%)
MX-40% HF, 24h-DMSO	DMSO	Centrifugación 4000 rpm	Liofilización	1,3

Los catalizadores de MXenos sintetizados fueron analizados empleando diferentes técnicas de caracterización descritas en el siguiente apartado.

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se basa en un fenómeno en la interacción entre un haz de rayos X monocromático, con un ángulo y una longitud de onda determinada y la nube electrónica de los átomos presentes en una muestra cristalina. La muestra a estudiar absorbe parte de la radiación y la devuelve como radiación dispersa en todas las direcciones del espacio. Esta radiación dispersa será constructiva en unas direcciones concretas, dando lugar al difractograma⁸². El ángulo difractado de una familia de planos cristalográficos (h k l) tiene un valor 2θ , que empleando la ley de Bragg permite conocer la distancia entre las capas de átomos de la muestra:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

Donde:

λ : Longitud de onda de los rayos X

θ : Ángulo de difracción

d: Distancia interplanar

El análisis de DRX es muy efectivo para conocer la estructura cristalina de un material porque los ángulos de difracción y la intensidad de los picos están relacionados con la naturaleza de los átomos de la muestra y con las posiciones que ocupan en la red.

Las medidas de DRX realizadas durante este trabajo se llevaron a cabo con un difractor PANalytical Cubix, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda_1 = 1.5406\text{\AA}$) y un rango 2θ de 2° a 90° . Para el análisis de los espectros se utilizó el software X'Pert HighScore Plus.

3.2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X consiste en la excitación mediante un haz monocromático de rayos X de las capas electrónicas más internas de los átomos que se encuentran en la superficie de la muestra. Esta técnica es muy empleada en el estudio de la superficie de sólidos.

Cuando se irradia la muestra con un haz de rayos X, uno de los muchos fenómenos que pueden ocurrir es la emisión de electrones procedentes de las capas internas de los distintos elementos presentes en la muestra. Cuando esto ocurre, da lugar al fenómeno conocido como efecto fotoeléctrico⁸³, es decir, los electrones son emitidos con una energía igual a la energía con la que se encontraban enlazados al átomo, más un exceso de energía proveniente del haz incidente en forma de energía cinética. Por lo tanto, sabiendo esta energía cinética, podremos conocer la composición química y concentración de cada elemento presente en la muestra.

Por otro lado, esta técnica se limita a la superficie de los materiales (1-2 nm de profundidad, dependiendo del ángulo de incidencia del haz sobre la muestra) porque, aunque la ionización se puede producir a distintas profundidades, únicamente los electrones procedentes de las regiones más próximas a la superficie son capaces de escapar del sólido manteniendo su energía característica⁸⁴. Todo esto debemos tenerlo en cuenta a la hora de interpretar nuestros resultados.

El análisis por XPS permite obtener información sobre la química de superficie de materiales. Concretamente, se puede determinar que átomos (análisis cualitativo) y en qué concentración (análisis cuantitativo) se encuentran en la superficie de la muestra. Por otro lado, a partir del desplazamiento químico se puede determinar el estado de oxidación y coordinación de cada elemento.

Los espectros de XPS de MXenos sintetizados fueron obtenidos utilizando un espectrómetro SPECS con un detector 150 MCD-9 y usando una fuente de rayos X de Al ($K_{\alpha} = 1486.6 \text{ eV}$) no monocromática. Para realizar el tratamiento de los espectros obtenidos se ha utilizado el software CASA y los valores de energía de enlace (BE) se referenciaron al pico C1s (284,8 eV) de carbono.

3.2.3. Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES)

La espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo es una técnica de análisis cuantitativo multi-elemental.

Esta técnica se basa en el análisis de la radiación electromagnética emitida por un elemento al ser excitado en un plasma⁸⁵. Después de la ionización de la muestra, ésta tiende a ceder esa energía para volver al estado fundamental. Esto produce una emisión de radiación cuya longitud de onda será característica de cada elemento, siendo la intensidad proporcional a la concentración de estos.

Mediante el método ICP se realiza la ionización de las muestras acuosas y, por lo tanto, los catalizadores sólidos tienen que ser previamente disgregados con ácidos fuertes. Para disgregar los MXenos sintetizados se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

Se pesaron 20 mg de cada catalizador a los que se le añadieron 1 mL de ácido sulfúrico (95-98%, PanReac AppliChem ITW Reagents 141058) en agitación y a 80°C. Una vez alcanzada la temperatura se añadió gota a gota la mínima cantidad de agua oxigenada H₂O₂ (50 %) hasta la disgregación total de nuestro catalizador. Y finalmente se diluyeron en 25 ml con agua MQ.

Las medidas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de emisión con plasma de acoplamiento inductivo modelo Varian 715-ES.

3.2.4. *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización que proporciona información acerca de la estructura y morfología de nuestros catalizadores. Los microscopios electrónicos de barrido disponen de un filamento de wolframio que genera un haz de electrones de elevada energía cinética con el que es irradiada la muestra, y un detector crea la imagen topográfica de la superficie de la muestra.

Se debe tener en cuenta que parte de los electrones que atraviesan la muestra pueden sufrir dispersión elástica o inelástica cuando interactúan con la muestra, así como no experimentar ningún cambio en su trayectoria. Es precisamente por esto por lo que la columna de un microscopio electrónico debe estar en alto vacío (del orden de 10^{-5} Pa), para evitar la dispersión de los electrones por las moléculas de gas en el aire⁸⁴.

Los electrones pueden ser transmitidos, dispersados o pueden dar lugar a interacciones que producen fenómenos como la emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. En un microscopio electrónico, de forma general los electrones primarios atraviesan o chocan con la muestra y los mismos u otros diferentes salen de ella para formar la imagen.

En SEM la imagen se forma por la interacción entre los electrones emitidos y la superficie de la muestra. Para formar la imagen, utiliza los electrones secundarios y los retrodispersados desprendidos por la muestra.

Las muestras se analizaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de alta resolución (HRFESEM), modelo GeminiSEM 500, empleando un voltaje de aceleración de 1,50 kV (Figura 6).

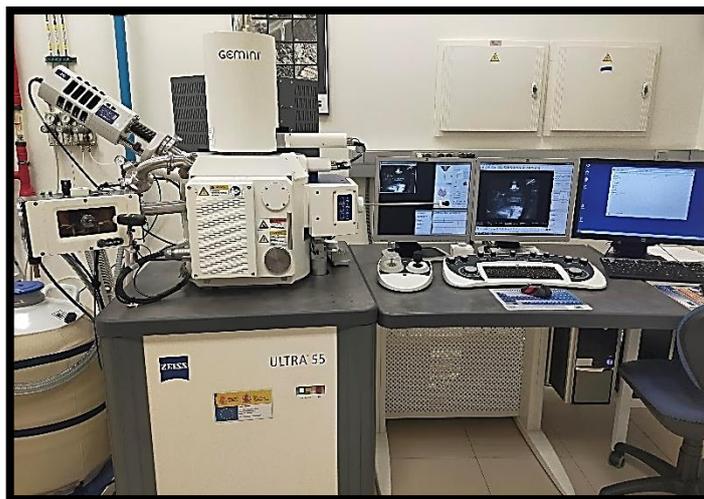


Figura 6: Microscopio electrónico de barrido (HRFESEM).

3.3. Técnicas de cuantificación e identificación de productos de la reacción

3.3.1. Cromatografía de gases (CG)

La cromatografía permite separar y cuantificar sustancias químicas de una mezcla compleja. En términos generales, la cromatografía se basa en la diferente afinidad de cada compuesto con la fase móvil y la fase estacionaria de una columna cromatográfica. Para el caso particular de la cromatografía de gases, la muestra se volatiliza en el inyector y es arrastrada por el gas inerte (fase móvil) dentro de la columna cromatográfica. Al final de la columna se encuentra un detector que permite identificar el tiempo de retención de cada analito y cuantificar cada componente de la muestra según el área de la señal correspondiente. A la hora de escoger una columna adecuada para nuestro análisis se debe tener en cuenta la polaridad de la muestra y su punto de ebullición, pues de esto dependerá la fuerza de retención de componentes de la muestra en la fase estacionaria y como consecuencia el tiempo de retención de estos en la columna.

La identificación de los productos de la reacción se ha llevado a cabo en un cromatógrafo SHIMADZU GC-2010. Para el análisis de las muestras se utilizó una columna capilar no polar HP-5 (30 m x 0,250 mm x 0,25 μ m) que permitió una buena separación y cuantificación de los componentes de las muestras de la reacción.

En cuanto al detector utilizado, es un detector de ionización por llama (FID), el que más se utiliza en cromatografía de gases⁸⁵. Su funcionamiento se basa en la proporcionalidad que existe entre la conductividad eléctrica de un gas portador con la

concentración de partículas cargadas en su seno que se generan cuando los distintos analitos pasan por una llama de H₂/O₂.

En el presente trabajo la cromatografía de gases nos permitió estudiar la actividad catalítica de MXenos siguiendo la evolución de los reactivos de partida y productos de reacción. A partir de las áreas obtenidas de los cromatogramas y los factores de respuesta de cada componente se calcularon los mmoles de éstos en cada muestra y los valores de rendimiento, selectividad y conversión.

Para obtener los factores de respuesta se prepararon disoluciones de concentración conocida del reactivo de partida (estireno), de los principales productos de la reacción (benzaldehído y diol) y dodecano (patrón interno). El cálculo del factor de respuesta se lleva a cabo representando el cociente entre el área del analito y el área del patrón interno frente al cociente de masa de analito y la masa del patrón interno. El factor de respuesta se determinó como la pendiente de la recta de calibrado. El ejemplo de la recta de calibrado para benzaldehído se muestra en la Figura 7.

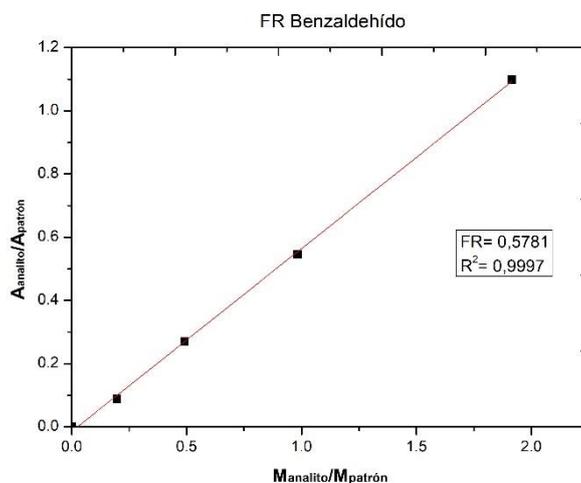


Figura 7: Recta de calibrado para el benzaldehído.

A partir de los factores de respuesta obtenidos se calcularon los mmoles de productos y reactivo de partida empleando la siguiente fórmula:

$$n_{analito} = \frac{A_{analito}}{A_{patrón}} \times \frac{n_{patrón}}{FR}$$

Una vez obtenidos los mmoles de producto y reactivo de partida se determinaron la conversión de reactivo, el rendimiento al producto y la selectividad empleando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{n_0 - n_t}{n_0} \times 100$$

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{n_{p,t}}{n_0} \times 100$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{n_{p,t}}{n_0 - n_{p,t}} \times 100$$

Donde:

n_0 : moles de reactivo iniciales

n_t : moles de reactivo no convertidos a tiempo t

$n_{p,t}$: moles de producto a tiempo t

3.3.2. Espectrometría de masas (MS)

Para identificar los productos generados durante la reacción se ha utilizado un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

La espectrometría de masas es una técnica que permite la identificación de los componentes de una mezcla y el seguimiento de la evolución de las especies formadas durante la reacción en función del tiempo. Consiste en fragmentar la muestra generando iones gaseosos para después acelerarlos y separarlos en función de su relación masa/carga (m/z). Esta fragmentación es característica de cada compuesto orgánico y nos permite, por comparación con la base de datos, identificar cada uno de los productos de la reacción.

La identificación de los productos y subproductos de la reacción se ha llevado a cabo en un cromatógrafo Agilent Technologies 6890N acoplado con un detector de Masas Agilent 5973 Network.

3.4. Test catalítico

3.4.1. Procedimiento de reacción de oxidación de estireno

La oxidación del estireno se llevó a cabo con los MXenos sintetizados como catalizadores y el H₂O₂ (v./v.50 %) como oxidante. En primer lugar, se añadieron 0,5 mmol de estireno, 10 mg de MXeno y 2 ml de acetonitrilo como disolvente a un matraz de dos bocas de fondo redondo conectado a reflujo. Seguidamente, la mezcla de reacción se calentó a 70°C bajo atmósfera inerte de nitrógeno y agitación constante (Figura 8). A continuación, se añadieron 2 equivalentes de H₂O₂ mediante la adición lenta (10 µl cada 10 min durante la primera hora de reacción). La cinética de la reacción se siguió mediante la cromatografía de gases (CG). Para ello, 100 µL de muestra se recogieron a determinados tiempos de reacción, se filtró con un filtro de jeringa de 0,45 µm y se diluyó en 1 mL de EtOH. Finalmente, a cada muestra filtrada se añadió 100 µL de patrón interno C12 de concentración conocida (12,9 mg/ml) y se inyectó (inyección Split) en el cromatógrafo de gases (SHIMADZU GC-2010) equipado con la columna capilar HP 5 (30 m x 0,250 mm x 0,25 µm) y detector de ionización en llama (FID). Los productos de la reacción fueron identificados utilizando la técnica combinada de CG-MS (cromatografía de gases-espectrometría de masas) y por comparación con los tiempos de retención de sustancias puras usadas como referencia.

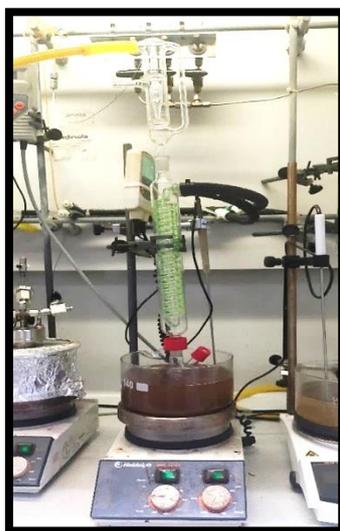


Figura 8: Montaje del sistema de reacción para la oxidación del estireno.

3.4.2. Estudio de la reusabilidad del catalizador

Como complemento al estudio catalítico realizado en este trabajo, se llevó a cabo la reutilización sucesiva del MXeno como catalizador para comprobar su posible reusabilidad y aplicabilidad a nivel industrial en la reacción de oxidación del estireno.

Para comprobar la estabilidad del catalizador MX-40%HF 24h, se llevaron a cabo varios ciclos de reacción siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 3.4.1. (escalado). Después de cada ciclo de reacción el catalizador fue recuperado por filtración a vacío y lavado con acetonitrilo. Finalmente el MXeno lavado, se secó a temperatura ambiente durante 24 h antes de siguiente ciclo de reacción.

3.4.3. Estudio de la descomposición del H_2O_2

Para estudiar la descomposición del H_2O_2 durante la reacción en presencia de MXeno y TiO_2 (a modo de comparación) se utilizó la técnica de espectrofotometría UV-Vis (Cary 50) que permitió determinar la concentración de agua oxigenada a distintos tiempos de reacción. El peróxido de hidrogeno reacciona con la disolución ácida de oxalato de titanio formando un complejo que proporciona un color amarillo a la muestra y, por lo tanto, su concentración puede determinarse por espectrofotometría.

En primer lugar, para construir una recta de calibrado (Ver Figura 9) se prepararon disoluciones de concentración conocida de H_2O_2 en acetonitrilo y usando oxalato de titanio como indicador. Luego, se midió la absorbancia de cada disolución a una longitud de onda de 397nm.

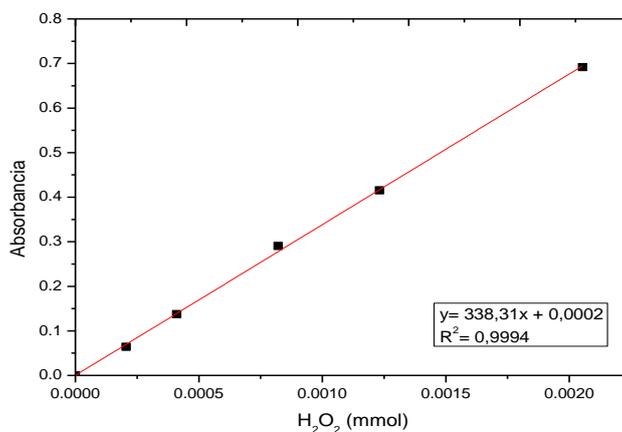


Figura 9: Recta de calibrado para UV.

A continuación, se llevaron a cabo las reacciones de oxidación de estireno en presencia de MXeno y el TiO_2 (ambas con la misma cantidad de Ti) siguiendo el procedimiento del apartado 3.4.1. La conversión de estireno se siguió por cromatografía de gases y la desaparición de agua oxigenada por espectrofotometría UV. Para ello, las muestras sacadas a determinados tiempos de reacción fueron analizadas por UV (añadiendo previamente la disolución de oxalato de titanio) y la concentración de H_2O_2 a cada tiempo de reacción se determinó a partir de la recta de calibrado correspondiente (Ver figura 9).

4. Resultados y discusión

4.1. Síntesis y caracterización de los MXenos sintetizados

En los estudios previos^{86,87,88} se observó que tanto los distintos parámetros de síntesis (tipo de agente exfoliante y concentración, tiempo de síntesis o temperatura) como los métodos de exfoliación pueden cambiar drásticamente las propiedades texturales de los MXenos y sobre todo la química de su superficie, lo que puede afectar a sus propiedades catalíticas. Por lo tanto, la síntesis de MXenos tipo $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ se llevó a cabo a partir de la fase MAX Ti_3AlC_2 variando tanto la concentración de ácido fluorhídrico (10 o 40 %) como el tiempo de reacción (6 y 24h). La posterior exfoliación de una de las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ sintetizadas (MX-40% HF 24 h), para conseguir un material delaminado se llevó a cabo en presencia de DMSO como agente intercalante. (Ver el procedimiento en el apartado 3.1.2 y la figura 10). En este caso se utilizó DMSO como agente intercalante debido a que es una molécula que ha sido utilizada en trabajos previos^{35,53,54} para delaminar las capas apiladas de fases MAX tipo Ti_3AlC_2 y ha demostrado ser la que proporciona un mayor espaciado entre las láminas de MXeno.

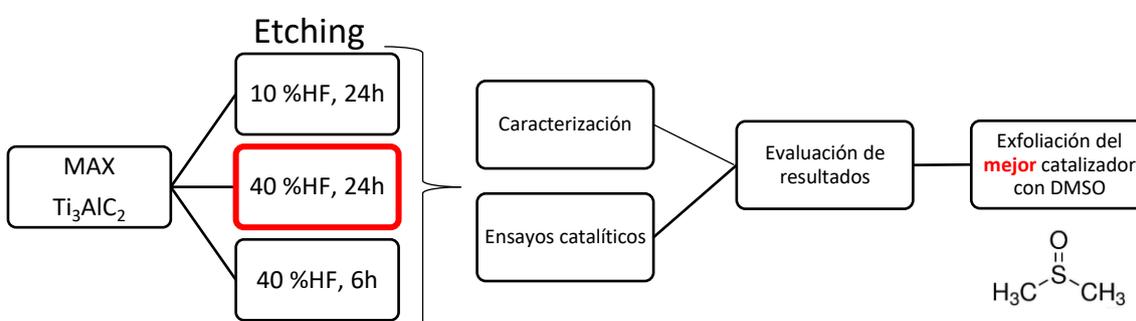


Figura 10: Esquema del procedimiento a seguir.

4.2. Resultados de Análisis DRX

En primer lugar, los MXenos sintetizados en diferentes condiciones se caracterizaron por difracción de rayos X y los difractogramas correspondientes se muestran en la Figura 11.

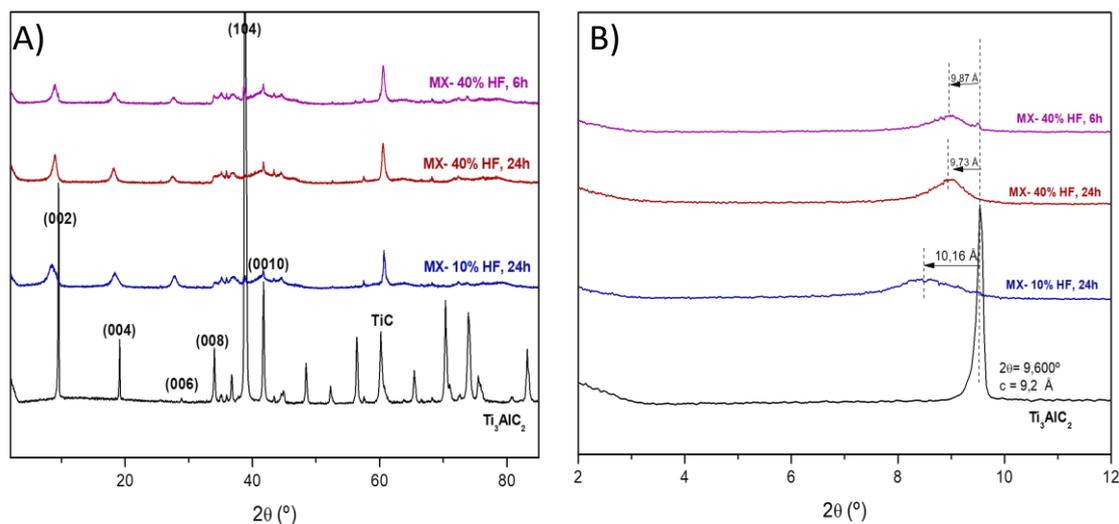


Figura 11: A) Difractogramas de rayos X de los MXenos sintetizados y de la fase MAX (Ti_3AlC_2). B) Difractogramas de rayos X en la región 2-12 de 2θ indicando el desplazamiento del pico correspondiente al plano (002) de cada muestra con respecto a la fase MAX.

Los difractogramas de rayos X de MXenos sintetizados presentan los picos característicos del material $Ti_3C_2T_x$ ^{36,44,35}. En los difractogramas de las tres muestras de MXenos obtenidos (Figura 11 A) después del tratamiento de la fase MAX con HF, se observa la desaparición de los picos característicos de la fase MAX Ti_3AlC_2 , sobre todo el pico con mayor intensidad a $39^\circ 2\theta$. Estos resultados indican que la mayor parte de Al fue eliminado durante el tratamiento con HF en las tres condiciones estudiadas. Por otro lado, el análisis de DRX (Figura 11) indica que los picos correspondientes a los planos 00l de la fase MAX (a $9,6^\circ$ (002), $19,2^\circ$ (004) y $28,9^\circ$ (006) 2θ) se ven desplazados a valores de ángulo 2θ menores en los difractogramas de los tres MXenos. El pico a $9,6^\circ 2\theta$ característico de la fase MAX corresponde al espacio interplanar (c) de $9,2 \text{ \AA}$ (Ver figura 11 B). El desplazamiento de este pico a ángulos menores observado en los MXenos sintetizados indica el aumento de espacio interplanar, y por lo tanto, el aumento de espacio entre las láminas del material como consecuencia de la eliminación de la capa de Al durante el tratamiento con HF. Este aumento del espacio entre las láminas genera una

estructura tipo acordeón característica de los MXenos (ver imágenes SEM en la Figura 13). A pesar de las diferentes condiciones del tratamiento con HF empleado, el análisis de rayos X (Ver figura 11 B) revela que el aumento del espacio interplanar (c) en las tres muestras de MXenos sintetizados es similar con valores de c de 10,16 Å, 9,73 Å y 9,87 Å para MX-10 % HF, 24h; MX-40 % HF, 24h y MX-40 % HF, 6 h respectivamente.

Teniendo en cuenta los resultados catalíticos (ver apartado 4.6.1.) el MXeno MX-40% HF, 24h presenta una mayor actividad en la reacción de oxidación de estireno. Por lo tanto, se decidió llevar a cabo un proceso de intercalación con DMSO para aumentar el área específica del material y la accesibilidad de los reactivos a los centros activos de este catalizador. Los difractogramas de rayos X de la Figura 12 demuestran que después de intercalar la molécula de DMSO al MXeno MX-40% HF, 24h, se observa la aparición de un nuevo pico a un menor ángulo de $6,2^\circ$ 2θ en comparación con la muestra sin intercalar (ver Figura 12 B). Este nuevo pico podría indicar el aumento del espaciado entre las láminas, confirmando la intercalación de DMSO y apertura de las láminas. Sin embargo, el pico inicial (002) de MXeno a $9,6^\circ$ 2θ sin intercalar no ha desaparecido por completo, lo que indica que la intercalación de DMSO no fue completa. Además, se observa una disminución notable de la intensidad de los restantes picos, lo que podría indicar la disminución del tamaño de partículas de MXeno y su rotura parcial formando laminas más pequeñas.

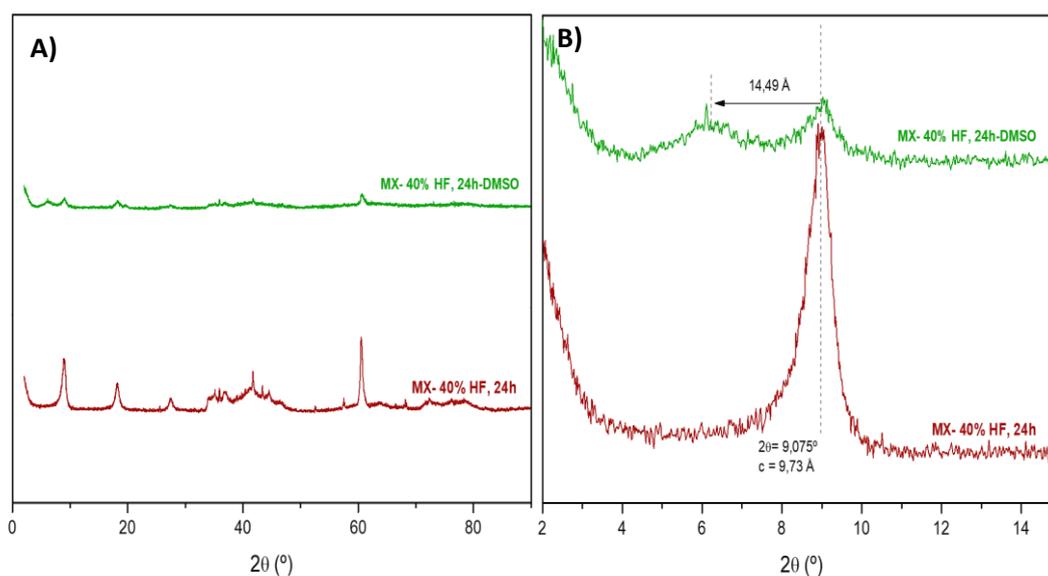


Figura 12: A) Difractogramas de rayos X del MXeno MX-40%HF, 24h antes y después de la intercalación con DMSO. B) Difractogramas de rayos X en la región 2-12 de 2θ indicando el desplazamiento del pico correspondiente al plano (002) de cada muestra con respecto al MXeno sin intercalar.

4.3. Resultados de Análisis ICP

Mediante el análisis ICP se determinó el contenido de Ti y Al en los MXenos sintetizados. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: Resultados ICP

Catalizador	Ti (% peso)	Al (% peso)	Ti/Al (mol/mol)
MAX	36,9	8,5	2,5
MX-10% HF 24h	44,4	1,1	23,5
MX-40% HF 6 h	54,9	6,2	5,0
MX-40% HF 24 h	52,4	2,2	13,8

Como podemos ver en la Tabla 4 durante los distintos tratamientos con HF se consigue eliminar gran parte del Al, aumentando la relación molar de Ti/Al de **2,5** de la fase MAX a **13,8** -para el MXeno MX-40% HF, 24 h obtenido en condiciones más severas y **23,5** – para MX-10%HF, 24 h. Se esperaría una relación molar Ti/Al mayor para la muestra tratada con HF de mayor concentración, pero sin embargo, no se corresponde con los resultados obtenidos, esto puede atribuirse a la heterogeneidad del precursor de partida, o a que el tratamiento con HF más concentrado produzca también la disolución parcial del titanio del material (y no sólo del aluminio), lo que produciría una disminución de la relación Ti/Al resultante. La muestra de MX-40% HF, 6 h contiene un mayor porcentaje de Al (relación molar de Ti/Al – 5), lo que indica que el tiempo más corto de tratamiento con HF (6h en lugar de 24 h) no fue suficiente para eliminar la gran parte de Al.

En definitiva, el análisis ICP nos permite comprobar la correcta exfoliación de las muestras.

4.4. Resultados de Análisis SEM

Para estudiar la morfología y estructura de los MXenos sintetizados en diferentes condiciones se llevó a cabo el análisis mediante microscopía electrónica FE-SEM y las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 13.

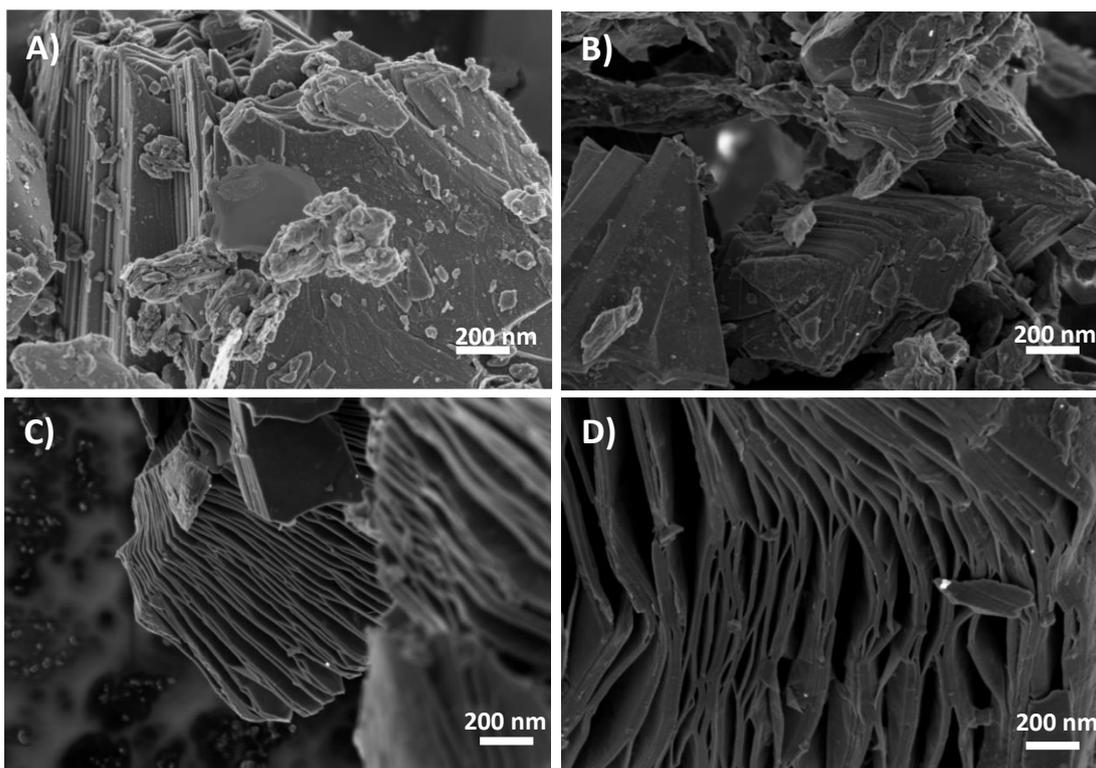


Figura 13: Imágenes FESEM: A) fase MAX, B) MX-10% HF, 24h, C) MX-40% HF, 24h, D) MX-40% HF, 6h.

Como se puede observar en la Figura 13 (C y D), los MXenos obtenidos en presencia de HF más concentrado (40 %) tienen una estructura laminar tipo acordeón característica de estos materiales. Se evidencia un espaciado entre las láminas, confirmando la eliminación selectiva de las capas de aluminio presentes en la fase MAX. Sin embargo, en la muestra tratada con HF menos concentrado (10 %) (Figura 13-B) no se observa esta estructura de acordeón, estando las láminas más apiladas ³⁷ y compactadas en aglomerados como en el caso del precursor de partida, de la fase MAX (Figura 13- A). Esto podría indicar que el proceso de exfoliación en presencia de HF (10 %) produce una separación de las láminas de MXeno menos eficaz que en el caso de HF más concentrado.

El proceso de exfoliación realizado con HF a altas concentraciones implica la formación de más defectos macroscópicos, y por lo tanto, MXenos multicapa con mayor separación³⁷. Esto se debe a la formación de H₂ a partir de la reacción entre el Al y el HF, siendo esta reacción más rápida a medida que aumenta la concentración de HF, contribuyendo así a la expansión de la estructura.

Por otro lado, la muestra de MX-40% HF intercalada con DMSO también fue analizada por SEM para confirmar si el proceso de deslaminación se había llevado a cabo con éxito (ver Figura 14).

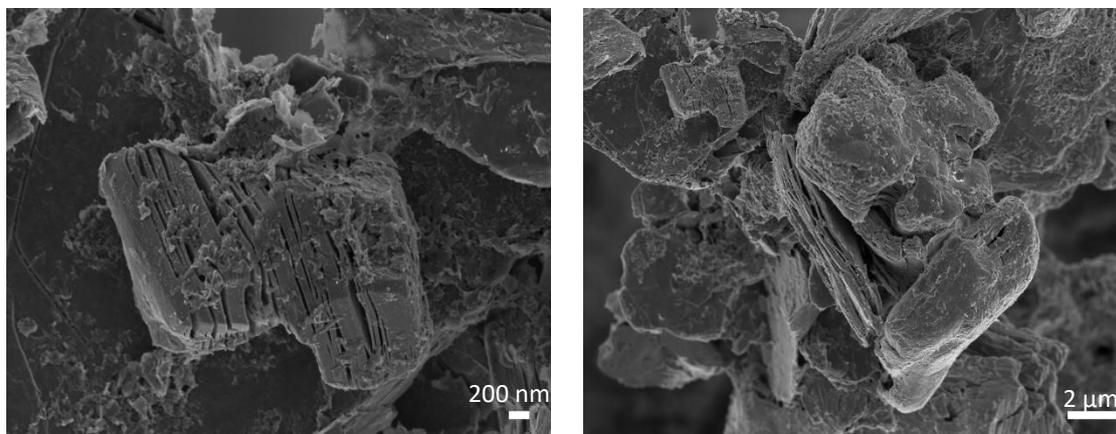


Figura 14: Imágenes SEM de la Muestra MX-40% HF, 24h-DMSO.

Como podemos ver en la Figura 14 después de la intercalación con DMSO y sonicación, se observa una delaminación parcial de las partículas de MXeno, así como su rotura y disminución en el tamaño de las láminas.

4.5. Resultados de Análisis XPS

4.5.1. Resultados de análisis XPS de las muestras de MXenos obtenidos en diferentes condiciones de tratamiento con HF

Para conocer las especies químicas presentes en la superficie de MXenos sintetizados se llevó a cabo el análisis por XPS. La composición de la superficie de MXenos y la fase MAX se determinó a través de los datos obtenidos por XPS, y los resultados se resumen en la Tabla 5. Las gráficas comparativas de los espectros XPS en las regiones de Ti 2p, O 1s, C 1s y F 1s de las tres muestras, en función de las condiciones de síntesis se presentan en la Figura 15. La asignación de los átomos de cada especie se llevó a cabo mediante la desconvolución de los espectros correspondientes (Ver Figura A1 en los Anexos) y determinación de las energías de enlace (BE, eV) características para cada especie según la bibliografía.

Tabla 5: Composición superficial de los MXenos sintetizados determinada a partir de los datos de XPS.

Catalizador	Elemento	% atómico
MAX	Ti 2p	7,8
	C 1s	60,2
	O 1s	32,1
MX-10% HF 24h	Ti 2p	16,2
	C 1s	56,3
	O 1s	21,1
	F 1s	6,5
MX-40% HF 24 h	Ti 2p	11,2
	C 1s	66,8
	O 1s	13,9
	F 1s	8,1
MX -40% HF 6 h	Ti 2p	12,2
	C 1s	63,7
	O 1s	15,0
	F 1s	9,2
MX-40% HF 24 h - DMSO	Ti 2p	11,2
	C 1s	66,1
	O 1s	17,9
	F 1s	4,8

Como se muestra en la Tabla 5, las tres muestras de MXeno contienen flúor en la superficie, siendo su concentración más elevada en las muestras tratadas con HF más concentrado. La muestra de MXeno exfoliada con un 10% HF durante 24 h presenta una mayor concentración atómica de Ti (16,2 %) en comparación con MXenos obtenidos con 40%HF (11,2-12,2%). Pero la contribución de TiO₂ en esta muestra también es mayor (Ver Figura 15 y Tabla A1 en Anexos). Eso podría indicar que el tratamiento con HF más concentrado promueve la eliminación tanto de Al como de TiO₂ de la superficie del material. Con el fin de determinar la influencia de las condiciones de síntesis (concentración de HF y tiempo de síntesis) sobre la composición superficial de las muestras, en la Figura 15 se presenta una comparativa de los espectros XPS en las regiones Ti 2p, C 1s, O 1s y F 1s obtenidos para las tres muestras preparadas, así como del precursor MAX.

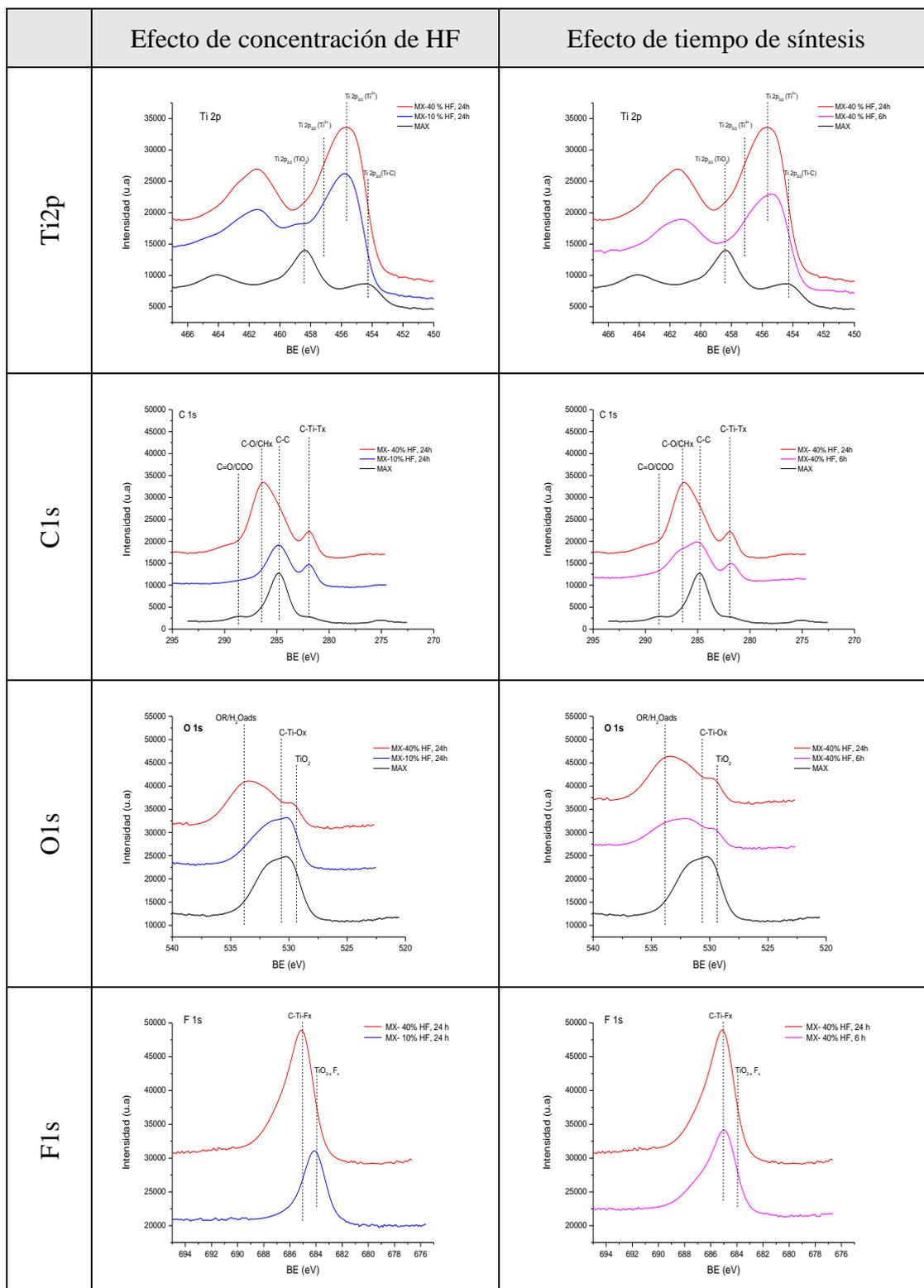


Figura 15: Gráficas comparativas de los espectros XPS de Ti 2p, O 1s, C 1s y F 1s de las tres muestras en función de las condiciones de síntesis.

Para todas las muestras, los espectros XPS de la región Ti 2p presentan cuatro dobletes de picos asimétricos centrados en aproximadamente 454,0-455,1 eV; 455,2-456,2 eV; 456,4-457,4 eV y 458,2-458,7 eV correspondientes al Ti-C, al Ti^{2+} , al Ti^{3+} y al TiO_2

respectivamente (Ver Tabla A1 en Anexos). Esta asignación corresponde a los átomos de Ti unidos al carbono y a las terminaciones -F, -O, -OH, así como las impurezas de TiO₂⁸⁹. Sin embargo, la asignación de cada pico no está clara ya que podemos encontrar muchas discrepancias en la literatura^{89,90,91}. Como podemos apreciar en los espectros correspondientes a la región Ti 2p (Figura 15) el tratamiento con HF en todos los casos provoca la disminución de la intensidad de la señal a 458 eV (Ti 2p_{3/2}) correspondiente a impurezas de TiO₂ presentes en la fase MAX. Conforme aumenta la concentración de HF (de 10 a 40 %) disminuye el porcentaje de TiO₂ en las muestras de MXenos, pasando de tener un 40% de TiO₂ en la superficie de la fase MAX a un 12,7% cuando es tratado con HF-10% y a un 8,6% cuando se trata con HF de 40% (Tabla A1 en Anexos). En cambio, al aumentar el tiempo de tratamiento con HF (40%) de 6 a 24 h se observa un ligero aumento de porcentaje de TiO₂ lo que podría estar relacionado con la oxidación parcial de Ti en la superficie de MXeno al aplicar el tratamiento más severo. Por otro lado, durante la exfoliación con HF en las tres condiciones estudiadas se produce el aumento de la concentración de las especies de Ti-C, Ti²⁺, y Ti³⁺ que según bibliografía corresponden a enlaces de C-Ti-C, C-Ti-O, C-Ti-OH y C-Ti-F⁸⁹. Esta asignación se ve reforzada por los espectros XPS de TiC (Ver Figura A1 en los anexos), que muestran un pico a 454,6 eV en la región Ti 2p.

Los espectros XPS en la región C 1s presentan picos centrados a 284,8 eV y 281,9 eV, que se pueden asignar a C-C y C-Ti-Tx respectivamente⁸⁹. Las señales correspondientes a 286,5-287,6 eV y 288,7-289,5 eV se atribuyen a especies de C-O/CH_x y C=O/COO respectivamente. La concentración de estas especies oxidadas de carbono aumenta conforme aumenta la concentración de HF y el tiempo de tratamiento, pasando de tener un 16,8 % en el caso de la fase MAX a un 53,9 % en el caso de MX-40% HF, 24 h. Su presencia se debe a la degradación superficial que sufren las muestras durante los tratamientos ácidos.

Los picos que aparecen en la región O 1s a 531,4-531,6 eV; 529,5-529,8 eV y 533,3-533,8 eV se asignan basándose en los datos publicados anteriormente⁹¹ a especies de C-Ti-O/C-Ti-OH (terminaciones de las láminas de MXeno), impurezas de TiO₂ y grupos OR/H₂O, respectivamente. Comparando los espectros de XPS en la región O 1s (Figura 15) podemos observar que cuando aumentamos la concentración de HF de 10 % a 40 % la distribución de las especies de oxígeno cambia notablemente. En la muestra tratada con 10 % de HF, el perfil del espectro de XPS es muy parecido al de la fase MAX, siendo las

especies C-Ti-O/C-Ti-OH y TiO₂ las que están presentes en mayor proporción. Sin embargo, cuando aumentamos la concentración de HF y el tiempo de tratamiento, predominan los grupos correspondientes a carbono oxidado (OR) y al agua adsorbida en la superficie^{89,92}

En la región F 1s los picos a 685,3-686,3 eV y a 684,1-684,9 eV se asignan a los grupos C-Ti-F_x y TiO_{2-x}F_{2x} respectivamente⁹³. Como podemos observar en la Tabla A1, al contener la muestra de MXeno tratado con 10% HF un mayor porcentaje de TiO₂ (región 2p), las especies de TiO_{2-x}F_{2x} se encuentran en mayor proporción (75,4 %, ver Tabla A1 en Anexos) en comparación con las muestras tratadas con 40 %HF (40-49,6%, ver Tabla A1 en Anexos).

4.5.2. Resultados de XPS de la muestra MX- 40 % HF, 24h exfoliada con DMSO.

La introducción de las moléculas intercalantes adecuadas puede producir un mayor espaciado entre las capas de MXeno y, por tanto, un mayor debilitamiento de las interacciones entre las capas. El tipo de molécula intercalada utilizada es clave para exfoliar el material en pequeñas nanoláminas individuales. En este trabajo se llevó a cabo un proceso de delaminación con el fin de aumentar la superficie accesible, empleando DMSO como agente intercalante. El DMSO es una molécula orgánica relativamente grande que se ha utilizado en trabajos previos^{35,53,54} y ha demostrado ser, de entre otras moléculas, la que proporciona un mayor espaciado entre las láminas de MXeno. Esto se evidencia por una mayor disminución en el ángulo de difracción al que aparece el pico correspondiente a los planos (002) en los patrones de XRD.

A continuación, se muestran los espectros comparativos para cada uno de los átomos presentes en la muestra, tras la intercalación con DMSO.

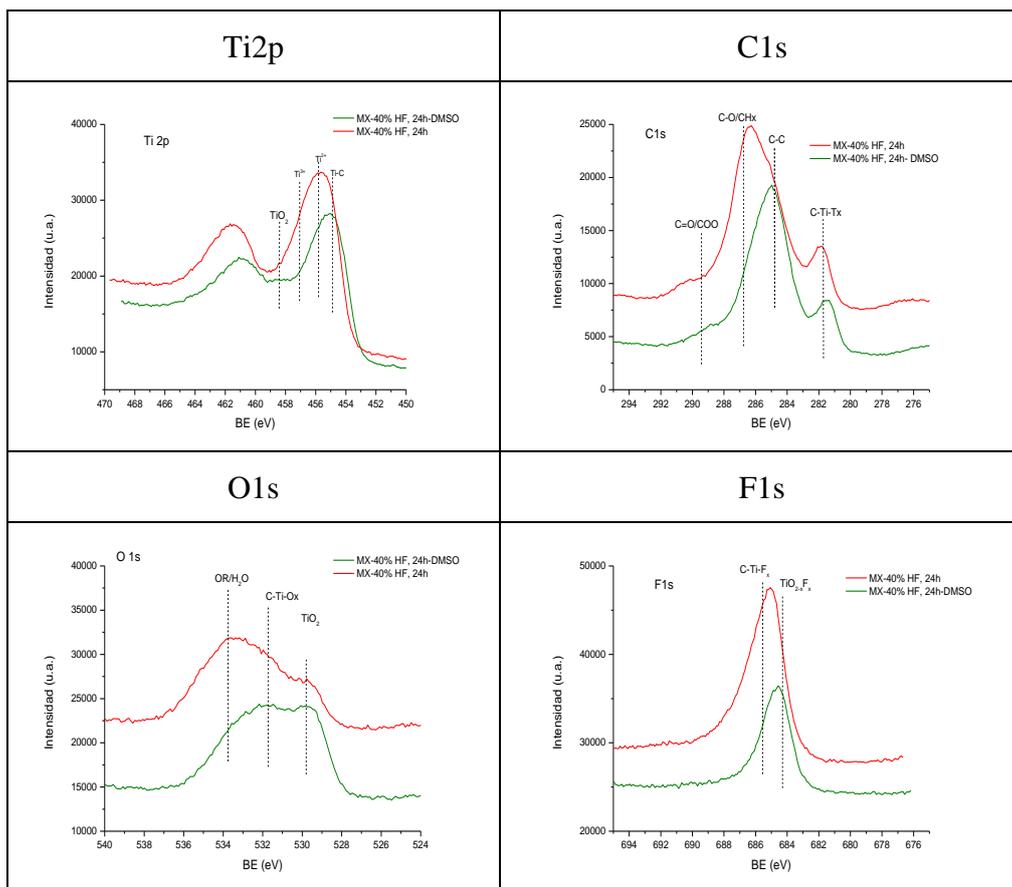


Figura 16: Comparación de los espectros XPS en la región Ti 2p, C 1s, O 1s, y F 1s para la muestra MX-40% HF, 24h y MX-40% HF, 24h-DMSO.

Como se puede apreciar en la Figura 16, el tratamiento de intercalación con DMSO provoca un aumento de la presencia de TiO_2 en los espectros en la región de Ti 2p y O 1s con respecto a la muestra sin intercalar, pasando del 8,6 al 13,5 % (ver Tabla A1 en los Anexos). Esto podría indicar que tiene lugar la oxidación de parte de la superficie de la muestra durante la intercalación y posterior lavado y sonicación. Por otro lado, en los espectros en la región BE de C 1s se observa la disminución de intensidad de señales correspondientes a las especies oxidadas de C ($\text{C}=\text{O}/\text{COO}/\text{C}-\text{O}$), que podrían ser eliminadas durante el lavado posterior de la muestra. La composición atómica de la muestra MX- 40 %, 24h- DMSO se presenta en la Tabla 5. Los resultados de la desconvolución de los espectros y el porcentaje de las especies se encuentran en la Figura A1 y Tabla A1 en los Anexos.

Resumiendo, podemos concluir que tanto la concentración de HF como el tiempo de síntesis afectan a la química de la superficie de los MXenos. En las tres condiciones de tratamiento con HF estudiadas, se observa un aumento de las especies de Ti-C, Ti^{2+} y Ti^{3+}

que se forman durante la eliminación de la capa de Al de la fase MAX y sustitución de enlaces Ti-Al por terminaciones Ti-O, Ti-OH o Ti-F en las láminas de MXeno. Estas nuevas especies de Ti en la superficie de MXenos determinarán sus propiedades catalíticas que se van a presentar en el siguiente apartado. Sin embargo, los tratamientos ácidos llevados a cabo producen también otros efectos colaterales, como la disminución de impurezas de TiO₂ en la superficie y la degradación parcial y oxidación de especies de carbono.

4.6. Resultados de oxidación de estireno a benzaldehído en presencia de $Ti_3C_2T_x$

Para evaluar la actividad catalítica de los MXenos sintetizados se ha llevado a cabo la reacción de oxidación selectiva del estireno a benzaldehído en presencia de agua oxigenada como oxidante y acetonitrilo como disolvente. El esquema general de la reacción y los principales productos detectados por CG y MS se demuestran en la Figura 17.

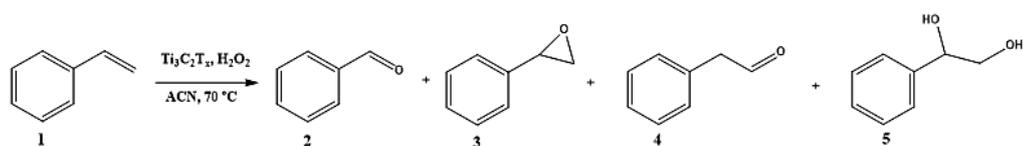


Figura 17: Esquema general de la reacción de oxidación del estireno y los productos principales.

En primer lugar, la reacción se llevó a cabo en presencia de los MXenos sintetizados. A modo de ejemplo, en la Figura 18 se muestra la cinética de reacción en presencia del catalizador MX-40% HF, 24h, mientras que los resultados catalíticos de todos los experimentos llevados a cabo en este estudio se resumen en la Tabla 6.

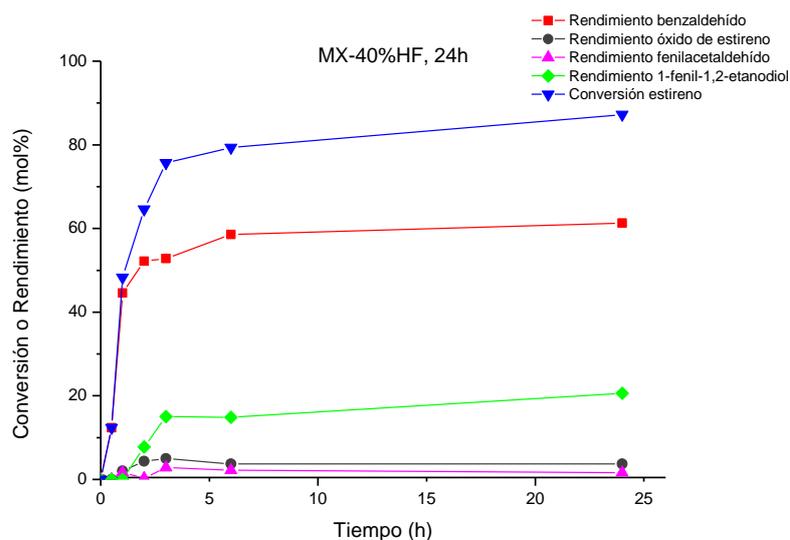


Figura 18: Cinética de la reacción de oxidación del estireno utilizando MX-40% HF, 24h como catalizador. Condiciones de reacción: estireno (0.5 mmol), H₂O₂ (50 %) (1 mmol), ACN -2 mL, 70 °C, atm.N₂.

El estudio cinético para la oxidación del estireno demuestra que el catalizador MX-40% HF,24h resultó ser activo en la reacción, obteniendo una conversión del 87,2 % y un rendimiento máximo de benzaldehído (2) de 61,3 después de 24 h de reacción (Figura 18). Por otro lado, los principales subproductos detectados por CG-MS durante la reacción fueron el óxido de estireno (3), el fenilacetaldehído (4) y el 1-fenil-1,2-etanodiol (5) (Ver anexos Figura A2). Se observa como a medida que aumenta el tiempo de reacción, se produce un aumento en la formación de subproductos y en mayor medida en la formación de 1-fenil-1,2-etanodiol (5), que proviene de la apertura del óxido de estireno en presencia del H₂O que se forma durante la descomposición del H₂O₂.

Tabla 6: Resumen de los resultados catalíticos obtenidos para los diferentes catalizadores.

Catalizador	Tiempo (h)	Conv. estireno (%)	Select. Benzald. (%)	Select. Óxido de estireno (%)	Select. Fenilacetald. (%)	Selectividad dioles (%)
Blanco	6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MAX	6	1,6	86,7	13,3	0,0	0,0
MX-10% HF24h	2	2,4	85,5	14,5	0,0	0,0
	6	11,7	83,4	16,6	0,0	0,0
MX-40% HF 6 h	2	36,8	95,4	2,8	1,8	0,0

	6	71,7	76,1	3,9	2,8	17,2
MX-40% HF 24h	2	64,6	80,8	6,8	0,4	12,0
	6	79,3	73,8	4,7	2,8	18,7
MX -40% HF 24h (4 eq. H ₂ O ₂)	2	85,3	67,8	1,3	4,1	26,8
	6	98,3	69,9	2,5	1,8	25,7
MX-40% HF 24h- DMSO	2	47,1	73,3	5,1	3,6	18,0
	6	69,5	60,6	5,7	3,9	29,9
TiO ₂	2	18,1	82,5	17,5	0,0	0,0
	6	34,8	87,9	9,4	2,7	0,0

4.6.1. Efecto de las condiciones de síntesis en la actividad catalítica de MXenos

Para estudiar la influencia de diferentes condiciones de síntesis en la actividad catalítica de los MXenos, la reacción de oxidación de estireno se llevó a cabo en presencia de los tres MXenos sintetizados. En la Figura 19 se muestran las cinéticas de reacción en presencia de MX-HF-40% 24H, MX-HF-10% 24H, MX-HF-40% 6H y de la fase MAX.

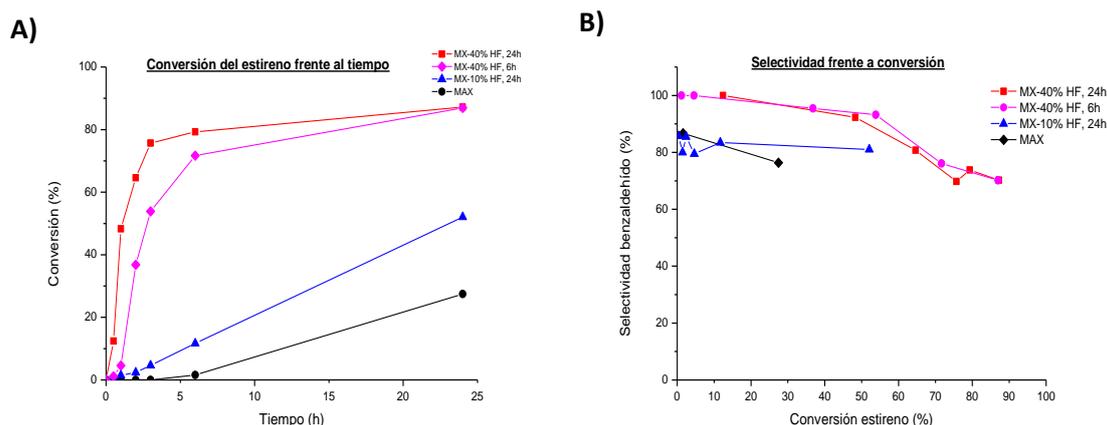


Figura 19: Gráficas comparativas de Conversión vs tiempo (A) y Selectividad vs Conversión (B) para la reacción de oxidación de estireno en presencia de los MXenos sintetizados y de la fase MAX.

Los resultados presentados en la gráfica A) de la Figura 19 indican que las 3 muestras de Ti₃C₂T_x presentan una mayor actividad catalítica en comparación con la fase MAX. Las muestras de MXeno exfoliadas con 40 % HF resultan ser más activas obteniendo conversiones de 87,2 y 87,0% respectivamente después de 24 h de reacción. La selectividad hacia benzaldehído también es mayor en el caso de las muestras tratadas con 40 % HF manteniendo un 93% de selectividad a 50 % de conversión. Sin embargo, a tiempos largos de reacción y conversiones mayores de 50 %, la selectividad hacia el

benzaldehído disminuye hasta el ~70 % debido a la formación de otros subproductos, tales como el 1-fenil-1,2-etanodiol.

A modo de comparación, y teniendo en cuenta que el análisis por XPS demuestra la presencia de TiO_2 en todas las muestras de MXenos y en la fase MAX (Ver apartado 4.5.1.), se llevó a cabo un estudio de la cinética de la reacción de la oxidación de estireno en presencia de TiO_2 (Figura 20).

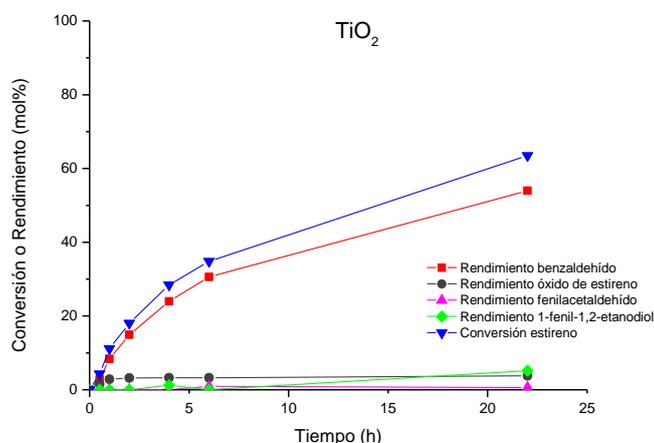


Figura 20: Cinética de la reacción de oxidación del estireno con TiO_2 como catalizador.

Como se muestra en la Figura 20, el TiO_2 es menos activo en la reacción a igualdad de condiciones y de contenido en Ti, obteniendo una conversión a las 6 h de reacción del 34,8 % frente al 79,3 % para el MXeno más activo (MX-40% HF, 24h). Por lo tanto, queda demostrado que el TiO_2 presente en las muestras no determina la actividad catalítica de MXenos, sino que son otras especies de Ti (Ti^{2+} o Ti^{3+}) presentes en estos materiales los centros con una mayor actividad.

Otro parámetro que puede afectar a la actividad catalítica de los MXenos es la accesibilidad de los reactivos a los centros activos, en este caso a las especies de Ti. Las imágenes SEM (Ver figura 13) demuestran que las láminas de MXenos tratados con 40% HF están más exfoliadas y más separadas entre sí, y por lo tanto, tienen una superficie más accesible. En cambio, las láminas de MXenos tratados con 10% HF están más apiladas y pegadas entre sí, con lo cual su superficie accesible es mucho menor. Esto tiene

una repercusión directa en la actividad catalítica, siendo el MXeno tratado con 10% HF el menos activo en la reacción de oxidación de estireno (Ver gráfica A) de la figura 19).

4.6.2. Efecto de la delaminación con DMSO en la actividad catalítica de MXenos

Según los resultados mostrados anteriormente, el MXeno MX-40 %HF,24h resultó ser el más activo en la reacción de oxidación del estireno. Para aumentar la superficie accesible de este material se llevó a cabo un proceso de delaminación empleando DMSO como agente intercalante. El resultado de la cinética de la reacción en la que se emplea el MXeno intercalado con DMSO se muestra en la Figura 21.

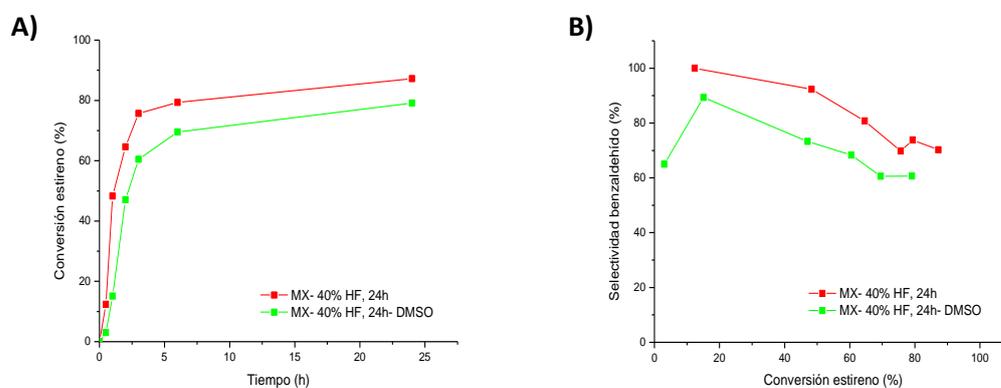


Figura 21: Gráficas comparativas de Conversión vs tiempo (A) y Selectividad vs Conversión (B) para la reacción de oxidación de estireno en presencia de MX-40%HF,24h y MX-40%HF,24h-DMSO.

Como podemos ver en la Figura 21, tras el tratamiento con DMSO no se observa una mejora en la actividad del material, más bien todo lo contrario: se observa una ligera disminución en la conversión del estireno, así como en la selectividad hacia el benzaldehído. Aunque la intercalación con DMSO dio como resultado un material más delaminado (Ver imagen SEM Figura 14), esto no se reflejó en el aumento de su actividad catalítica, al contrario de lo esperado. Esto puede ser debido al aumento de la cantidad de TiO_2 formado durante el tratamiento con DMSO (Ver Tabla A1), lo que podría producir la pasivación parcial de la superficie del MXeno y una disminución de la accesibilidad a los centros activos de Ti.

4.6.3. Efecto de cantidad de oxidante (agua oxigenada)

Se llevó a cabo también un estudio del efecto de la cantidad de oxidante en la reacción de oxidación del estireno. La cantidad de agua oxigenada es un parámetro crítico, ya que durante el transcurso de reacción, parte del agua oxigenada se descompone (produciendo agua como subproducto) y no participa en la reacción de oxidación de estireno. Para optimizar la cantidad de agua oxigenada, la reacción se llevó a cabo en presencia de 4, en lugar de 2 equivalentes de oxidante. Como se puede observar en la Figura 22, la conversión final de estireno aumenta al introducir más agua oxigenada, llegando a conversiones de 98 % después de 6 h de reacción. Sin embargo, la velocidad inicial de reacción no aumenta con el mayor exceso de H_2O_2 . Por tanto, el menor rendimiento final obtenido debe ser debido al consumo improductivo de H_2O_2 por descomposición, lo que limita su disponibilidad a tiempos largos de reacción en el caso de usar un menor exceso de oxidante. La selectividad hacia el benzaldehído se mantiene dentro de los mismos valores a los mismos niveles de conversión independientemente del exceso utilizado.

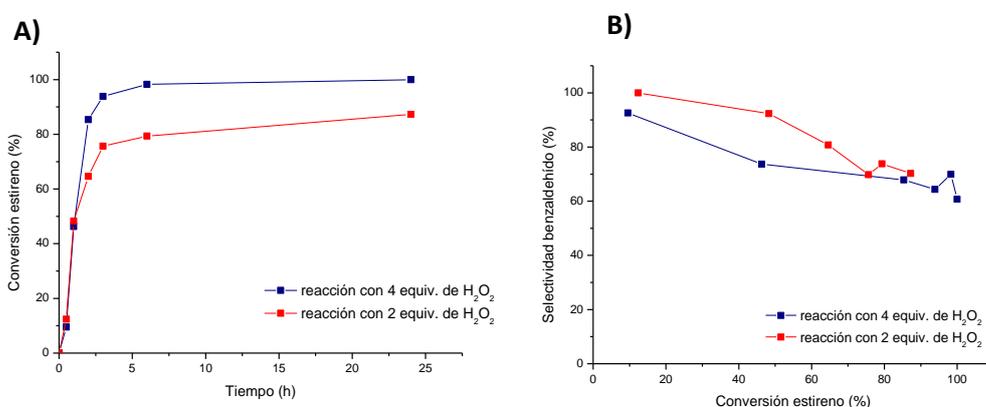


Figura 22: Gráficas comparativas de la reacción con 2 equiv y 4 equiv de oxidante. A) Conversión estireno vs Tiempo y B) Selectividad benzaldehído vs Conversión estireno.

Para estudiar en más detalle el efecto de la descomposición de H_2O_2 por parte del MXeno, realizamos un experimento adicional, determinando simultáneamente la conversión de estireno y el consumo de H_2O_2 en función del tiempo. Para ello, utilizamos un método colorimétrico usando el oxalato de titanio como indicador (Ver apartado 3.4.3). De acuerdo con nuestros resultados, el MXeno consume 3,0 mmoles de H_2O_2 por mmol de estireno convertido, a una conversión de estireno del 30%, lo que indica la necesidad de utilizar un gran exceso de H_2O_2 para alcanzar conversiones elevadas de

estireno. Sin embargo, resultó muy interesante comprobar que en el caso de utilizar el TiO_2 como catalizador, el consumo de H_2O_2 asciende a 4,9 mmoles de H_2O_2 por mmol de estireno convertido, a una conversión de estireno también del 30%. Es decir, el TiO_2 consume un 65% más de H_2O_2 , debido a la descomposición improductiva. Este es un resultado muy relevante de cara a la posible aplicabilidad de los MXenos, ya que refleja un uso mucho más eficiente del agua oxigenada con respecto al TiO_2 .

4.6.4. Acetonitrilo como disolvente óptimo

Los estudios previos demuestran que el acetonitrilo es el disolvente más apropiado para la reacción de oxidación de estireno^{94,95}. J. Liu y col. estudiaron el efecto de disolvente en esta reacción y observaron que el acetonitrilo mejora la miscibilidad entre el H_2O_2 y el estireno, aumentando el contacto entre ellos y el catalizador, y como consecuencia aumentando la conversión. También varios autores apuntan a que el acetonitrilo puede reaccionar con el agua oxigenada formando una especie reactiva $\text{CH}_3\text{-C(=NH)-O-O-H}$ conocida por su poder oxidativo⁷⁰. Por lo tanto, basándose en los estudios previos, el acetonitrilo fue elegido como el disolvente más apropiado para esta reacción.

4.6.5. Mecanismo de la reacción

El mecanismo de reacción de oxidación de estireno en presencia de catalizadores heterogéneos descrito en la literatura supone la formación de especies intermedias reactivas de metal-oxígeno producidas por la interacción entre catalizador y oxidante⁶⁸.

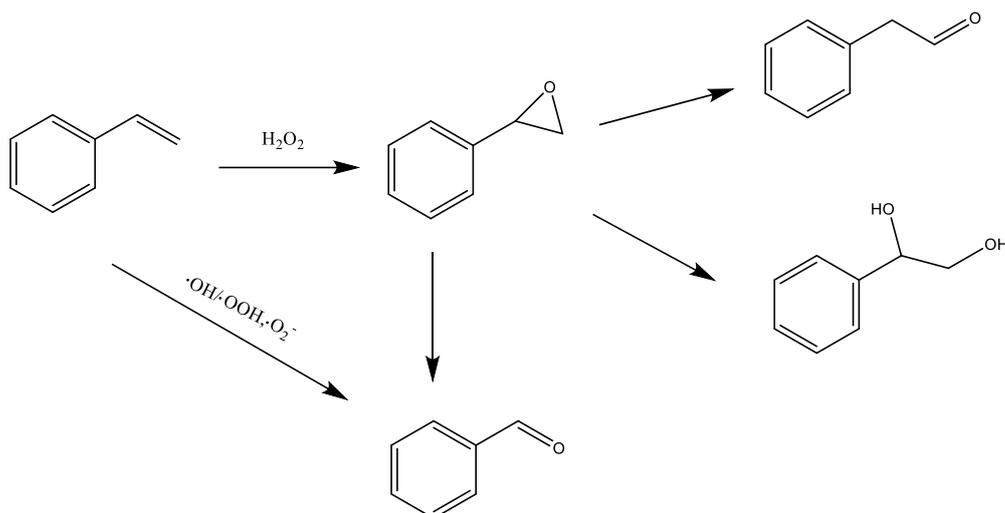


Figura 23: Mecanismo propuesto para la reacción de oxidación del estireno.

Por otra parte, se sabe que el mecanismo de reacción para la oxidación del estireno se puede dar por dos vías: la epoxidación directa del estireno para dar el óxido de estireno, que tras un ataque nucleofílico, se obtiene benzaldehído y otros productos secundarios; o a través de un mecanismo radicalario, en el que a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno en la superficie de Ti, se forman radicales como $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{OOH}/\cdot\text{O}_2$, que son capaces de romper y oxidar al doble enlace C-C del estireno para formar el benzaldehído⁹⁶. Por lo tanto, para determinar cuál de los dos mecanismos es el que se lleva a cabo durante la oxidación del estireno catalizada por MXenos, se realizaron varios experimentos adicionales. Por un lado, se añadió a la reacción DMSO, molécula capaz de captar radicales $\cdot\text{OH}$. Y por otro lado, se llevaron a cabo reacciones añadiendo 1,4-benzoquinona (BQ) molécula capaz de captar los radicales $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{OOH}/\cdot\text{O}_2$.

Los resultados cinéticos obtenidos en ambos casos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Resultados de oxidación de estireno en presencia de MX-40% HF 24h como catalizador y DMSO y BQ como captadores de radicales

Aditivo	Conversión (%)		Selectividad (%)	
	1	2	3	4 + 5
-	89,5	71,2	6,4	22,3
DMSO (1,2eq)	61,5	68,3	6,7	25,0
BQ (0,5 eq)	35,2	63,0	5,3	31,7

Condiciones de reacción: Estireno (0,5 mmol), ACN 2 ml, catalizador 10 mg, 70 °C, H₂O₂ (50 %)
1mmol, N₂ atm., 6h.

Se puede observar cómo la adición de ambos aditivos en el medio de reacción produce una disminución en la conversión del estireno, pero sólo de forma parcial. Esto nos lleva a la conclusión de que la reacción se lleva a cabo por ambas vías, tanto radicalaria como no radicalaria. Sin embargo, la adición de la BQ conduce a una mayor disminución en la conversión del estireno que en el caso del DMSO, pasando de un 89,5% para la reacción sin aditivos a valores del 35,2% en el caso de la BQ y 61,5% en el caso del DMSO. Por tanto, aunque ambos tipos de radicales $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{OOH}/\cdot\text{O}_2$ pueden formarse durante la reacción de oxidación, el mayor efecto del BQ como captador de radicales indica que los radicales $\cdot\text{OOH}/\cdot\text{O}_2$ tienen un papel más determinante durante la reacción de oxidación.

4.6.6. *Estudio de estabilidad del catalizador*

Para comprobar la estabilidad del catalizador y su posible aplicabilidad a nivel industrial, se realizó un estudio de reusabilidad del MXeno MX- 40% HF, 24h en la reacción de oxidación del estireno. Para ello, se llevaron a cabo 4 reúsos consecutivos del catalizador. Después de cada reacción el catalizador se filtró a vacío, se lavó con acetonitrilo y se secó a temperatura ambiente antes de su reuso.

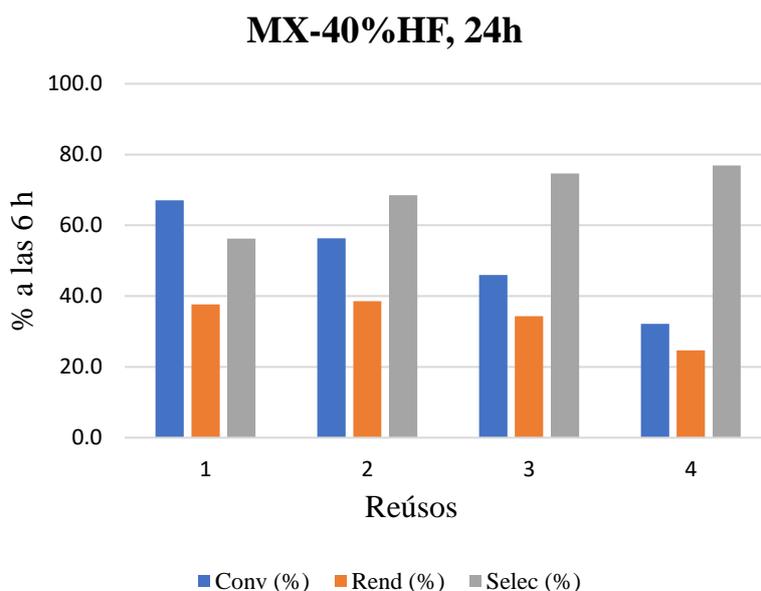


Figura 24: Evolución de la conversión del estireno, el rendimiento y selectividad al benzaldehído con los reúsos a las 6h de reacción.

Como podemos observar en la gráfica de la Figura 24 la conversión va disminuyendo progresivamente con los reusos, indicando la caída de actividad catalítica del material catalizador. Esto probablemente se debe a la adsorción de productos de reacción sobre la superficie del material que no pueden eliminarse por completo durante la etapa de lavado, lo que dificulta el acceso de los reactivos a las especies reactivas de titanio en usos consecutivos. Sin embargo, la caída de conversión se ve parcialmente compensada por un aumento de la selectividad hacia la formación de benzaldehído, por lo que el rendimiento final no disminuye de forma tan marcada.

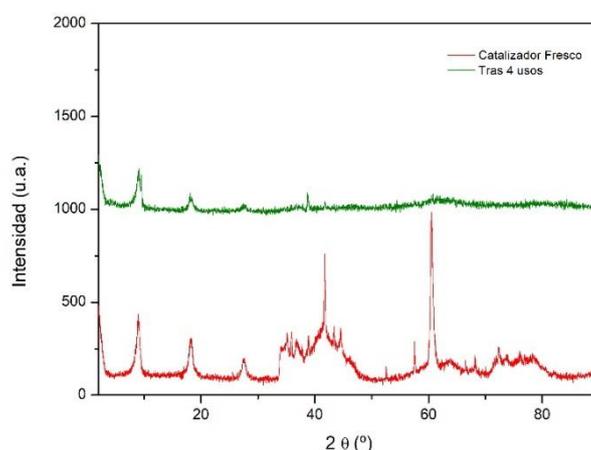


Figura 25: Difractogramas de rayos X del catalizador fresco (rojo) y del catalizador tras cuatro reacciones consecutivas (verde).

Para estudiar la estabilidad del catalizador se han realizado ensayos de difracción de rayos X antes y después de realizar cuatro reacciones consecutivas. El difractograma de rayos X del catalizador reusado (Figura 25), muestra la disminución de intensidad de los picos característicos de MXenos a $9,6^\circ$ (002), $19,2^\circ$ (004) y $28,9^\circ$ (006) pero manteniendo su posición y por lo tanto la estructura. La baja intensidad de los picos podría estar relacionada tanto con la disminución de tamaño de partículas de MXeno debido a la atrición tras varios reusos, pero también con las condiciones de análisis (baja cantidad de muestra disponible para análisis).

A modo de resumen, se confirma mediante XRD, SEM, ICP y XPS la correcta exfoliación de todas las muestras tras el tratamiento con HF y en mayor medida en la muestra exfoliada con 40% HF. Seguidamente el estudio catalítico con todas las muestras, demuestra que el MXeno con mayor actividad para la reacción de oxidación es MX-40%

HF, 24h. Tras los resultados catalíticos obtenidos se realizó una intercalación con DMSO con el fin de aumentar el área específica del material y mejorar por tanto la difusión de los reactivos, pero finalmente tras la caracterización de la muestra MX-40%HF-DMSO mediante XRD se observa como efectivamente se ha producido la intercalación parcial así como por SEM se evidencia la delaminación, pero sin embargo, los resultados catalíticos no muestran una mejora con respecto al material sin intercalar, debido a la oxidación y pasivación de los centros activos ya que como se demuestra por XPS se produce un aumento de la cantidad de TiO_2 tras la intercalación que afecta a la actividad catalítica del MXeno.

5. Conclusiones

En este trabajo, se ha llevado a cabo una investigación para obtener benzaldehído de una forma alternativa a la convencional, a partir de la reacción de oxidación del estireno, utilizando los MXenos como catalizadores heterogéneos. Los resultados expuestos anteriormente nos han permitido llegar a las siguientes conclusiones.

- En primer lugar, se llevó a cabo la síntesis de los diferentes MXenos a partir de la fase MAX Ti_3AlC_2 variando, por un lado, la concentración del agente exfoliante (10% o 40% de HF) y por otro el tiempo de reacción (6h y 24h), buscando alcanzar una buena exfoliación de los materiales de forma rápida y segura, minimizando el uso del HF. Esta síntesis se lleva a cabo con el fin de obtener materiales con un mayor espaciado interlaminar, así como una mayor área superficial que permitiera la correcta difusión de los reactivos durante la reacción. Los resultados de DRX y XPS demostraron la obtención con éxito de MXenos al eliminar las capas intermedias de aluminio de la fase MAX, alcanzándose un grado de exfoliación similar en todos los catalizadores sintetizados, ya que las tres muestras presentaron un espacio interplanar parecido, así como, un aumento de las especies de Ti-C, Ti^{2+} y Ti^{3+} que se forman durante la eliminación de la capa de Al.
- Mediante el análisis ICP y SEM se demostró que fue posible eliminar gran parte del Al, es decir una mayor exfoliación, en aquellos MXenos sintetizados

en condiciones más severas (40%HF), resultados también confirmados por XPS. Además, los análisis de XPS demostraron una mayor eliminación del TiO_2 presente en la superficie de la fase MAX de partida, a medida que aumentaba la concentración del agente exfoliante. De forma resumida, la exfoliación realizada a elevadas concentraciones de HF y largos tiempos de reacción implicó la formación de defectos y por tanto la síntesis de nanoláminas de MXenos bien separadas,

- En el estudio de la actividad catalítica de los MXenos en la reacción de oxidación del estireno se observó la mayor actividad con un 87 % de conversión y con un 70,2 % de selectividad hacia el benzaldehído para el MX-40%HF, 24h, resultados confirmados por GC-MS.
- Se llevó a cabo un proceso de deslaminación empleando DMSO como agente intercalante. con la finalidad de aumentar aún más la superficie accesible en el MX-40% HF, 24h, Aunque en el análisis SEM tras la intercalación con DMSO, sí que se obtuvo como resultado un material más deslaminado, no se obtuvieron resultados catalíticos mejores que los obtenidos para el MXeno sin intercalar. Esto podría atribuirse a que según revela el análisis XPS de esta muestra en la región de Ti 2p y O 1s, el tratamiento de intercalación con DMSO provoca un aumento de la presencia de TiO_2 con respecto a la muestra sin intercalar, lo que indica la oxidación de parte de la superficie de la muestra durante intercalación, afectando negativamente a su actividad catalítica. A la vista de los resultados obtenidos se concluyó que el material exfoliado simplemente con HF ya presentaba una estructura laminar lo suficientemente separada, con el área superficial adecuada como para que los reactivos pudieran difundir y reaccionar en la superficie del catalizador. Además, debe tenerse en cuenta que el tratamiento de intercalación con DMSO tiene un rendimiento extremadamente bajo (1,3% ver Tabla 3). Por tanto, una de las conclusiones principales de este estudio es que la intercalación con DMSO resulta contraproducente para su aplicación como catalizador de oxidación de estireno, ya que no mejora los resultados catalíticos y se pierde una gran cantidad de material durante el proceso.
- Para completar la investigación catalítica, se llevó a cabo un estudio de las condiciones de reacción, modificando la cantidad de oxidante. Así se demostró que, al aumentar la cantidad de oxidante de 2 a 4 equivalentes, la conversión

de estireno aumenta hasta valores del 98%, debido a que durante el transcurso de reacción parte del agua oxigenada se pierde porque se descompone (produciendo agua como subproducto) y no participa en la reacción de oxidación de estireno, con lo cual al aumentar la cantidad de H_2O_2 disminuimos esta pérdida de oxidante y por tanto aumenta la conversión. Mediante la combinación de CG y un ensayo colorimétrico usando oxalato de titanio como indicador, pudimos determinar que el MXeno consume 3 mmoles de H_2O_2 por mmol de estireno convertido (a un 30% de conversión). Aún así, el MXeno es capaz de utilizar el agua oxigenada de forma mucho más eficiente que en el caso del óxido de titanio (que consume un 65% más de oxidante en las mismas condiciones). Este resultado es muy relevante de cara a la aplicabilidad de los MXenos.

- Además, se realizaron una serie de experimentos con el fin de estudiar el mecanismo por el que transcurre la reacción. Ambas posibilidades implican: i) la epoxidación directa del estireno por vía no radicalaria; y ii) la oxidación de estireno vía radicalaria mediada por radicales $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{OOH}/\cdot\text{O}_2$. Nuestros estudios de secuestro selectivo de radicales usando DMSO (captador de radicales $\cdot\text{OH}$) o BQ (captador de radicales $\cdot\text{OOH}/\cdot\text{O}_2$) demostraron que ambas vías coexisten para la conversión de estireno en benzaldehído. Además, se comprobó que dentro de la vía radicalaria, los radicales $\cdot\text{OOH}/\cdot\text{O}_2$ tenían una mayor relevancia que los radicales de tipo $\cdot\text{OH}$.
- Finalmente, se estudió la estabilidad del catalizador y se comprobó que, pese a mantenerse su estructura cristalina intacta, tiene lugar una pérdida progresiva de conversión a lo largo de los ciclos catalíticos, lo que puede deberse a una adsorción de los reactivos y productos sobre la superficie del catalizador que dificultarían el acceso a los centros activos del material. Por tanto, sería necesario explorar rutas alternativas de lavado del catalizador después de su uso para conseguir una mejor desorción de estos productos y minimizar así la pérdida de actividad catalítica.

6. Bibliografía

- (1) Steffen, W.; Richardson, K.; Rockström, J.; Cornell, S. E.; Fetzer, I.; Bennett, E. M.; Biggs, R.; Carpenter, S. R.; de Vries, W.; de Wit, C. A.; Folke, C.; Gerten, D.; Heinke, J.; Mace, G. M.; Persson, L. M.; Ramanathan, V.; Reyers, B.; Sörlin, S. Planetary Boundaries: Guiding Human Development on a Changing Planet. *Science* (80-.). **2015**, *347* (6223), 1259855-1-1259855-10. <https://doi.org/10.1126/science.1259855>.
- (2) Prieto Sandoval, V.; Jaca García, M.; Ormazabal, M. Economía Circular: Relación Con La Evolución Del Concepto de Sostenibilidad y Estrategias Para Su Implementación. *Mem. Investig. en Ing.* **2017**, *15* (15), 85–95.
- (3) Nieto, J. M. L. *La Química Verde*, 1ª.; CSIC, Ed.; Madrid, 2011.
- (4) Warner, J. C.; Cannon, A. S.; Dye, K. M. Green Chemistry. *Environ. Impact Assess. Rev.* **2004**, *24* (7–8), 775–799. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.006>.
- (5) Doria Serrano, M. del C. Química Verde: Un Nuevo Enfoque Para El Cuidado Del Medio Ambiente. *Educ. Química* **2009**, *20* (4), 412–420. [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(18\)30044-2](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(18)30044-2).
- (6) Anastas, P. T.; Kirchoff, M. M.; Williamson, T. C. Catalysis as a Foundational Pillar of Green Chemistry. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *221* (1–2), 3–13. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00793-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00793-1).
- (7) Anastas, Paul T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford Uni.; 1998.
- (8) Rana, K. K.; Rana, S. Fundamentals, Representative Applications and Future Perspectives of Green Chemistry: A Short Review. *OALib* **2014**, *01* (05), 1–16. <https://doi.org/10.4236/oalib.1100748>.
- (9) P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. A. *Química Inorgánica*, 4a ed.; Mc Graw Hill, Ed.; México, 2006.
- (10) Roduner, E. Understanding Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (24), 8226–8239. <https://doi.org/10.1039/c4cs00210e>.
- (11) Kandemir, T.; Schuster, M. E.; Senyshyn, A.; Behrens, M.; Schlögl, R. The Haber-Bosch Process Revisited: On the Real Structure and Stability of “Ammonia Iron” under Working Conditions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (48), 12723–12726. <https://doi.org/10.1002/anie.201305812>.
- (12) Öhlmann, G. Handbook of Heterogeneous Catalysis. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1999**, *208* (1–2), 274–278. https://doi.org/10.1524/zpch.1999.208.Part_1_2.274.
- (13) Aehle, W. *Enzymes in Industry: Production and Applications, 3rd Edition*; Wiley-VCH, Ed.; Germany, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527617098>.

- (14) Waclawek, S.; Padil, V. V. T.; Černík, M. Major Advances and Challenges in Heterogeneous Catalysis for Environmental Applications: A Review. *Ecol. Chem. Eng. S* **2018**, *25* (1), 9–34. <https://doi.org/10.1515/eces-2018-0001>.
- (15) Herring, P.; Bissonnette, M. *Química General*, 10th ed.
- (16) K.J. Laidler. *Pure and Applied Chemistry*; 1996; Vol. 68. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00237>.
- (17) Unnikrishnan, P.; Srinivas, D. *Heterogeneous Catalysis*; Elsevier Inc., 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00003-3>.
- (18) Unnikrishnan, P.; Srinivas, D. Heterogeneous Catalysis. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*; Elsevier, 2016; pp 41–111. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00003-3>.
- (19) Michael Naguib; Murat Kurtoglu; Volker Presser; Jun Lu; Junjie Niu; Min Heon; Lars Hultman; Yury Gogotsi; Michel W. Barsoum. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials*. 2011, pp 4248–4253.
- (20) Gogotsi, Y.; Huang, Q. MXenes: Two-Dimensional Building Blocks for Future Materials and Devices. *ACS Nano*. 2021, pp 5775–5780. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c03161>.
- (21) Lei, J.-C.; Zhang, X.; Zhou, Z. Recent Advances in MXene: Preparation, Properties, and Applications. *Front. Phys.* **2015**, *10* (3), 276–286. <https://doi.org/10.1007/s11467-015-0493-x>.
- (22) Morales-García, Á.; Calle-Vallejo, F.; Illas, F. MXenes: New Horizons in Catalysis. *ACS Catal.* **2020**, *10* (22), 13487–13503. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03106>.
- (23) Hu, M.; Hu, T.; Li, Z.; Yang, Y.; Cheng, R.; Yang, J.; Cui, C.; Wang, X. Surface Functional Groups and Interlayer Water Determine the Electrochemical Capacitance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. *ACS Nano* **2018**, *12* (4), 3578–3586. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00676>.
- (24) Oschinski, H.; Morales-García, Á.; Illas, F. Interaction of First Row Transition Metals with M_2C (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W) MXenes: A Quest for Single-Atom Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (4), 2477–2484. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10877>.
- (25) Neylon, M. K.; Choi, S.; Kwon, H.; Curry, K. E.; Thompson, L. T. Catalytic Properties of Early Transition Metal Nitrides and Carbides: N-Butane Hydrogenolysis, Dehydrogenation and Isomerization. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *183* (2), 253–263. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00053-8).
- (26) Viñes, F.; Rodríguez, J. A.; Liu, P.; Illas, F. Catalyst Size Matters: Tuning the Molecular Mechanism of the Water–Gas Shift Reaction on Titanium Carbide

- Based Compounds. *J. Catal.* **2008**, *260* (1), 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.09.011>.
- (27) Oyama, S. T.; Schlatter, J. C.; Metcalfe, J. E.; Lambert, J. M. Preparation and Characterization of Early Transition Metal Carbides and Nitrides. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27* (9), 1639–1648. <https://doi.org/10.1021/ie00081a013>.
- (28) Barsoum, M. W.; Radovic, M. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41* (1), 195–227. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100448>.
- (29) Barsoum, M. W. The MN+1AXN Phases: A New Class of Solids. *Prog. Solid State Chem.* **2000**, *28* (1–4), 201–281. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6).
- (30) Anasori, B.; Lukatskaya, M. R.; Gogotsi, Y. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (2), 16098. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>.
- (31) Verger, L.; Natu, V.; Carey, M.; Barsoum, M. W. MXenes: An Introduction of Their Synthesis, Select Properties, and Applications. *Trends Chem.* **2019**, *1* (7), 656–669. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.04.006>.
- (32) Presser, V.; Naguib, M.; Chaput, L.; Togo, A.; Hug, G.; Barsoum, M. W. First-Order Raman Scattering of the MAX Phases: Ti₂AlN, Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}, Ti₂AlC, (Ti_{0.5}V_{0.5})₂AlC, V₂AlC, Ti₃AlC₂, and Ti₃GeC₂. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43* (1), 168–172. <https://doi.org/10.1002/jrs.3036>.
- (33) Khazaei, M.; Arai, M.; Sasaki, T.; Chung, C.-Y.; Venkataramanan, N. S.; Estili, M.; Sakka, Y.; Kawazoe, Y. Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (17), 2185–2192. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202502>.
- (34) Wei, Y.; Zhang, P.; Soomro, R. A.; Zhu, Q.; Xu, B. Advances in the Synthesis of 2D MXenes. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (39), 2103148. <https://doi.org/10.1002/adma.202103148>.
- (35) Verger, L.; Xu, C.; Natu, V.; Cheng, H.-M.; Ren, W.; Barsoum, M. W. Overview of the Synthesis of MXenes and Other Ultrathin 2D Transition Metal Carbides and Nitrides. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2019**, *23* (3), 149–163. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.02.001>.
- (36) Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J.; Heon, M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (37), 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
- (37) Alhabeab, M.; Maleski, K.; Anasori, B.; Lelyukh, P.; Clark, L.; Sin, S.; Gogotsi, Y. Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide (Ti₃C₂T_xMXene). *Chem. Mater.* **2017**, *29* (18), 7633–7644.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02847>.

- (38) Xie, X.; Xue, Y.; Li, L.; Chen, S.; Nie, Y.; Ding, W.; Wei, Z. Surface Al Leached Ti₃AlC₂ as a Substitute for Carbon for Use as a Catalyst Support in a Harsh Corrosive Electrochemical System. *Nanoscale* **2014**, *6* (19), 11035–11040. <https://doi.org/10.1039/C4NR02080D>.
- (39) Yang, S.; Zhang, P.; Wang, F.; Ricciardulli, A. G.; Lohe, M. R.; Blom, P. W. M.; Feng, X. Fluoride-Free Synthesis of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Using A Binary Aqueous System. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57* (47), 15491–15495. <https://doi.org/10.1002/anie.201809662>.
- (40) Li, Y.; Shao, H.; Lin, Z.; Lu, J.; Liu, L.; Duployer, B.; Persson, P. O. Å.; Eklund, P.; Hultman, L.; Li, M.; Chen, K.; Zha, X.-H.; Du, S.; Rozier, P.; Chai, Z.; Raymundo-Piñero, E.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Huang, Q. A General Lewis Acidic Etching Route for Preparing MXenes with Enhanced Electrochemical Performance in Non-Aqueous Electrolyte. *Nat. Mater.* **2020**, *19* (8), 894–899. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0657-0>.
- (41) Ghazaly, A. El; Ahmed, H.; Rezk, A. R.; Halim, J.; Persson, P. O. Å.; Yeo, L. Y.; Rosen, J. Ultrafast, One-Step, Salt-Solution-Based Acoustic Synthesis of Ti₃C₂MXene. *ACS Nano* **2021**, *15* (3), 4287–4293. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c07242>.
- (42) Zada, S.; Dai, W.; Kai, Z.; Lu, H.; Meng, X.; Zhang, Y.; Cheng, Y.; Yan, F.; Fu, P.; Zhang, X.; Dong, H. Algae Extraction Controllable Delamination of Vanadium Carbide Nanosheets with Enhanced Near-Infrared Photothermal Performance. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2020**, *59* (16), 6601–6606. <https://doi.org/10.1002/anie.201916748>.
- (43) Shi, H.; Zhang, P.; Liu, Z.; Park, S.; Lohe, M. R.; Wu, Y.; Shaygan Nia, A.; Yang, S.; Feng, X. Ambient-Stable Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Enabled by Iodine Etching. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60* (16), 8689–8693. <https://doi.org/10.1002/anie.202015627>.
- (44) Zhang, T.; Pan, L.; Tang, H.; Du, F.; Guo, Y.; Qiu, T.; Yang, J. Synthesis of Two-Dimensional Ti₃C₂T_x MXene Using HCl+LiF Etchant: Enhanced Exfoliation and Delamination. *J. Alloys Compd.* **2017**, *695*, 818–826. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.127>.
- (45) Lukatskaya, M. R.; Bak, S.; Yu, X.; Yang, X.; Barsoum, M. W. Probing the Mechanism of High Capacitance in 2D Titanium Carbide Using In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy. **2015**, 2–5. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500589>.
- (46) Yang, S.; Zhang, P.; Wang, F.; Ricciardulli, A. G.; Lohe, M. R.; Blom, P. W. M.; Feng, X. Fluoride-Free Synthesis of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Using A Binary Aqueous System. **2018**, 15717–15721. <https://doi.org/10.1002/anie.201809662>.

- (47) Li, T.; Yao, L.; Liu, Q.; Gu, J.; Luo, R.; Li, J.; Yan, X.; Wang, W.; Liu, P.; Chen, B.; Zhang, W.; Abbas, W.; Naz, R.; Zhang, D. Fluorine-Free Synthesis of High-Purity Ti_3C_2Tx ($T = OH, O$) via Alkali Treatment. **2018**, 6115–6119. <https://doi.org/10.1002/anie.201800887>.
- (48) Pang, S.; Wong, Y.; Yuan, S.; Liu, Y.; Tsang, M.; Yang, Z.; Huang, H.; Wong, W.; Hao, J. Universal Strategy for HF-Free Facile and Rapid Synthesis of Two-Dimensional MXenes as Multifunctional Energy Materials. **2019**. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jacs.9b02578>.
- (49) Zhu, J.; Zhang, J.; Lin, R.; Fu, B.; Song, C.; Shang, W.; Tao, P.; Deng, T. Rapid One-Step Scalable Microwave Synthesis of $Ti_3C_2T_x$ MXene. *Chem. Commun.* **2021**, 57 (94), 12611–12614. <https://doi.org/10.1039/d1cc04989e>.
- (50) Huang, X.; Wu, P. A Facile, High-Yield, and Freeze-and-Thaw-Assisted Approach to Fabricate MXene with Plentiful Wrinkles and Its Application in On-Chip Micro-Supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30 (12), 1910048. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910048>.
- (51) Ashton, M.; Mathew, K.; Hennig, R. G.; Sinnott, S. B. Predicted Surface Composition and Thermodynamic Stability of MXenes in Solution. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (6), 3550–3556. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11887>.
- (52) Salim, O.; Mahmoud, K. A.; Pant, K. K.; Joshi, R. K. Introduction to MXenes: Synthesis and Characteristics. *Mater. Today Chem.* **2019**, 14, 100191. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.08.010>.
- (53) Naguib, M.; Unocic, R. R.; Armstrong, B. L.; Nanda, J. Large-Scale Delamination of Multi-Layers Transition Metal Carbides and Carbonitrides “MXenes.” *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (20), 9353–9358. <https://doi.org/10.1039/C5DT01247C>.
- (54) Mashtalir, O.; Naguib, M.; Mochalin, V. N.; Dall’Agnese, Y.; Heon, M.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. Intercalation and Delamination of Layered Carbides and Carbonitrides. *Nat. Commun.* **2013**, 4 (1), 1716. <https://doi.org/10.1038/ncomms2664>.
- (55) Shao, Y.; Zhang, F.; Shi, X.; Pan, H. N-Functionalized MXenes: Ultrahigh Carrier Mobility and Multifunctional Properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (42), 28710–28717. <https://doi.org/10.1039/C7CP05816K>.
- (56) Borysiuk, V. N.; Mochalin, V. N.; Gogotsi, Y. Bending Rigidity of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Nanoribbons: A Molecular Dynamics Study. *Comput. Mater. Sci.* **2018**, 143, 418–424. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.11.028>.
- (57) Wu, X.; Wang, Z.; Yu, M.; Xiu, L.; Qiu, J. Stabilizing the MXenes by Carbon Nanoplatelet for Developing Hierarchical Nanohybrids with Efficient Lithium Storage and Hydrogen Evolution Capability. *Adv. Mater.* **2017**, 29 (24), 1607017. <https://doi.org/10.1002/adma.201607017>.

- (58) Ding, L.; Wei, Y.; Li, L.; Zhang, T.; Wang, H.; Xue, J.; Ding, L.-X.; Wang, S.; Caro, J.; Gogotsi, Y. MXene Molecular Sieving Membranes for Highly Efficient Gas Separation. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 155. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02529-6>.
- (59) Seh, Z. W.; Fredrickson, K. D.; Anasori, B.; Kibsgaard, J.; Strickler, A. L.; Lukatskaya, M. R.; Gogotsi, Y.; Jaramillo, T. F.; Vojvodic, A. Two-Dimensional Molybdenum Carbide (MXene) as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (3), 589–594. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00247>.
- (60) Rasool, K.; Mahmoud, K. A.; Johnson, D. J.; Helal, M.; Berdiyrov, G. R.; Gogotsi, Y. Efficient Antibacterial Membrane Based on Two-Dimensional Ti₃C₂T_x (MXene) Nanosheets. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1598. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01714-3>.
- (61) Guo, Y.; Zhong, M.; Fang, Z.; Wan, P.; Yu, G. A Wearable Transient Pressure Sensor Made with MXene Nanosheets for Sensitive Broad-Range Human–Machine Interfacing. *Nano Lett.* **2019**, *19* (2), 1143–1150. <https://doi.org/10.1021/acsnanolett.8b04514>.
- (62) Chen, H.; Handoko, A. D.; Wang, T.; Qu, J.; Xiao, J.; Liu, X.; Legut, D.; Wei Seh, Z.; Zhang, Q. Defect-Enhanced CO₂ Reduction Catalytic Performance in O-Terminated MXenes. *ChemSusChem* **2020**, *13* (21), 5690–5698. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001624>.
- (63) Zhang, X.; Lei, J.; Wu, D.; Zhao, X.; Jing, Y.; Zhou, Z. A Ti-Anchored Ti₂CO₂ Monolayer (MXene) as a Single-Atom Catalyst for CO Oxidation. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (13), 4871–4876. <https://doi.org/10.1039/C6TA00554C>.
- (64) Gouveia, J. D.; Morales-García, Á.; Viñes, F.; Illas, F.; Gomes, J. R. B. MXenes as Promising Catalysts for Water Dissociation. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *260*, 118191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118191>.
- (65) Shao, M.; Shao, Y.; Chen, W.; Ao, K. L.; Tong, R.; Zhu, Q.; Chan, I. N.; Ip, W. F.; Shi, X.; Pan, H. Efficient Nitrogen Fixation to Ammonia on MXenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (21), 14504–14512. <https://doi.org/10.1039/C8CP01396A>.
- (66) Zielińska, B.; Wróblewska, A.; Maślana, K.; Miądlicki, P.; Kielbasa, K.; Rozmysłowska-Wojciechowska, A.; Petrus, M.; Woźniak, J.; Jastrzębska, A. M.; Michalkiewicz, B.; Mijowska, E. High Catalytic Performance of 2D Ti₃C₂T_x MXene in α -Pinene Isomerization to Camphene. *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, *604*, 117765. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117765>.
- (67) Slot, T. K.; Natu, V.; Ramos-Fernandez, E. V.; Sepúlveda-Escribano, A.; Barsoum, M.; Rothenberg, G.; Shiju, N. R. Enhancing Catalytic Epoxide Ring-Opening Selectivity Using Surface-Modified Ti₃C₂T_x MXenes. *2D Mater.* **2021**, *8* (3),

035003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/abe951>.

- (68) Andrade, M. A.; Martins, L. M. D. R. S. Selective Styrene Oxidation to Benzaldehyde over Recently Developed Heterogeneous Catalysts. *Molecules* **2021**, *26* (6), 1680. <https://doi.org/10.3390/molecules26061680>.
- (69) Brühne, F.; Wright, E. Benzaldehyde. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011. https://doi.org/10.1002/14356007.a03_463.pub2.
- (70) Hulea, V.; Dumitriu, E. Styrene Oxidation with H₂O₂ over Ti-Containing Molecular Sieves with MFI, Styrene Oxidation with H₂O₂ over Ti-Containing Molecular Sieves with MFI, BEA and MCM-41 Topologies. **2004**, No. December. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.001>.
- (71) Chloride, B.; Yang, D.; Zhang, C.; Wang, X. A Novel Epoxidation Reaction of Olefins Using a Combination Of. **2000**, No. Scheme 1, 4039–4043. <https://doi.org/10.1021/ja993472q>.
- (72) Xu, S.; Shi, G.; Feng, Y.; Ji, L. Synthesis and Characterization of Highly Dispersed Cobaltous Silicate as a Catalyst for Selective Oxidation of Toluene to Benzaldehyde. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *262*, 124309. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124309>.
- (73) Leal Marchena, C.; Pecchi, G. A.; Pierella, L. B. Selective Styrene Oxidation on Alkaline Tantalates ATaO₃ (A = Li, Na, K) as Heterogeneous Catalysts. *Catal. Commun.* **2019**, *119*, 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.10.016>.
- (74) Hu, X.; Bai, J.; Hong, H.; Li, C. Supercritical Carbon Dioxide Anchored Highly Dispersed Silver Nanoparticles on 4A-Zeolite and Selective Oxidation of Styrene Performance. *CrystEngComm* **2016**, *18* (14), 2469–2476. <https://doi.org/10.1039/C5CE02435H>.
- (75) Azzolina Jury, F.; Polaert, I.; Pierella, L. B.; Estel, L. Optimized Benzaldehyde Production over a New Co-ZSM-11 Catalyst: Reaction Parameters Effects and Kinetics. *Catal. Commun.* **2014**, *46*, 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.11.020>.
- (76) Cancino, P.; Paredes-García, V.; Aguirre, P.; Spodine, E. A Reusable Cu II Based Metal–Organic Framework as a Catalyst for the Oxidation of Olefins. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (8), 2599–2607. <https://doi.org/10.1039/C4CY00152D>.
- (77) Bahuguna, A.; Kumar, A.; Krishnan, V. Carbon-Support-Based Heterogeneous Nanocatalysts: Synthesis and Applications in Organic Reactions. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8* (8), 1263–1305. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201900259>.
- (78) Pérez-Mayoral, E.; Calvino-Casilda, V.; Soriano, E. Metal-Supported Carbon-Based Materials: Opportunities and Challenges in the Synthesis of Valuable Products. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (5), 1265–1291.

<https://doi.org/10.1039/C5CY01437A>.

- (79) Rayati, S.; Jafarzadeh, P.; Zakavi, S. Catalytic Activity of Carbon Nanotube Supported Iron(III) and Manganese(III) Porphyrins in Oxidation of Olefins with Tert-Butyl Hydroperoxide: Higher Activity of the Iron(III) Porphyrin. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *29*, 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.11.017>.
- (80) Ding, Q.; Hu, X. Mesoporous Materials as Catalyst Support for Wastewater Treatment. *Madridge J. Nanotechnol. Nanosci.* **2019**, *4* (2), 160–167. <https://doi.org/10.18689/mjnn-1000132>.
- (81) Zhu, X.; Shen, R.; Zhang, L. Catalytic Oxidation of Styrene to Benzaldehyde over a Copper Schiff-Base/SBA-15 Catalyst. *Chinese J. Catal.* **2014**, *35* (10), 1716–1726. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60131-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60131-5).
- (82) Zachariasen, W. H. A General Theory of X-Ray Diffraction in Crystals. *Acta Crystallogr.* **1967**, *23* (4), 558–564. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67003202>.
- (83) Greczynski, G.; Hultman, L. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Towards Reliable Binding Energy Referencing. *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *107*, 100591. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591>.
- (84) Albella-Martín, J. M.; Cintas, A. M.; Miranda, T.; Serratos, J. M. *Introducción a La Ciencia de Materiales. Técnicas de Preparación y Caracterización*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas: España, 1993.
- (85) Skoog, D.; Holler, F.; Crouch, S. *Principios de Análisis Fundamental*, 6ª Edición.; Cengage, Santa Fe, 2008.
- (86) Hantanasirisakul, K.; Gogotsi, Y. Electronic and Optical Properties of 2D Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes). *Adv. Mater.* **2018**, *30* (52), 1804779. <https://doi.org/10.1002/adma.201804779>.
- (87) Pang, J.; Mendes, R. G.; Bachmatiuk, A.; Zhao, L.; Ta, H. Q.; Gemming, T.; Liu, H.; Liu, Z.; Rummeli, M. H. Applications of 2D MXenes in Energy Conversion and Storage Systems. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (1), 72–133. <https://doi.org/10.1039/C8CS00324F>.
- (88) Khazaei, M.; Ranjbar, A.; Esfarjani, K.; Bogdanovski, D.; Dronskowski, R.; Yunoki, S. Insights into Exfoliation Possibility of MAX Phases to MXenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (13), 8579–8592. <https://doi.org/10.1039/C7CP08645H>.
- (89) Halim, J.; Cook, K. M.; Naguib, M.; Eklund, P.; Gogotsi, Y.; Rosen, J.; Barsoum, M. W. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Select Multi-Layered Transition Metal Carbides (MXenes). *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *362*, 406–417. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.089>.
- (90) Persson, I.; Näslund, L.-Å.; Halim, J.; Barsoum, M. W.; Darakchieva, V.; Palisaitis, J.; Rosen, J.; Persson, P. O. Å. On the Organization and Thermal

Behavior of Functional Groups on Ti₃C₂ MXene Surfaces in Vacuum. *2D Mater.* **2017**, *5* (1), 015002. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa89cd>.

- (91) Schultz, T.; Frey, N. C.; Hantanasirisakul, K.; Park, S.; May, S. J.; Shenoy, V. B.; Gogotsi, Y.; Koch, N. Surface Termination Dependent Work Function and Electronic Properties of Ti₃C₂T_x MXene. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (17), 6590–6597. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00414>.
- (92) Yamamoto, S.; Bluhm, H.; Andersson, K.; Ketteler, G.; Ogasawara, H.; Salmeron, M.; Nilsson, A. In Situ X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Water on Metals and Oxides at Ambient Conditions. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20* (18), 184025. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/18/184025>.
- (93) Ma, J.; Li, W.; Morgan, B. J.; Świątowska, J.; Baddour-Hadjean, R.; Body, M.; Legein, C.; Borkiewicz, O. J.; Leclerc, S.; Groult, H.; Lantelme, F.; Laberty-Robert, C.; Dambournet, D. Lithium Intercalation in Anatase Titanium Vacancies and the Role of Local Anionic Environment. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (9), 3078–3089. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00925>.
- (94) Hulea, V.; Dumitriu, E. Styrene Oxidation with H₂O₂ over Ti-Containing Molecular Sieves with MFI, BEA and MCM-41 Topologies. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *277* (1–2), 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.001>.
- (95) Liu, J.; Wang, Z.; Jian, P.; Jian, R. Highly Selective Oxidation of Styrene to Benzaldehyde over a Tailor-Made Cobalt Oxide Encapsulated Zeolite Catalyst. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *517*, 144–154. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.113>.
- (96) Ito, S.; Kon, Y.; Nakashima, T.; Hong, D.; Konno, H.; Ino, D.; Sato, K. Titania-Catalyzed H₂O₂ Thermal Oxidation of Styrenes to Aldehydes. *Molecules* **2019**, *24* (14), 2520. <https://doi.org/10.3390/molecules24142520>.

7. Anexos

Tabla A1: Tabla resumen de los componentes de los elementos de Ti 2p_{3/2}, O 1s, C 1s y F 1s y sus correspondientes energías de enlace determinadas mediante el análisis XPS para la fase MAX, los MXenos sintetizados y el TiC.

Muestra	Elemento	Componente	%	BE (eV)
MAX	Ti 2p _{3/2}	Ti-C	16,7	454,0
		Ti ²⁺	23,4	455,2
		Ti ³⁺	19,9	457,4
		TiO ₂	40,0	458,4
	O 1s	C-Ti-O _x	54,5	531,6
		TiO ₂	38,4	529,8
		H ₂ O	7,0	533,3
	C 1s	C-C	75,4	284,8
		C-Ti-T _x	7,9	281,9
		C=O/COO	6,7	288,7
		C-O/CH _x	10,1	286,5
MX-10%HF, 24h	Ti 2p _{3/2}	Ti-C	34,6	455,1
		Ti ²⁺	33,8	456,2
		Ti ³⁺	18,9	457,3
		TiO ₂	12,7	458,7
	O 1s	C-Ti-O _x	48,3	531,5
		TiO ₂	31,3	529,9
		H ₂ O	20,3	533,4
	C 1s	C-C	68,2	284,8
		C-Ti-T _x	20,7	281,9
		C-O/CH _x	11,1	287,6
	F 1s	TiO _{2-x} F _x	75,9	684,1
		C-Ti-F _x	24,1	685,3
MX-40%HF, 6h	Ti 2p _{3/2}	Ti-C	32,8	454,7
		Ti ²⁺	29,7	455,7
		Ti ³⁺	32,2	456,9
		TiO ₂	5,2	458,5
	O 1s	C-Ti-O _x	34,8	531,4
		TiO ₂	11,4	529,5
		H ₂ O	53,8	533,6
	C 1s	C-C	47,3	284,8
		C-Ti-T _x	15,2	281,8
		C=O/COO	7,8	289,1

		C-O/CH _x	29,6	286,8
	F 1s	TiO _{2-x} F _x	49,6	684,8
		C-Ti-F _x	50,4	686,3
		Ti-C	39,4	454,9
	Ti 2p _{3/2}	Ti ²⁺	30,9	456,1
		Ti ³⁺	21,1	457,1
		TiO ₂	8,6	458,4
	O 1s	C-Ti-O _x	26,8	531,4
		TiO ₂	10,2	529,5
		H ₂ O	63,1	533,8
		C-C	34,6	284,8
	C 1s	C-Ti-T _x	11,5	281,9
		C=O/COO	8,5	289,5
		C-O/CH _x	45,4	286,6
	F 1s	TiO _{2-x} F _x	40,0	684,9
		C-Ti-F _x	60,0	685,9
		Ti-C	23,7	454,5
	Ti 2p _{3/2}	Ti ²⁺	34,1	455,4
		Ti ³⁺	28,7	456,4
		TiO ₂	13,5	458,2
	O 1s	C-Ti-O _x	34,5	531,1
		TiO ₂	23,5	529,4
		H ₂ O	42	533,2
		C-C	48,6	284,8
	C 1s	C-Ti-T _x	13,4	281,5
		C=O/COO	5,1	289,2
		C-O/CH _x	32,9	285,9
	F 1s	TiO _{2-x} F _x	54,0	684,9
		C-Ti-F _x	46,0	685,9
		Ti-C	46,2	454,6
	Ti 2p _{3/2}	Ti ²⁺	26,1	455,7
		TiO ₂	27,7	458,6
	O 1s	C-Ti-O _x	31,2	531,6
		TiO ₂	37,5	529,6
		H ₂ O	31,3	533,11
		C-C	53,9	284,8
	C 1s	C-Ti	4,2	281,4
		C=O/COO	5,2	288,9
		C-O/CH _x	36,8	285,4

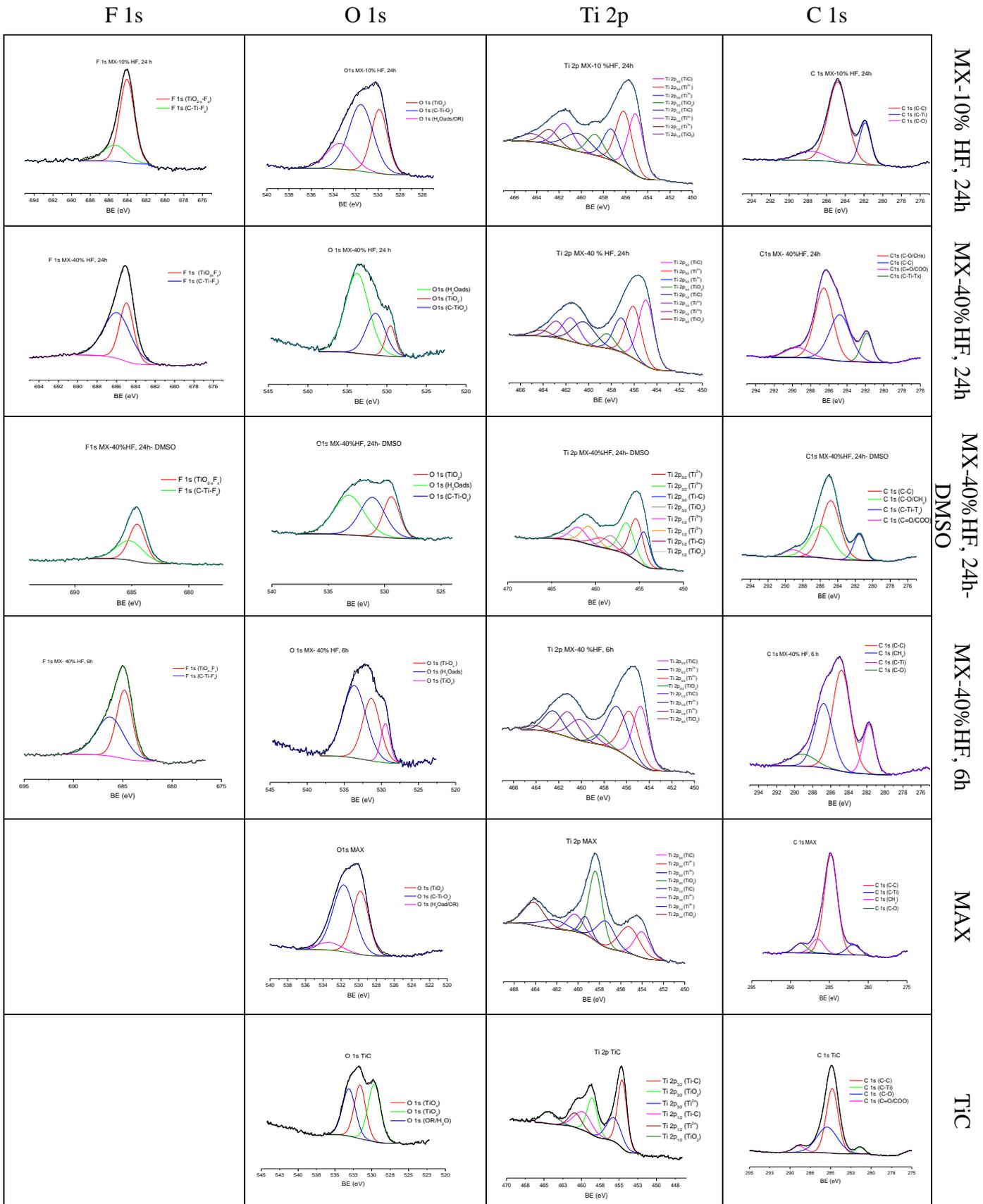


Figura A1: Desconvolución de los espectros de XPS de Ti2p, O1s, C1s y F1s para cada una de las muestras

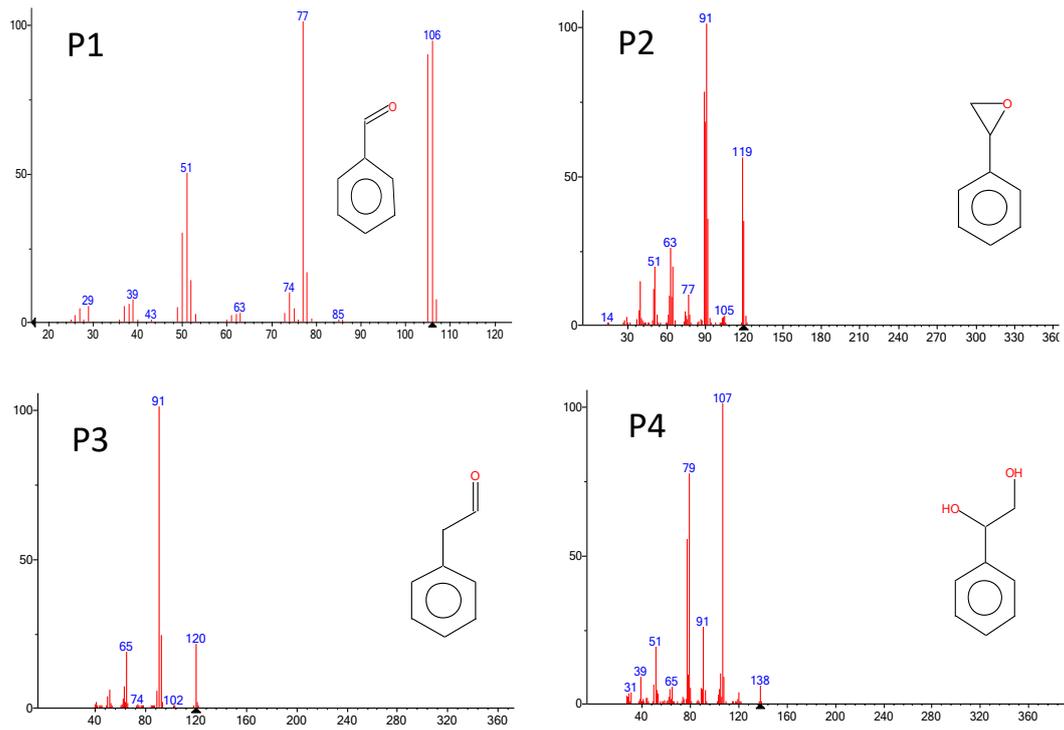


Figura A2: Espectros de masas para los productos obtenidos P1: Benzaldehído, P2: Óxido de estireno, P3: Fenilacetaldeído y P4: 1-fenil-1,2-etanodiol.