



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA
INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Foz do Iguaçu - Paraná
2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA
INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS 2D/2D DE
DICALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN Y GRAFENO**

Sandy González Hernández

Orientador: Prof. Dr. Yunier García Basabe

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha

Foz do Iguaçu - Paraná

2022

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS 2D/2D DE DICALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN Y GRAFENO

Sandy González Hernández

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Física Aplicada da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (PPGFISA-UNILA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em (Física).

Orientador: Prof. Dr. Yunier García Basabe

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha

Banca Examinadora

Prof. Dr. Yunier García Basabe (Orientador)
ILACVN – UNILA, Foz do Iguaçu, PR, Brasil

Prof. Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha (Coorientador)
DF-CCET – UFV, Viçosa, MG, BRASIL

Prof. Dr. Dunieskys Roberto González Larrudé
Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP

Prof. Dr. Eduardo Cezar Barbosa de Barros Aragão
ILACVN – UNILA, Foz do Iguaçu, PR, Brasil

Foz do Iguaçu - Paraná

2022

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

G643

González Hernández, Sandy.

Obtención y caracterización de nanocompuestos 2D/2D de dicalcogenuros de metales de transición y grafeno / Sandy González Hernández. - Foz do Iguaçu, 2022.
72 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Instituto Latino-americano de Ciências da Vida e da Natureza. Pós-Graduação em Física Aplicada. Foz do Iguaçu, 2022.

Orientador: Dr. Yunier García Basabe.

Coorientador: Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha.

1. Dicalcogenuros de Metales de Transición. 2. Materiales 2D. 3. Nanocompuestos 2D/2D. 4. Caracterización. 5. Exfoliación. I. Basabe, Dr. Yunier García. II. Cunha, Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da. III. Título.

CDU 544

Obtenção e caracterização de nanocompostos 2D/2D de dicalcogenados de metais de transição e grafeno

Sandy González Hernández

Orientador: Prof. Dr. Yunier García Basabe

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha

Resumo

Os materiais bidimensionais da família dos dicalcogenados de metais de transição têm sido amplamente estudados nos últimos anos devido principalmente às suas propriedades óticas e eletrônicas, as quais possibilitam seu uso em dispositivos. Entretanto, o desenvolvimento e otimização de uma metodologia para obter à larga escala estes materiais é um dos grandes desafios atuais para os pesquisadores. Por este motivo, na presente dissertação, foram estudados dois parâmetros no estágio da esfoliação mecânica por *ball milling* no método utilizado pelo nosso grupo de trabalho que a combina com a esfoliação líquida assistida por ultrassom, essa combinação permite obter dispersões de material em grandes concentrações. Este método foi aplicado para obter dispersões de MoS₂, WS₂ e grafeno a partir do material em pó.

Na primeira etapa deste estudo, investigou-se a influência do meio de esfoliação e da velocidade de rotação no processo de moagem na eficiência da esfoliação. Os materiais moídos e dispersões de material esfoliado foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia de absorção UV-Vis, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

Na segunda etapa preparou-se nanocompostos do tipo 2D/2D combinando os materiais esfoliados MoS₂, WS₂ e Grafeno em diferentes relações pelo método de sínteses solvotermal. Estes foram também caracterizados e estudados.

Palavras-Chave: Dicalcogenados de Metais de Transição. Materiais 2D. Nanocompostos 2D/2D. Caracterização.

Foz do Iguaçu - Paraná

2022

Obtención y caracterización de nanocompuestos 2D/2D de dicalcogenuros de metales de transición y grafeno

Sandy González Hernández

Orientador: Prof. Dr. Yunier García Basabe

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha

Resumen

Los materiales bidimensionales de la familia de los dicalcogenuros de metales de transición han sido ampliamente estudiados en los últimos años, principalmente por sus propiedades ópticas y electrónicas, que permiten su uso en dispositivos. Sin embargo, el desarrollo y optimización de una metodología para obtener estos materiales a gran escala es uno de los grandes retos de los investigadores en la actualidad. Por tal motivo, en la presente tesis se estudiaron dos parámetros en la etapa de exfoliación mecánica por *ball milling* en el método utilizado por nuestro grupo de trabajo que lo combina con la exfoliación líquida asistida por sonicación, esta combinación permite obtener dispersiones de material en grandes concentraciones. Este método se aplicó para obtener dispersiones de MoS₂, WS₂ y grafeno a partir del material *bulk* en polvo.

En la primera etapa de este estudio se investigó la influencia del medio de exfoliación y la velocidad de rotación en el proceso de molienda en la eficiencia de la exfoliación. Los materiales molidos y las dispersiones del material exfoliado se caracterizaron por difracción de Rayos X, microscopia de fuerza atómica, espectroscopia de absorción UV-Vis, microscopia electrónica de barradura y espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X.

En el segundo paso, se prepararon nanocompuestos 2D/2D combinando los materiales exfoliados MoS₂, WS₂ y Grafeno en diferentes proporciones mediante el método de síntesis solvotermal. Estos también fueron caracterizados y estudiados.

Palabras Clave: Dicalcogenuros de Metales de Transición, Materiales 2D Nanocompuestos 2D/2D, Caracterización.

Foz de Iguazu - Paraná

2022

Synthesis and characterization of 2D/2D nanocompounds of transition metal dichalcogenides and Graphene

Sandy González Hernández

Counsellor: Prof. Dr. Yunier García Basabe

Co-counsellor: Prof. Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha

Resume

Two-dimensional transition metal dichalcogenides have been widely studied in recent years, mainly for their optical and electronic properties, which allow their use in many devices. However, the development and optimization of a methodology to obtain these materials on a large scale is one of the greatest challenges facing researchers. For this reason, in the present thesis two parameters were studied in the mechanical exfoliation by ball milling in the method used by our work group, that combines it with sonication assisted liquid exfoliation, this combination allows obtaining dispersions of material in large concentrations. This method was applied to obtain dispersions of MoS₂, WS₂ and Graphene from their bulk powder material.

In the first stage of this study, the influence of exfoliation medium and rotation speed on the grinding process, on the efficiency of the exfoliation was investigated. The grinded and dispersions of exfoliated material were characterized by X-ray diffraction, atomic force microscopy, UV-vis absorption spectroscopy, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

In the second step, 2D/2D nanocomposites were prepared by combining the exfoliated materials MoS₂, WS₂ and Graphene in different proportions by solvothermal synthesis method. These nanocomposites were also characterized and studied.

Key Words: Transition Metal Dichalcogenides, 2D Materials, 2D/2D Nanocomposites, Characterization.

Foz de Iguaçu - Paraná

2022

“A mi familia.”

“En el fondo, los científicos somos gente con suerte: podemos jugar a lo que queramos durante toda la vida.”

Lee Smolin

AGRADECIMENTOS

- A la Prorectoría de Pesquisa y Posgraduación por el soporte financiero a través de las bolsas de estudios del Programa de Demanda Social y del Programa de Bolsa Institucional de la UNILA.
- A los profesores y funcionarios del Programa de Posgraduación en Física Aplicada de la UNILA, en especial a Juan de Dios Garrido por la confianza y la amistad.
- A los colegas del programa de posgraduación, Débora, Monika, Matheus, Diego, Raphael, Hemerson, y en especial a Lara por ser la “chefa” durante el inicio de los trabajos de esta disertación.
- Al personal de “La Junta” amigos incondicionales que, aunque distantes físicamente estamos siempre juntos.
- A los miembros de la Banca Examinadora por dedicar su tiempo, conocimiento y dedicación para evaluar este trabajo.
- A Ángel Rabdel Ruiz-Salvador por ser esa persona insistente en el crecimiento personal y por despertar en mí, las ganas de hacer ciencia.
- A mi orientador Yunier García Basabe, por ser antes que nada amigo y compadre en esta idea de hacer, crear y aportar todo lo aprendido.
- A Alfredo y Elizabeth por traer al mundo y educar a ese ser maravilloso de su hija.
- A “esta mi novia” Nathalie Danree Busti por ser más que mi compañera de vida, mi cómplice en nuestras locuras y sobre todo por escogermme y amarme cada día como si fuera el primero de nuestra historia.
- A mi familia toda por estar siempre ahí cuando se les necesita, en especial a mis abuelos, que son las raíces que nos dieron abrigo para ser hoy quienes somos.
- A mi otra madre, mi tía Odelkys por malcriarme siempre y sobre todo por creer en mí.
- A “Eugenio” González por el ser el loco que me hizo conocer el amor de hermano y por regalarnos esas dos chiquillas Liem y Leah.
- A mis padres Santiago y Odalys por ser los pilares en los que siempre me apoyo para crecer como persona y para alcanzar los objetivos que me proponga.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estructura del Grafeno.	4
Figura 2 – DMTs laminares conocidos.	5
Figura 3 – Representación estructural de fases 1T, 2H y 3R y sus coordinaciones....	6
Figura 4 – Estructura del MoS ₂	7
Figura 5 – Principales Mecanismos de la Exfoliación Líquida.	10
Figura 6 – Mecanismos en la Exfoliación Líquida asistida por Sonicación.....	11
Figura 7 – Mecanismo del proceso de <i>ball milling</i>	12
Figura 8 – Autoclave de acero inoxidable y teflón.....	15
Figura 9 – Heteroestructuras de Van der Waals	16
Figura 10 – Visualización de la Ecuación de Bragg	19
Figura 11 – Representación esquemática del microscopio de barradura y reacciones de dispersión de electrones.....	22
Figura 12 – Representación esquemática del espectro de Rayos-X emitidos	24
Figura 13 – Molino Planetario de Bolas RETSCH PM100.....	28
Figura 14 – Difractómetro utilizado para medidas de Rayos X.....	32
Figura 15 – Microscopio de fuerza atómica compacto	33
Figura 16 – Equipamiento utilizado para realizar las medidas de MEB e EDX.	35
Figura 17 –Difractogramas de los materiales.....	38
Figura 18 – AFM de dispersiones de MoS ₂ y WS ₂ a 150RPM.....	40
Figura 19 – AFM de dispersiones de MoS ₂ y WS ₂ a 300RPM.....	41
Figura 20 – AFM de dispersiones de MoS ₂ y WS ₂ a 450RPM.....	42
Figura 21 – Espectros UV-Vis	43
Figura 22 –Imágenes de microscopia de barradura materiales de MoS ₂	44
Figura 23 –Imágenes de microscopia de barradura materiales de WS ₂	45
Figura 24 – Imágenes de EDX de MoS ₂ -150RPM	46
Figura 25 –Difractogramas de los materiales.....	46
Figura 26 –Acercamiento a picos no identificados	47
Figura 27 –Difractogramas materiales de MoS ₂ , WS ₂ y Grafeno.....	48
Figura 28 – AFM de dispersiones de WS ₂ con IPA como exfoliante	49
Figura 29 – AFM de dispersiones de MoS ₂ con IPA como exfoliante	49
Figura 30 – Espectros UV-Vis	50
Figura 31 –Imágenes de microscopia de barradura	51

Figura 32 – Imágenes de EDX de WS ₂ -IPA.....	52
Figura 33 – Espectros de mapas de fluorescencia de Rayos X	53
Figura 34 – DRX de membranas de nanocompuestos.....	56
Figura 35 – Espectros UV-Vis de nanomateriales sintetizados	57
Figura 36 – Imágenes de MEB de nanocompuestos de MoS ₂	58
Figura 37 – Imágenes de MEB de nanocompuestos de WS ₂	59
Figura 38 – Imágenes de MEB de nanocompuestos de MoS ₂ -WS ₂ -Grafeno.....	60
Figura 39 – Imágenes de EDX de nanocompuesto de MoS ₂ -Grafeno (1:1).....	61
Figura 40 – Espectros de mapas de fluorescencia de rayos X de nanocompuestos de MoS ₂ -Grafeno	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 – Parámetros estudiados en la optimización de <i>ball milling</i>	27
Tabla 2 – Combinaciones utilizadas en la síntesis	31
Tabla 3 – Datos difractogramas MoS ₂ a diferentes velocidades.....	38
Tabla 4 – Datos difractogramas WS ₂ a diferentes velocidades	39
Tabla 5 – Resultados de la optimización	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMTs	Dicalcogenuros de Metales de Transición
2D	Bidimensional (2 dimensiones)
1T	Fase cristalina trigonal
2H	Fase cristalina hexagonal
3R	Fase cristalina romboédrica
FET	Transistores de efecto de campo (del inglés, Field Effect Transistor)
IPA	Isopropanol
NMP	N-metil-2-pirrolidona
CVD	Deposición química en fase de vapor (del inglés, Chemical Vapor Deposition)
RPM	Revoluciones por minuto
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
MEB	Microscopia electrónica de barradura
EDX	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos x
LICF	Laboratorio Interdisciplinar de Ciencias Físicas
UNILA	Universidad de Integración Latinoamericana
ICSD	Base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (del inglés, <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>)
FWHM	Ancho a media altura (del inglés, <i>Full Width at Half Maximum</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

hibridación sp^2	Combinación de 1 orbital s y 2 p para formar 3 híbridos sp^2
eV	electronvoltio
$cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	centímetro cuadrado por volt por segundo
K	Kelvin
$mJ \cdot m^{-2}$	mili joule por metro cuadrado
Å	Angstrom
m	metro
d_{hkl}	distancia interplanar
θ_B	ángulo de Bragg
λ	longitud de onda
$A_{\bar{\nu}}$	Absorbancia
I_0, I	intensidad de la luz
$\epsilon_{\bar{\nu}}$	coeficiente de absorción molar
$\tilde{\nu}$	número de onda
$mol \cdot L^{-1}$	mol por litro
kV	kilovoltio
nm	nanómetro
A	amperio
μm	micrómetro
%	por ciento
g	gramos
min	minutos
mL	mililitro
h	hora
°C	grados Celsius
kHz	kilohercio
W	Watts
s	segundo
mm	milímetro
$mL \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$	mililitro por miligramo por metro
o	grados

LISTA DE FÓRMULAS QUÍMICAS

MoS ₂	Dicalcogenuro de Molibdeno
WS ₂	Dicalcogenuro de Tungsteno
MX ₂	Representación de la familia de los DMTs
S	Azufre
Se	Selenio
Te	Telurio
Mo	Molibdeno
H ₂ O	Agua
O ₂	Dioxígeno
C ₃ H ₈ O	Isopropanol
C ₅ H ₉ NO	N-metil-2-pirrolidona
NaCl	Cloruro de sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
Li ⁺	iones de litio
H ₂	dihidrógeno
Pt	Platino
C ₃ H ₆ O	acetona
Cl ⁻	iones cloruro
AgNO ₃	nitrato de plata
AgCl	cloruro de plata
PTFE	politetrafluoroetileno
Cu	cobre
Si/SiO ₂	silicio/óxido de silicio
N ₂	dinitrógeno
Au-Pd	oro-paladio

SUMÁRIO

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	MARCO TEÓRICO.....	3
2.1.	Materiales Bidimensionales.....	3
2.1.1.	<i>Grafeno</i>	3
2.1.2.	<i>Calcogenuros de Metales de Transición</i>	4
2.1.2.1.	<i>Calcogenuro de Molibdeno (MoS₂)</i>	6
2.1.2.2.	<i>Calcogenuro de Tungsteno (WS₂)</i>	8
2.2.	Métodos de exfoliación y síntesis de materiales bidimensionales	8
2.2.1.	<i>Exfoliación</i>	8
2.2.1.1.	<i>En Fase Líquida</i>	9
2.2.1.2.	<i>Molida Mecánica (Ball Milling)</i>	11
2.2.1.3.	<i>Otros métodos de exfoliación</i>	13
2.2.2.	<i>Síntesis</i>	14
2.2.2.1.	<i>Hidro/Solvo termal</i>	14
2.2.2.2.	<i>Otros métodos</i>	15
2.3.	Nanocompuestos y heteroestructuras DMTs/Grafeno	16
2.4.	Ventajas y desventajas de los métodos de obtención de materiales bidimensionales	17
2.5.	Técnicas de Caracterización de materiales bidimensionales.....	18
2.5.1.	<i>Difracción de Rayos X</i>	18
2.5.2.	<i>Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)</i>	20
2.5.3.	<i>Espectroscopia de absorción UV-VIS</i>	20
2.5.4.	<i>Microscopia electrónica de barradura (MEB)</i>	21
2.5.5.	<i>Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDX)</i>	23
3.	OBJETIVOS	25
4.	MATERIALES Y MÉTODOS	26
4.1.	Diseño experimental para optimización de parámetros de <i>ball milling</i>	26
4.1.1.	<i>Exfoliación Mecánica (ball milling)</i>	27
4.2.	Remoción de los agentes exfoliantes y secado.....	28
4.3.	Exfoliación líquida.....	29
4.3.1.	<i>Baño ultrasónico</i>	29
4.3.2.	<i>Puntera ultrasónica</i>	30
4.4.	Síntesis solvotermal para obtención de nanocompuestos	30
4.5.	Caracterización.....	31

4.5.1. Difracción de Rayos X.....	32
4.5.2. Microscopia de Fuerza Atómica	33
4.5.3. Espectroscopia de absorción UV-VIS.....	34
4.5.4. Microscopia electrónica de barradura	34
4.5.5. Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDX)	35
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
5.1. Caracterización de los materiales en el proceso de optimización de <i>ball milling</i>.....	37
5.1.1. Efectos de la velocidad de rotación.....	37
5.1.2. Efectos del medio utilizado	46
5.2. Resultados de la optimización	53
5.3. Caracterización de los nanocompuestos sintetizados	54
6. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	63
6.1. Conclusiones	63
6.2. Trabajos futuros	63
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de nuevos materiales que presenten características superiores y más llamativas que los ya descubiertos, es un área de la ciencia y la técnica que viene creciendo aceleradamente con el pasar del tiempo. Una tendencia que viene ganando fuerzas y atención por parte de la comunidad científica, es la combinación de materiales que ya son conocidos para la obtención de heteroestructuras. Estas al menos deben presentar la combinación y/o adición de las propiedades y características de los materiales da partida, teniendo como objetivo una posible aplicación en áreas de la física, química, biología y otras.

En las últimas dos décadas se ha fomentado y consolidado una nueva área de investigación cuyos objetivos están dirigidos principalmente al estudio de propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales bidimensionales nanoestructurados. El punto de partida comenzó con la primera separación exitosa del grafeno¹, por los científicos Novoselov y Geim en el 2004 (NOVOSELOV *et al.*, 2004).

Estos estudios sobre el grafeno direccionaron las investigaciones posteriores hacia materiales estructuralmente similares, con la idea de obtener resultados análogos a los ya conocidos y de esta forma descubrir materiales con características interesantes para su utilización en el campo de la optoelectrónica (GEIM; NOVOSELOV, 2007; LI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018).

Muchos materiales de la familia de los dicalcogenuros de metales de transición (DMTs) presentan estructuras laminares similares a la que presenta el grafito, estos materiales presentan principalmente características semiconductoras. De esta familia los materiales más estudiados son el dicalcogenuro de molibdeno (MoS_2) y el dicalcogenuro de tungsteno (WS_2), especialmente debido a las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas que presentan cuando se encuentran reducidas a una simple capa, características que no presentan cuando se encuentran en su forma de *bulk*.

¹ Estructura molecular que consiste en una capa de átomos de carbono con hibridación sp^2 presentando un formato hexagonal.

La obtención y síntesis de estos materiales en su forma bidimensional puede ser realizada mediante la utilización de diversos métodos, en este sentido, la exfoliación (división o separación en capas o láminas) se presenta como uno de los métodos más promisoros, dado que, se puede realizar sin emplear grandes costos operacionales y también porque puede ser una vía de producir estos materiales en gran escala, posibilitando así, algunas aplicaciones no solamente a nivel laboratorial. Uno de los motivos para la realización de este trabajo fue desarrollar un nuevo método de exfoliación eficiente combinando la exfoliación mecánica por *ball milling* y la exfoliación líquida por ultrasonido buscando la producción a gran escala de material bidimensional.

La combinación de los DMTs en su forma bidimensional (2D) con el grafeno para la obtención de heteroestructuras es una estrategia que tiene como objeto el aprovechamiento de las características únicas que presentan los materiales de partida.

Su estudio, caracterización y posibles aplicaciones fueron otras de las razones que nos motivaron a la realización de este trabajo.

La siguiente tesis se divide de la siguiente forma:

En el capítulo 2 se presenta una revisión bibliográfica sobre los materiales bidimensionales, destacando sus propiedades, estructura y las rutas de síntesis más utilizadas actualmente.

En el capítulo 3 se presentan los objetivos generales y específicos que fueron propuestos.

En el capítulo 4 se presentan los materiales, métodos y el principio de las técnicas de caracterización de los materiales obtenidos.

En el capítulo 5 se presentan los resultados y la discusión de los trabajos realizados durante el proceso de realización del trabajo.

En el capítulo 6 se presentan las principales conclusiones de este trabajo, así como nuevos estudios a realizar futuramente.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Materiales Bidimensionales

Los materiales bidimensionales presentan propiedades químicas y físicas que los hacen ser de gran atracción para la comunidad científica, dentro de ellas destacar que presentan grandes valores de área superficial, estructura en capas, y *band-gap* dependiente del número de capas presentes en la estructura, entre otras (PARVEZ, 2019; WANG; LI; LI, 2016; WU *et al.*, 2021).

Estas propiedades los convierten en posibles candidatos para la sustitución de diversos materiales que son utilizados de en aplicaciones convencionales, las áreas del conocimiento donde estas propiedades son más promisoras son las áreas de electrónica, optoelectrónica y sensores (LATE; BHAT; ROUT, 2019; LI *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2021).

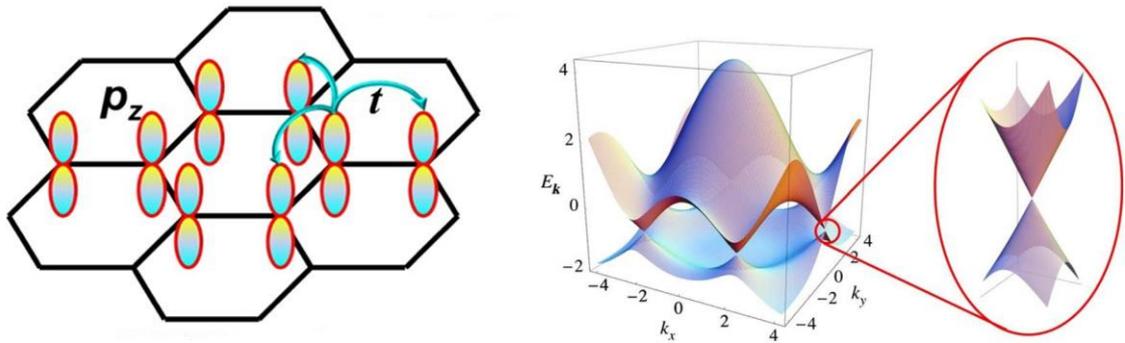
2.1.1. Grafeno

El grafeno es una forma alotrópica del carbono que presenta hibridación sp^2 , es una monocapa plana de átomos de carbono empaquetados en una estructura hexagonal plana tipo panal de abejas (ALLEN; TUNG; KANER, 2010; MCCANN, 2011), en esta estructura el orbital p_z que queda libre y considerando el salto electrónico entre los orbitales vecinos, las bandas de Dirac van a presentar una dispersión lineal como se puede observar en la Figura 1, las bandas de valencia y de conducción se tocan en un punto, por tal motivo es considerado un semiconductor de *band-gap* nulo, aquí los electrones se encuentran deslocalizados en la estructura y se comportan como si no tuvieran masa (CASTRO NETO *et al.*, 2009; ZHOU *et al.*, 2014),.

Desde su separación e identificación por Novoselov y Geim en el año 2004, el interés de la comunidad científica en el estudio de propiedades y aplicaciones del grafeno se ha incrementado enormemente (ALLEN; TUNG; KANER, 2010; WANG; LI; LI, 2016; YI; SHEN, 2015). Debido al confinamiento cuántico, el grafeno posee propiedades y características mecánicas, ópticas y eléctricas que lo hacen único

cuando se compara con otros materiales similares (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Figura 1 – Estructura del Grafeno.



Fuente: Adaptado de (ZHOU *et al.*, 2014) y (CASTRO NETO *et al.*, 2009)

Uno de los problemas presentados por el grafeno es que es un material de *band gap* nulo (NOVOSELOV *et al.*, 2004; WALLACE, 1947), situación que es limitante para su uso en aplicaciones que precisen de materiales semiconductores. Con el objetivo de reducir esta limitante, el interés en los materiales bidimensionales de la familia de los DMTs se ha incrementado enormemente (CHOI *et al.*, 2017; HAN; BHATIA; KIM, 2015; JARIWALA *et al.*, 2014; MUELLER; MALIC, 2018; WU *et al.*, 2021). Dentro de esta familia mencionar los más estudiados el MoS₂ y el WS₂ debido principalmente a su disponibilidad y bajo costo (GANATRA; ZHANG, 2014; YAZYEV; KIS, 2015). Esta fue una de las razones principales para la utilización de estos materiales en el presente trabajo.

2.1.2. Calcogenuros de Metales de Transición

La familia de los DMTs laminares son estructural y químicamente bien conocidos, ya cuando hablamos de sus propiedades eléctricas presentan variaciones, de esta manera se tienen semiconductores, semi-metales, aislantes, superconductores, y otras (LI *et al.*, 2017; WILSON; YOFFE, 1969). Son representados por la fórmula química MX₂ donde M representa el metal de transición, y X representa un elemento de la familia de los calcogenuros, azufre (S), selenio (Se) y el telurio (Te). En la Figura 2 se resaltan en colores los elementos de la familia de

los DMTs conocidos que presentan estructuras laminares, aquellos que están parcialmente resaltados presentan solo algunos.

Figura 2 – DMTs laminares conocidos.

										16							
H																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

MX_2
 M = Metal de Transición
 X = Calcogenuro

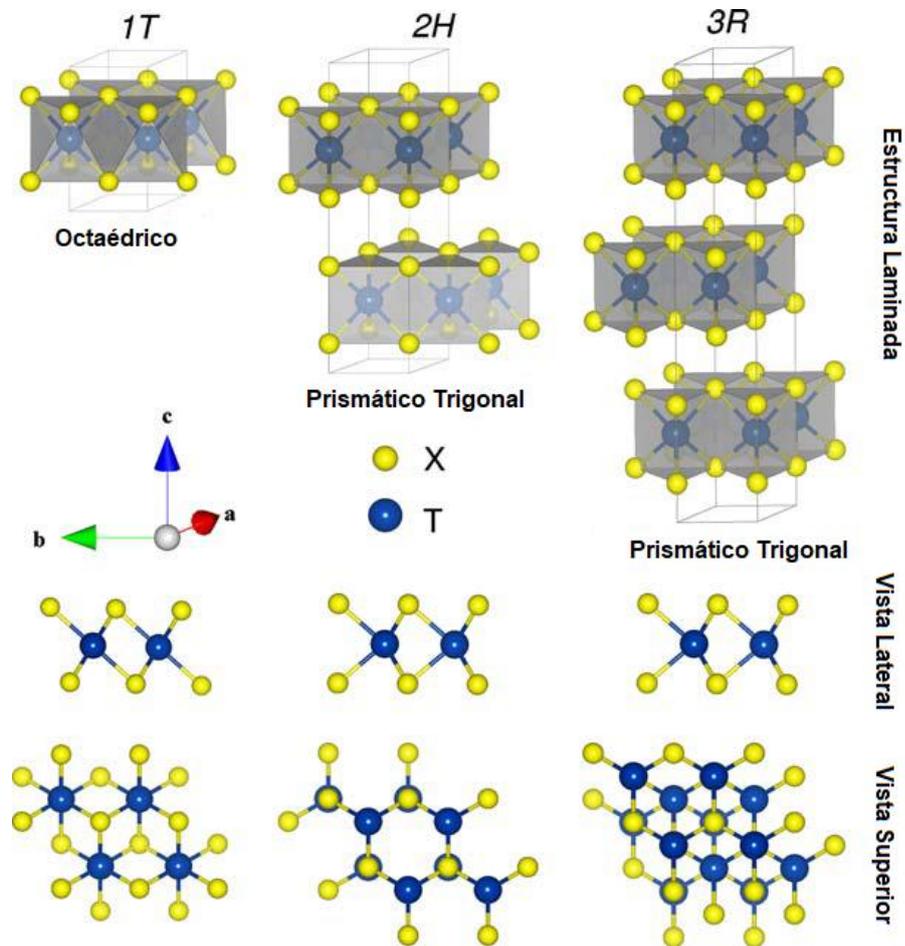
Fuente: Adaptado de (CHHOWALLA *et al.*, 2013)

La estructura atómica básica de la hoja X-M-X débilmente acoplada por fuerzas de Van der Waals en sándwiches hace que estos materiales sean extremadamente anisotrópicos, tanto mecánica como eléctricamente (WILSON; YOFFE, 1969).

Las monocapas de los DMTs está formada por tres (3) planos atómicos, debido a las disposiciones de los átomos del metal y del calcogenuro, generalmente, este tipo de materiales está coordinado en forma de octaedro o de prisma triangular (PARVEZ, 2019; ZHANG *et al.*, 2015), como mostrado en la Figura 3.

Dependiendo de la coordinación en el material, presentan las fases 1T (trigonal), 2H (hexagonal), 3R (romboédrica) donde el número representa la cantidad de X-M-X presentes en la celda unitaria como mostrado en la Figura 3. Dependiendo de las fases presentes en el material este puede presentar diferentes propiedades electrónicas, por ejemplo, la fase 1T-MoS₂ presenta carácter metálico mientras la 2H-MoS₂ presenta características semiconductoras (ACERCE; VOIRY; CHHOWALLA, 2015; EDA *et al.*, 2011; KE *et al.*, 2019), estos cambios de fase se pueden originar en el proceso de síntesis u obtención de los materiales, o bajo la acción de algún proceso físico o químico (ACERCE; VOIRY; CHHOWALLA, 2015; EDA *et al.*, 2011).

Figura 3 – Representación estructural de fases 1T, 2H y 3R y sus coordinaciones.



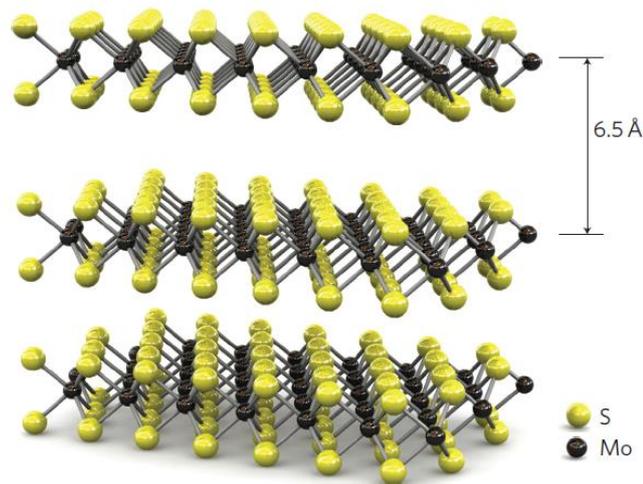
Fuente: Traducido de (KUC, 2015)

2.1.2.1. Calcogenuro de Molibdeno (MoS_2)

El MoS_2 y el WS_2 son los dos compuestos más estudiado dentro de la familia de los DMTs (HOH; BAO, 2020). Ambos compuestos presentan estructuras similares, por simplicidad vamos describir la estructura del MoS_2 . En este compuesto cada átomo de molibdeno (Mo) se encuentra enlazado a seis (6) átomos de azufre (S) dentro de un prisma trigonal, mientras que cada átomo de azufre (S) se encuentra enlazado a tres (3) de molibdeno (Mo) como se muestra en la Figura 4, en esta figura los átomos de azufre son representados en color amarillo y los de molibdeno en negro, una monocapa de MoS_2 será entonces el triplano formado por S-Mo-S, cuando el

material se encuentra en su forma *bulk* estarán presentes estas monocapas pero unidas por fuerzas de Van der Waals (CHOI *et al.*, 2017; HOH; BAO, 2020; TONNDORF *et al.*, 2013).

Figura 4 – Estructura del MoS₂.



Fuente: (RADISAVLJEVIC *et al.*, 2011)

El MoS₂ cuando se encuentra en su forma *bulk* presenta un *band-gap* indirecto de aproximadamente 1,29 eV, pero cuando se encuentra en su forma bidimensional presenta un *band-gap* directo de 1,8 eV aproximadamente (CHOI *et al.*, 2017; MAK *et al.*, 2010; SPLENDIANI *et al.*, 2010). Esta característica de presentar *band-gap* directo hace que sea un material promisor en aplicaciones de optoelectrónica y células solares (HOH; BAO, 2020). Estudios revelan movilidades de carga superiores a los $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, valor que es similar al presentado por los nanotubos de carbono y filmes finos de silicio, posibilitando así su utilización en transistores de efecto de campo (FET) (RADISAVLJEVIC *et al.*, 2011).

La utilización de MoS₂ en su forma bidimensional para aplicaciones prácticas a gran escala presenta grandes desafíos, controlar el tamaño, estequiometría, pureza, número de capas, y fases cristalográficas presentes es en la actualidad bastante complicado, también es bastante complicado lograr la estabilidad ambiental frente al agua (H₂O) y al dióxígeno (O₂) (WANG *et al.*, 2018).

2.1.2.2. Calcogenuro de Tungsteno (WS_2)

Por otra el WS_2 , al igual que el MoS_2 presenta diferencias en los valores de *band-gap* dependiendo de si se encuentra en su forma *bulk* (1,35 eV) (KAM; PARKINSON, 1982), o en monocapa (2,1 eV) (KUC; ZIBOUCHE; HEINE, 2011), al igual que en el MoS_2 el *band-gap* en la forma de *bulk* es indirecto y cuando es reducido a una sola capa el *band-gap* es directo (DING *et al.*, 2021).

En estudios sobre movilidades de carga para este material se obtuvieron valores cercanos a $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, y se demostró que estos valores presentan una gran dependencia de la temperatura (WANG *et al.*, 2021).

2.2. Métodos de exfoliación y síntesis de materiales bidimensionales

Los materiales nanométricos pueden ser obtenidos mediante la utilización de dos estrategias principales, siendo estas conocidas como de “abajo hacia arriba” (del inglés *bottom-up*) y de “arriba hacia abajo” (del inglés *top-down*). (BAIG; KAMMAKAKAM; FALATH, 2021; IQBAL; PREECE; MENDES, 2012), para el caso particular de las estructuras bidimensionales de este trabajo, estos acercamientos pueden ser utilizados. En el caso específico del acercamiento *top-down*, puede ser utilizado ya que los materiales de partida en su forma *bulk* presentan estructuras gráficas, es decir, similares a la estructura del grafito, donde se tiene una estructura formada por capas que están unidas mediante fuerzas de Van der Waals. (TAN; ZHANG, 2015; WANG; LI; LI, 2016).

2.2.1. Exfoliación

La exfoliación es un término muy utilizado en la geología para describir el desprendimiento de láminas de roca de milímetros o centímetros de espesor de su superficie debido a la influencia de procesos físicos y químicos que ocurren en la naturaleza (ENCYCLOPEDIA.COM, 2018). Cuando nos referimos al proceso de exfoliación de materiales laminados estamos frente al mismo principio donde el “desprendimiento” viene dado por la ruptura de los enlaces de Van der Waals que

mantienen unidas las capas de estos materiales (GAO *et al.*, 2018; NICOLOSI *et al.*, 2013).

2.2.1.1. En Fase Líquida

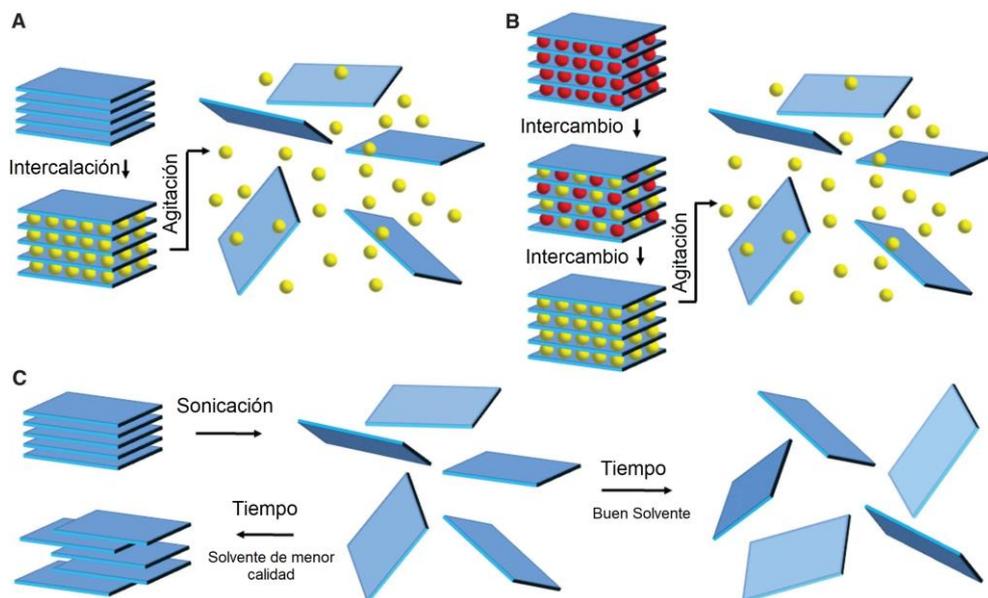
Los materiales 2D pueden ser obtenidos mediante exfoliación en fase líquida utilizando las ventajas del ultrasonido para obtener y extraer el material en capas individuales (IQBAL; PREECE; MENDES, 2012). En general, este proceso de exfoliación está compuesto por tres etapas, inicialmente el material es dispersado en el solvente a utilizar para el proceso, seguidamente con la utilización del ultrasonido ocurre el proceso de exfoliación y finalmente es necesaria una centrifugación para lograr la separación de las capas exfoliadas de las que no lo están (HERNANDEZ *et al.*, 2008; IQBAL; PREECE; MENDES, 2012; PARVEZ, 2019), el proceso de exfoliación se puede realizar en diversos medios como es presentado en la tabla 1 en la información suplementar de Coleman y colaboradores, (2011), de acuerdo con este trabajo, los solventes que son más promisorios para la exfoliación líquida de DMTs son el isopropanol (IPA, C_3H_8O) y la N-metil-2-pirrolidona (NMP, C_5H_9NO) (COLEMAN *et al.*, 2011b), ya que estos minimizan la energía necesaria para la realización del proceso de exfoliación obteniendo una maximización en la concentración de los materiales bidimensionales que se mantienen dispersos en los solventes (COLEMAN *et al.*, 2011b), otra de las características que hacen a estos solventes los mejores candidatos es su valor de tensión superficial cercano a los $40 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. (COLEMAN *et al.*, 2011a, 2011b; NICOLOSI *et al.*, 2013).

En la Figura 5 se resumen los principales mecanismos de la exfoliación líquida, en el ejemplo A se intercalan iones dentro de las capas en un ambiente líquido, haciendo que el cristal sufra de una hinchazón y debilitando la interacción-atracción entre sus capas, después con un proceso de agitación (térmico, ultrasonido o cizalla) se obtienen las capas exfoliadas en suspensión, en el caso B se realiza un intercambio de los iones que están entre las capas, al realizar este procedimiento y finalizando con agitación también se obtienen las suspensiones de las capas exfoliadas. Ya en el caso C, se realiza una exfoliación asistida con sonicación en un solvente, en este caso, si el solvente presenta ciertas propiedades es llamado de buen solvente porque la suspensión de las capas exfoliadas se mantienen estables con el paso del tiempo, ya

en el caso de los que no presentan estas características, se observa con el paso del tiempo una sedimentación de las capas exfoliadas y/o incluso el reagrupamiento de estas (NICOLOSI *et al.*, 2013).

Cabe destacar que el método de exfoliación asistido por sonicación se ha utilizado para la exfoliación y/o obtención de una gran cantidad de materiales laminados (PARVEZ, 2019).

Figura 5 – Principales Mecanismos de la Exfoliación Líquida.



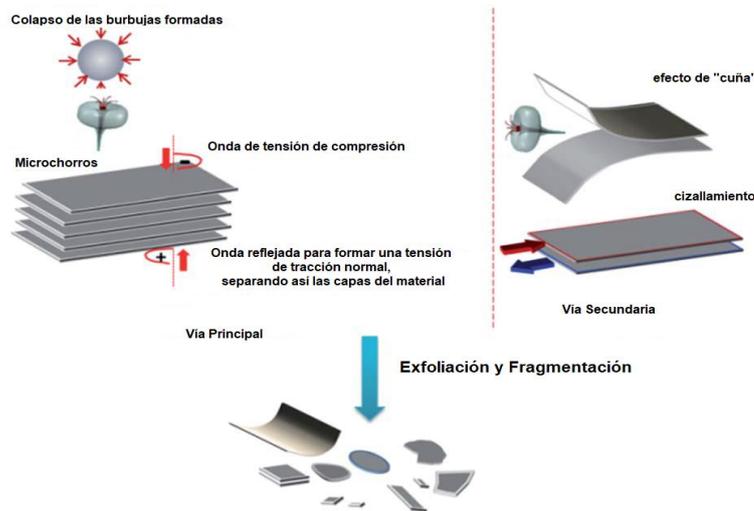
Fuente: Traducido de (NICOLOSI *et al.*, 2013)

Cuando es utilizada la sonicación, los mecanismos de exfoliación se originan a partir de la cavitación del solvente, como se ilustra en la Figura 6. Primeramente, las burbujas provocadas por la cavitación se distribuyen alrededor del material. Cuando estas burbujas colapsan, los micro-chorros y los golpes debido a las ondas, van a actuar sobre las superficies del material instantáneamente, teniendo como resultado de este proceso, ondas de tensión compresiva que se propagan por todo el cuerpo del material. (NICOLOSI *et al.*, 2013; YI; SHEN, 2015)

El colapso de las microburbujas causará una intensa tensión de tracción entre las capas, haciendo posible el proceso de exfoliación. Además, un proceso secundario también tiene lugar porque el esfuerzo de compresión lateral puede separar las capas adyacentes mediante un efecto de cizallamiento. Los micro-chorros pueden romper los enlaces de Van der Waals actuando como cuñas entre las capas. En resumen, es

la tensión de tracción la que efectivamente produce el proceso de exfoliación del material en escamas (*flakes*), resultando en una vía dominada por la fuerza normal (YI; SHEN, 2015).

Figura 6 – Mecanismos en la Exfoliación Líquida asistida por Sonicación.



Fuente: Traducido de (YI; SHEN, 2015)

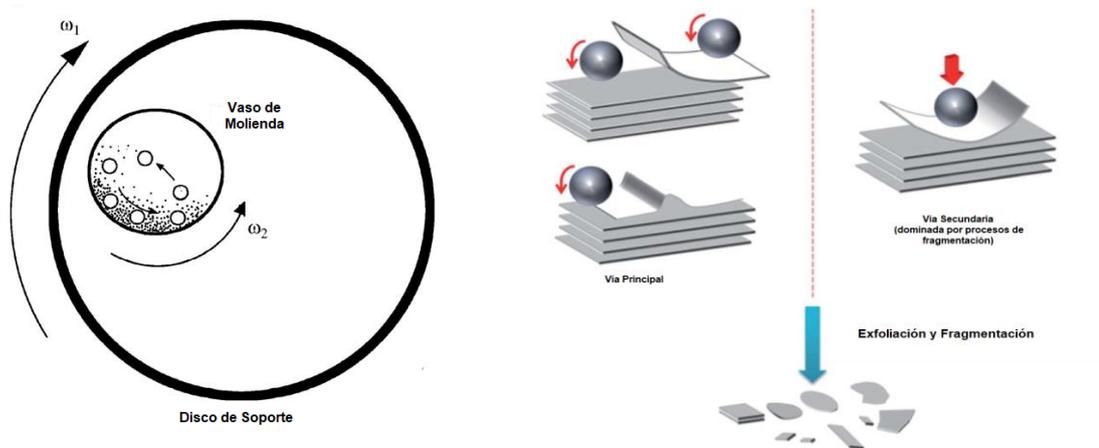
2.2.1.2. Molida Mecánica (Ball Milling)

El proceso de exfoliación mecánica (específicamente la *ball milling*) es una técnica de reducción de tamaño que utiliza esferas en una cámara cilíndrica giratoria para moler los materiales de partida hasta obtener un polvo fino, este proceso es complejo y está determinado por diferentes variables que direccionan la obtención de la fase y/o microestructura deseada (SURYANARAYANA, 2001). El tipo de molino, velocidad, tiempo, características del recipiente, relación esfera-material, porcentaje de llenado, temperatura y agentes exfoliantes son los principales parámetros que tienen mayor influencia en el producto final obtenido (SURYANARAYANA, 2001).

El molino de bolas planetario es de los más utilizados en la obtención de materiales bidimensionales por el hecho de que no se precisa de grandes cantidades iniciales, su nombre es debido al movimiento planetario del vial cuando se realiza el proceso. El vial está dispuesto en un disco giratorio que presenta un soporte. La fuerza centrífuga producida actúa sobre el material a moler y las bolas de molienda. Dado

que el vial y el disco de apoyo giran en direcciones opuestas, las fuerzas centrífugas actúan alternativamente en direcciones iguales y opuestas. Esto hace que las bolas de molienda se muevan por la pared interior del vial teniendo un efecto de fricción, y choques entre ellas dando lugar a la ruptura y fragmentación del material como mostrado en la Figura 7 (CHEN *et al.*, 2006; SURYANARAYANA, 2001; YI; SHEN, 2015).

Figura 7 – Mecanismo del proceso de *ball milling*.



Fuente: Traducido de (CHEN *et al.*, 2006; YI; SHEN, 2015)

Aquí están presentes 2 procesos que hacen posible el proceso de exfoliación y ruptura, primero un proceso que utiliza la fuerza de cizalla responsable de la ruptura de los enlaces de Van der Waals presentes en el material y dando lugar al proceso de exfoliación, y el otro proceso dominado por las fuerzas de impacto vertical o colisiones que llevan principalmente a la fragmentación de las capas exfoliadas (YI; SHEN, 2015).

El proceso de exfoliación puede realizarse en medio líquido o seco, cuando se realiza en medio líquido es preferible la utilización de solventes que presenten tensiones superficiales capaces de superar las fuerzas de Van der Waals de los materiales (YI; SHEN, 2015). En este sentido, diferentes solventes se han utilizado como la N,N-dimetilformamida, el NMP, la tetrametilurea, acetona, etanol, entre otros (ZHAO *et al.*, 2010a, 2010b).

Para la obtención de material con mayor tamaño lateral de las escamas (*flakes*) y que además presenten una buena calidad (hasta 4 capas) se utilizan tiempos de molienda elevada con velocidades de rotación no tan altas para evitar que los procesos

de fragmentación sean los dominantes, es decir, se busca que la fuerza predominante sea la de cizalla (YI; SHEN, 2015; ZHAO *et al.*, 2010a).

Cuando el proceso de exfoliación mecánica se realiza en medio seco, además del material y de las bolas dentro del vial del molino, se adiciona un agente exfoliante sólido, generalmente este compuesto es una sal inorgánica inerte y soluble en H₂O, las más utilizadas son el cloruro y el sulfato de sodio (NaCl, Na₂SO₄) (BAIG; KAMMAKAKAM; FALATH, 2021; YI; SHEN, 2015).

2.2.1.3. Otros métodos de exfoliación

La metodología de la exfoliación micromecánica fue la empleada por los científicos rusos Konstantin Novoselov y Andre Geim, para la obtención de monocamadas de grafeno a partir de grafito pirolítico altamente ordenado (NOVOSELOV *et al.*, 2004), el gran suceso de la utilización de esta técnica fue motivo de que estos científicos fueran galardonados con el premio nobel de física en el año 2010 (NOBEL PRIZE OUTREACH AB, 2021a). Esta técnica de exfoliación tiene su fundamento en la utilización de cinta adhesiva (*scotch tape*) de forma repetida; en este procedimiento mediante la aplicación de fuerzas en la dirección normal de las capas y realizando este procedimiento de manera continua y repetida se pueden llegar a obtener monocamadas del material de partida (WANG; LI; LI, 2016; YI; SHEN, 2015).

La exfoliación electroquímica tiene su fundamento en la intercalación de iones entre las capas de los materiales bajo la acción de una corriente o tensión eléctrica (FANG *et al.*, 2019). En este proceso los iones se intercalan dentro de las capas llevando a una debilitación en los enlaces de Van der Waals y a un incremento y expansión de la estructura del material, llevando a que puedan ser separadas las capas y así obtener materiales bidimensionales (FANG *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2019). Dependiendo del signo de la diferencia de potencial aplicada en el sistema, la exfoliación electroquímica puede ser clasificada en anódica o catódica (FANG *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2020, 2019). La interacción entre los electrones, iones, electrolitos y electrodos influyen fuertemente en la eficiencia y propiedades de los materiales exfoliados (LOW *et al.*, 2013).

La intercalación de iones de litio (Li⁺) en la exfoliación catódica, puede causar o inducir a transiciones de fase en el material que pueden llevar a ser inútiles para

aplicaciones en dispositivos electrónicos, generalmente las escamas (*flakes*) obtenidas de 2H-MoS₂ por el proceso de intercalación de iones Li⁺, están mezcladas con la fase metálica 1T, como resultado, el material obtenido presenta baja movilidad de carga y una pobre eficiencia eléctrica (FANG *et al.*, 2019).

2.2.2. Síntesis

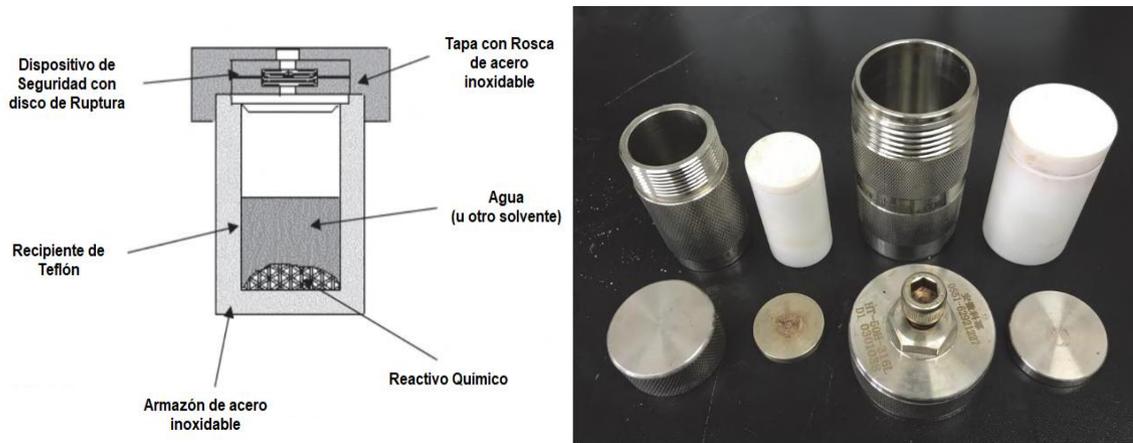
La síntesis química es el proceso mediante el cual se realizan una o varias reacciones químicas con el objetivo de transformar un reactivo y/o material de partida en uno o múltiples productos. La síntesis química está a la vanguardia de gran parte de la investigación científica, ya que es el punto de partida para el descubrimiento de compuestos con nuevas propiedades (SPRINGER NATURE LIMITED, 2021).

2.2.2.1. Hidro/Solvo termal

Los métodos hidro/solvotermales son técnicas de síntesis utilizadas donde ocurre la reacción para la obtención de los materiales en solución bajo condiciones específicas de temperatura y presión, generalmente estos procesos ocurren dentro de autoclaves y la mayoría de las veces se realizan a temperaturas menores que la temperatura de ebullición del solvente (DEMAZEAU, 2008; WALTON, 2002).

En la Figura 8 se presenta el esquema y una imagen con los componentes que conforman la autoclave donde se realiza la síntesis solvotermal, el uso de estas autoclaves es necesaria debido a la presión que experimentan los reactivos dentro de la cámara cuando ocurren las reacciones, y estos se colocan dentro de un vial inerte de teflón para la protección del recipiente de acero inoxidable de la interacción con los reactivos ya que estos pueden ser corrosivos (WALTON, 2002).

Figura 8 – Autoclave de acero inoxidable y teflón



Fuente: Adaptado y traducido de (LI; WANG, 2019)

La síntesis de los DMTs es generalmente realizada en este tipo de autoclaves debido principalmente a que a elevadas temperaturas y en atmósferas con presencia de O_2 , es entrópicamente mucho más favorable la formación de los óxidos antes de los calcogenuros. Además en este tipo de reacciones se obtienen materiales que presentan un bajo nivel de impurezas de óxidos dependiendo del solvente utilizado para la realización de la síntesis (WALTON, 2002).

En este caso la velocidad de crecimiento de los materiales va a estar influenciada por varios parámetros involucrados en el proceso, los primarios y más importantes son la temperatura del sustrato, la presión a la cual ocurre el proceso y la composición química en la fase gaseosa (JONES; HITCHMAN, 2009).

2.2.2.2. Otros métodos

Existen otros métodos de síntesis de este tipo de materiales (LI *et al.*, 2021; WANG; LI; LI, 2016), dentro de ellos podemos mencionar:

- Deposición Química en Fase de Vapor (*CVD*)
- Asistidos por ligandos y/o moléculas gaseosas.
- Asistidos por plantillas (*templates*)
- Método de confinación espacial

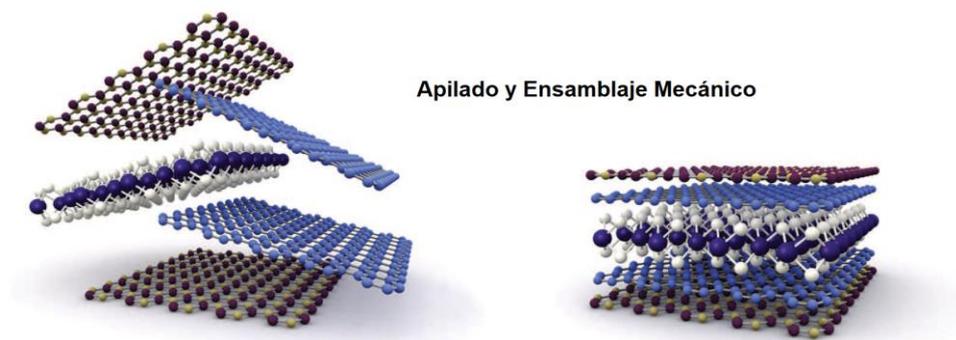
- Crecimiento de semillas

2.3. Nanocompuestos y heteroestructuras DMTs/Grafeno

Una estrategia para el aprovechamiento de las características de los materiales bidimensionales tiene su fundamento principal en la obtención de heteroestructuras híbridas (GEIM; GRIGORIEVA, 2013). Así de esta forma se pueden aprovechar las características particulares de los materiales que van a formar la heteroestructura (GEIM; GRIGORIEVA, 2013).

En este sentido, comienzan a incrementarse las oportunidades cuando se combinan varios materiales en su forma bidimensional apilados verticalmente unidos por fuerzas de Van der Waals, este acercamiento permite un número mucho mayor de combinaciones que cualquier otro método tradicional de síntesis (NOVOSELOV *et al.*, 2016). Uno de los acercamientos para la obtención de este tipo de heteroestructuras es mostrado en la Figura 9, donde se hace referencia al método de apilado y ensamblaje mecánico de las diferentes estructuras 2D.

Figura 9 – Heteroestructuras de Van der Waals



Fuente: Adaptado y traducido de (NOVOSELOV *et al.*, 2016)

2.4. Ventajas y desventajas de los métodos de obtención de materiales bidimensionales

Existen diferentes métodos de exfoliación además de los descritos anteriormente, la utilización de cada uno de ellos dependerá en su medida principalmente de las condiciones, equipamientos, tiempo y recursos disponibles.

La exfoliación líquida es uno de los métodos más utilizados debido principalmente a los bajos costos, grandes rendimientos que se pueden obtener y la posibilidad de escalamiento (HUO *et al.*, 2015; TAO *et al.*, 2019). Otra situación importante es la facilidad de obtener dispersiones de materiales bidimensionales en una gran variedad de solventes (BOURLINOS *et al.*, 2009; COLEMAN *et al.*, 2011a, 2011b; NICOLOSI *et al.*, 2013), situación que puede ser una limitante para aplicaciones posteriores si los solventes utilizados presentan dificultades en su remoción/volatilización (BOURLINOS *et al.*, 2009).

Un fenómeno interesante que se observa es la tendencia a la obtención de escamas (*flakes*) simétricas (relación de aspecto largo/ancho) independientemente del tiempo empleado en el proceso de exfoliación (KHAN *et al.*, 2010),

Referente al proceso de *ball milling* este se destaca por el hecho de la posibilidad de escalabilidad y el bajo costo (SURYANARAYANA, 2001). Dentro de las ventajas de este método podemos mencionar: posibilidad de utilizar agentes exfoliantes líquidos o secos, control de las condiciones para la realización del proceso, confiabilidad, bajo costo y fácil mantenimiento (STOLLE; RANU, 2014). Dentro de las desventajas de la utilización de este método podemos citar que es casi imposible el control del tamaño y la cantidad de capas en el material exfoliado, así como que también las fuerzas mecánicas envueltas en el proceso pueden inducir defectos en el material final (LE *et al.*, 2020).

Con respecto a la micromecánica es importante destacar que este método puede ser utilizado para la obtención de materiales bidimensionales a un bajo costo, de superficies limpias, cristalinos, y de tamaños laterales relativamente grandes, pero con el inconveniente de que es extremadamente laborioso, el rendimiento es bajo y se consume mucho tiempo, por tal razón, se ha visto limitado a investigaciones a nivel de laboratorio por la baja probabilidad de poder escalarlo a un nivel industrial (HUO *et al.*, 2015; TAO *et al.*, 2019; WANG; LI; LI, 2016; YI; SHEN, 2015).

En el caso de la deposición química en fase de vapor el principal reto está en el control preciso y exacto de las condiciones experimentales donde existen diferentes factores determinantes durante el transcurso de todo el experimento. Esta es una de las razones que hacen de este método demasiado complicado y costoso para una producción a gran escala de estos materiales (HUO *et al.*, 2015).

2.5. Técnicas de Caracterización de materiales bidimensionales.

La caracterización de materiales reúne una serie de procedimientos mediante los cuales son estudiadas las propiedades morfológicas y funcionales de los mismos. El objetivo principal es obtener información indispensable (propiedades físicas, químicas y mecánicas) sobre los compuestos para estudiar sus posibles aplicaciones futuras.

2.5.1. Difracción de Rayos X

En el año 1912 con el descubrimiento del fenómeno de difracción de Rayos-X en cristales nació un nuevo método para la investigación de las estructuras de los materiales, este método puede de una forma indirecta revelar detalles de las estructuras internas en el orden de los Angstroms (1 Angstroms [Å]= 10^{-10} m) (CULLITY; STOCK, 2013).

Los Rayos-X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero con longitudes de onda mucho menores, estos ocupan la región del espectro electromagnético entre los rayos gamma y la radiación ultravioleta. En el caso específico de los Rayos-X que se utilizan para la difracción las longitudes de onda de los Rayos-X utilizados se encuentran entre 0,5 y 2,5 Å (CULLITY; STOCK, 2013).

La ecuación (1) conocida como ecuación de Bragg, utilizada por Sir William Henry Bragg y William Lawrence Bragg, para el análisis de estructuras cristalinas utilizando Rayos-X situación por la que fueron laureados con el Premio Nobel en Física en el año 1915 (NOBEL PRIZE OUTREACH AB, 2021b), desde esa fecha hasta la actualidad la cristalografía ha sido y continua siendo una de las ciencias

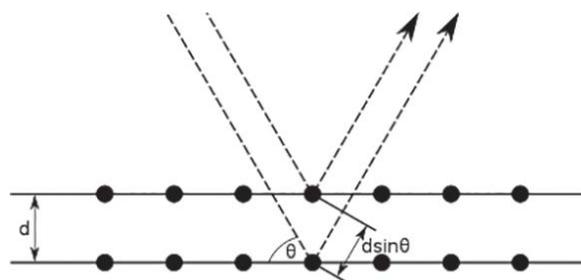
multidisciplinaria que agrupa varias áreas de investigación y que directa o indirectamente es el área que agrupa el mayor número de laureados con el premio Nobel a través de la historia (en el año 2017 el acumulado era de 29 premios Nobel a 48 investigadores) (KEMP; ALCOCK, 2017).

$$\text{Ecuación de Bragg} \quad 2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda \quad (1)$$

Donde d_{hkl} se refiere a la distancia interplanar que tiene su dependencia de los parámetros de celda y de los índices de Miller, θ_B representa el ángulo de Bragg, n es un número entero que representa el orden de reflexión, y λ la longitud de onda del Rayo-X.

En la Figura 10 se observa cual es el principio matemático para la aplicación de la ecuación de Bragg. Aquí un determinado grupo de planos cristalográficos con distancias interplanares d_{hkl} es irradiado por Rayos-X de onda plana que inciden en estos planos con un ángulo θ , estos son dispersados por 2 átomos de diferentes planos, el rayo que incidió en el plano inferior atraviesa una longitud adicional de $2d_{hkl} \sin \theta$, entonces para tener una interferencia constructiva se precisa que este valor de longitud $2d_{hkl} \sin \theta$ sea un múltiplo entero de la longitud de onda del Rayo-X incidente (BIRKHOLZ, 2006; CULLITY; STOCK, 2013; KEMP; ALCOCK, 2017).

Figura 10 – Visualización de la Ecuación de Bragg



Fuente: (KEMP; ALCOCK, 2017).

Los primeros pasos para el análisis de los difractogramas que se obtienen es la extracción de las reflexiones individuales de Bragg, para la identificación de materiales desconocidos se requiere entonces conocer la posición y la altura de los picos de difracción, estos parámetros generalmente se pueden obtener de una manera rutinaria y con suficiente precisión utilizando los programas que son

proporcionados por los fabricantes de los equipamientos, aunque muchas veces las aplicaciones que se le dan a la técnica requieren de una comprensión mayor de los perfiles de los picos de difracción individuales (LANGFORD; LOUËR, 1996).

2.5.2. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica es un equipamiento de los representantes más exitosos de los microscopios basados en sondas de barrido o *scanning probe microscopes* (RUGAR; HANSMA, 1990). El principio de funcionamiento de este microscopio se basa en el barrido mecánico de la superficie deseada con la utilización de una sonda nanométrica, que no es más que una varilla flexible de masa muy pequeña (*cantilever*), las deflexiones que ocurren durante el barrido son producto de la interacción de las fuerzas atómicas entre la superficie del material depositado y la puntera de la sonda (BINNIG; QUATE; GERBER, 1986).

Una de las grandes ventajas de esta técnica de microscopía, reside en que se pueden obtener imágenes sin tratamiento previo de las muestras, y en atmosfera ambiente, situación que disminuye el tiempo total de obtención de las imágenes comparado con las técnicas de microscopía electrónica (EATON; WEST, 2010).

2.5.3. Espectroscopia de absorción UV-VIS

La técnica de espectroscopia de absorción UV-Vis tiene su base física-matemática de la medición de la absorción de luz en la ley de Bouguer-Lambert-Beer que se presenta en la ecuación (2) (MAYERHÖFER; PAHLOW; POPP, 2020; PERKAMPUS, 1992).

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\tilde{\nu}} \equiv A_{\tilde{\nu}} = \varepsilon_{\tilde{\nu}} \cdot c \cdot d \quad (2)$$

Donde $A_{\tilde{\nu}}$ es la absorbancia, I_0 es la intensidad de la luz monocromática que entra en la muestra, I es la intensidad de la luz que sale de la muestra, $\varepsilon_{\tilde{\nu}}$ es el coeficiente de absorción molar de la muestra (su valor es característico de cada sustancia y tiene dependencia del número de onda $\tilde{\nu}$ o de la longitud de onda λ), c es la concentración de la muestra y d es el paso óptico. Es importante destacar que esta

ley tiene sus limitaciones y generalmente solo es aplicable para soluciones diluidas ya que cuando se presentan concentraciones mayores a $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ se pierde la precisión fotométrica de la medición (MAYERHÖFER; PAHLOW; POPP, 2020; PERKAMPUS, 1992; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017), influenciado principalmente por las interacciones soluto-solvente y soluto-soluto que afectan el medio del analito y de esa forma su capacidad de absorber, así, dado que la medida de las interacciones son dependientes de la concentración del analito, aparecen desviaciones no lineales entre la absorbancia y la concentración (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

2.5.4. Microscopia electrónica de barradura (MEB)

El principio básico de esta técnica se basa principalmente en los experimentos de Von M. Knoll (KNOLL, 1935) y en las ideas de microscopios de transmisión de sonda de barrido (*scanning probe transmission microscope*) de von Ardenne (VON ARDENNE, 1940). Resumidamente, el haz de electrones va escaneando línea a línea la superficie de la muestra en una cámara de vacío del microscopio, las señales que se forman, es decir, las imágenes, son generadas mediante las interacciones entre el haz de electrones y la muestra, estas señales son detectadas y amplificadas electrónicamente por el equipamiento del microscopio (MICHLER, 2008).

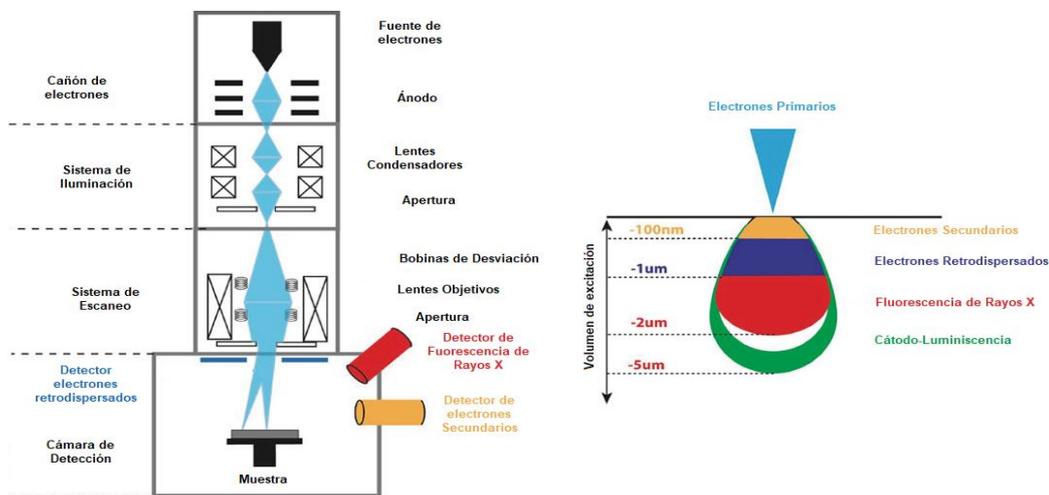
Esta imagen en sus inicios era observada en un monitor de tubos catódicos como variaciones de brillo, actualmente las técnicas de computación digital reemplazaron los tradicionales monitores. Generalmente como el área de la imagen que es escaneada no varía, la magnificación en la imagen va a estar determinada por la dimensión del área de la muestra que es escaneada y su resolución va a ser determinada tanto por el diámetro del haz de electrones que se enfoca, como también por la interacción de los electrones primarios con la muestra analizada (MICHLER, 2008).

En la Figura 11 se representa un esquema de un microscopio de barradura convencional. Como se puede observar es un equipamiento bien complejo y consta de un gran número de partes y piezas. Primeramente, los electrones primarios son generados por una fuente de iones (termo-iónica o de emisión de campo) y pasa por el anodo alcanzando aceleraciones de 30 kV o mayores, cuando estos electrones

entran en el sistema de iluminación del microscopio varios lentes son utilizados para el control de las características del haz (corriente y diámetro principalmente) (JIANG; HIGUCHI; JINNAI, 2019).

Los equipamientos actuales consiguen un tamaño de punto (*spot size*) de entre 5 y 10 nm, que crea una corriente de sonda de los electrones de entre 10^{-12} y 10^{-10} A, corriente que es suficiente para la formación de una imagen con señal ruido razonable (REICHEL, 2007). Después los lentes objetivos son usados para que estos converjan y sean enfocados en la superficie de la muestra a analizar.

Figura 11 – Representación esquemática del microscopio de barradura y reacciones de dispersión de electrones



Fuente: Adaptado y traducido de (JIANG; HIGUCHI; JINNAI, 2019).

Las señales eléctricas que se generan son el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra, esa interacción puede ser inelástica, donde los electrones son dispersados en ángulos grandes y casi no presentan pérdida de energía, típicamente esta interacción es la responsable de la emisión de los electrones secundarios y también es la que da lugar a la emisión de fluorescencia de rayos x característicos de los elementos químicos que componen la muestra analizada (GOLDSTEIN *et al.*, 2018; JIANG; HIGUCHI; JINNAI, 2019).

Los electrones que son retro-dispersados son electrones que atraviesan por procesos de Rutherford, perdiendo gran parte de su energía al abandonar la muestra y por tanto se considera que la interacción es elástica (JIANG; HIGUCHI; JINNAI, 2019). El volumen y tamaño donde va a ocurrir la excitación dependerá entonces del

potencial de aceleración y del número atómico de los compuestos que conforman la muestra analizada, en este sentido será mayor cuanto mayor sea el potencial de aceleración, pero a su vez disminuye con el aumento del número atómico de las especies presentes. (GOLDSTEIN *et al.*, 2018; JIANG; HIGUCHI; JINNAI, 2019).

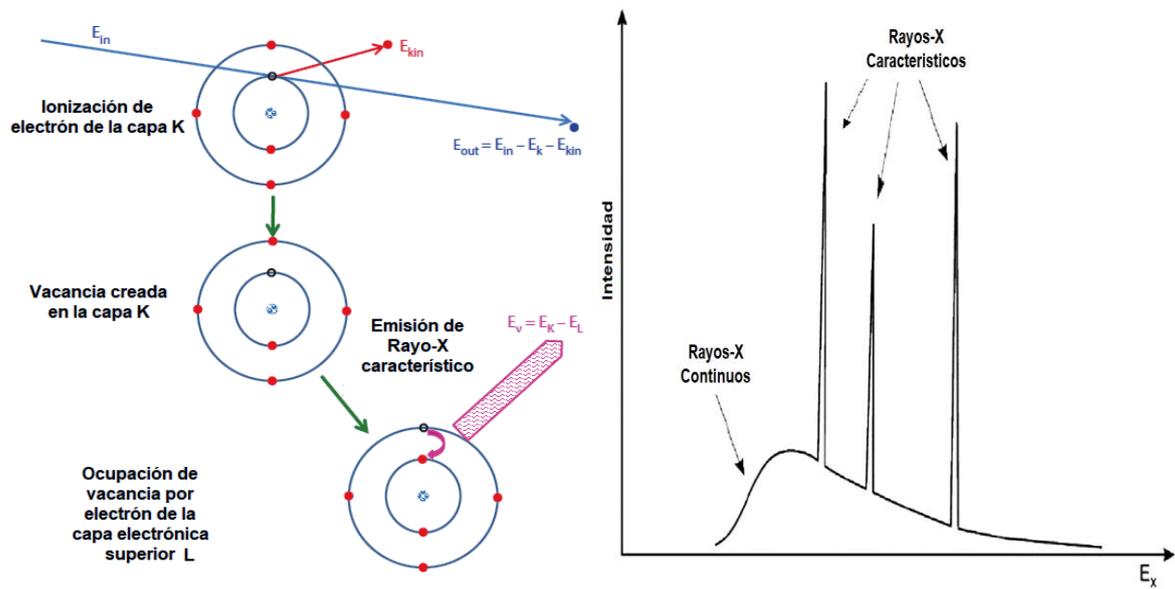
2.5.5. Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDX)

El principio de esta técnica está basado en la detección de los Rayos-X característicos emitidos durante el reajuste de los electrones atómicos, posterior a la creación de vacancias en los niveles de energías electrónicas cuando la muestra deseada es irradiada con una fuente externa de electrones (FRANKEL; AITKEN, 1970); esta emisión ocurre sin la alteración de la composición o las características de la muestra, por tal razón, la detección de estos Rayos-X ofrecen una herramienta de gran valor para la identificación de los elementos químicos que la componen (FRANKEL; AITKEN, 1970).

Esta técnica tiene la capacidad de detectar concentraciones de los elementos químicos en hasta un 0,1 %, cuando estos tienen un número atómico mayor al del boro (ABD MUTALIB *et al.*, 2017). Debido principalmente al principio de que ningún elemento químico tiene el mismo espectro de emisión de Rayos-X, pueden ser identificados y diferenciados para conocer las concentraciones de los mismos en la muestra (GOLDSTEIN *et al.*, 2018).

En la Figura 12 se muestra esquemáticamente como es el espectro de Rayos-X que se obtiene cuando es irradiada la muestra y el proceso de formación de estos Rayos-X. Primeramente, cuando el flujo de electrones interactúa con la muestra, excita los electrones del átomo haciendo que uno de los electrones de la capa interna sea expulsado, creando una vacante. Seguidamente, un electrón de la capa exterior (con mayor energía) salta a ocupar la vacante que se creó, dando así origen a la emisión de los Rayos-X característicos. El espectro generado es constituido por una parte de Rayos-X continuos (generados por la desaceleración del electrón) y los Rayos-X característicos (generados a partir de la ocupación de la vacante por electrones de la capa superior del núcleo) (ABD MUTALIB *et al.*, 2017; REICHEL, 2007)..

Figura 12 – Representación esquemática del espectro de Rayos-X emitidos



Fuente: Adaptado y traducido de (GOLDSTEIN *et al.*, 2018; REICHEL, 2007).

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo de investigación es la obtención y caracterización de nanocompuestos bidimensionales (2D/2D) sintetizadas a partir de materiales de la familia de los DMTs y el grafeno.

Para alcanzar este objetivo nos propusimos los siguientes objetivos específicos:

- Optimización de parámetros en el proceso de exfoliación mecánica por *ball milling* para mejorar la eficiencia del proceso de obtención de los materiales en su forma bidimensional específicamente la velocidad de rotación y el medio de exfoliación.
- Obtención de nanocompuestos DMTs/Grafeno.
- Caracterización de nanocompuestos DMTs/Grafeno.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Los nanocompuestos bidimensionales sintetizadas y analizadas en este trabajo fueron combinaciones de MoS₂, WS₂ y grafeno en diversas proporciones.

Los reactivos utilizados fueron IPA (**NEON**, 99,8 %), Acetona (C₃H₆O, **SYNTH**, 99,5 %), H₂O desionizada y NMP, (**SIGMA-ALDRICH**, 99,5 %), los solventes fueron escogidos de acuerdo con estudios publicados en la literatura (BOURLINOS *et al.*, 2009; COLEMAN *et al.*, 2011a, 2011b; NICOLOSI *et al.*, 2013), el precio y la disponibilidad de los mismos en el laboratorio.

El MoS₂, WS₂ y el grafito utilizado son de la marca **SIGMA-ALDRICH** con concentraciones de 99 %

El procedimiento para la síntesis de los nanocompuestos se realizó siguiendo protocolos anteriores de nuestro grupo de trabajo (DAMINELLI, 2019), en resumen, se utiliza la combinación de métodos eficientes, baratos y con posibilidades de ser escalados a niveles fuera del ámbito laboratorial. A continuación, se detallan los procesos realizados.

4.1. Diseño experimental para optimización de parámetros de *ball milling*

Dando continuidad a trabajos anteriores del grupo (DAMINELLI, 2019), y conociendo que el proceso de exfoliación mecánica es un paso determinante en la calidad y características finales de las suspensiones del material como paso inicial para después realizar la exfoliación líquida asistida por sonicación, se decidió realizar un estudio para optimizar los parámetros para el equipamiento de *ball milling* para obtener mejores rendimientos traducidos en concentraciones mayores, de las dispersiones finales de los materiales en su forma bidimensional.

En la Tabla 1 se relacionan los parámetros que fueron comparados en el estudio. Primeramente, estudiamos la influencia de la velocidad de rotación y después comparamos la influencia del medio de exfoliación utilizado para la realización del experimento.

Tabla 1 – Parámetros estudiados en la optimización de *ball milling*

Parámetro	Valores
Velocidad de Rotación (RPM)	150, 300, 450
Medio de Exfoliación	Húmedo, Seco

Fuente: el autor

Referente al medio de exfoliación húmedo el proceso fue realizado utilizando IPA como agente exfoliante, ya para el medio seco se utilizó el NaCl.

Después de realizado el procedimiento de *ball milling*, los materiales fueron exfoliados en NMP utilizando baño ultrasónico (**ECO-SONICS**: frecuencia de 40 kHz, potencia efectiva de 135 W), por un tiempo total de 12 h, los resultados se analizaron mediante la utilización de la técnica de UV-Vis para la cuantificación de las *escamas (flakes)* exfoliadas; en este sentido se utiliza la ley de Bouguer-Lambert-Beer y utilizamos los valores de los coeficientes de extinción reportados por Rozana Bari y colaboradores (2015) en la información suplementaria. En este caso los valores utilizados fueron de $190 \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ para el MoS_2 en la longitud de onda de 674 nm; y de $500 \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ para el WS_2 en la longitud de onda de 630 nm. Estos valores de longitud de onda están relacionados con el pico excitónico (A) asociado con la transición directa del *band-gap* de estos materiales cuando se encuentran en su forma bidimensional (SPLENDIANI *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2013).

4.1.1. Exfoliación Mecánica (*ball milling*)

En la etapa inicial del método de exfoliación en medio seco, 0,5 g del material (MoS_2 , WS_2 , Grafito) en su forma *bulk* (en polvo) fueron mezcladas con 5 g de NaCl como agente exfoliante para posteriormente ser sometidos al proceso de molienda utilizando un molino planetario de bolas. El proceso de mezcla se realiza en un mortero de ágata, buscando la homogenización de los materiales (muestra + NaCl), paso seguido se transfiere la mezcla al recipiente del molino de bolas recubierto en su interior con ágata siguiendo una proporción de masa entre las bolas y la masa de la mezcla de 7/1, el número total de las bolas utilizadas fue de 25. El molino planetario de bolas utilizado es el que se muestra en la Figura 13, para conseguir una mayor

homogeneidad en el proceso de molienda el sentido de rotación del molino fue invertido cada 30 min.

Figura 13 – Molino Planetario de Bolas RETSCH PM100.



Fuente: (RETSCH GMBH, 2021).

Para estudiar los parámetros de la molienda mecánica en medio húmedo utilizamos IPA como agente exfoliante, para la realización de este paso se utilizaron 0,5 g de los calcogenuros y se colocaron en el recipiente del molino planetario de bolas, seguidamente se adicionaron 50 mL de IPA, también para este procedimiento se configuró el molino para invertir el sentido de rotación a cada 30 min.

4.2. Remoción de los agentes exfoliantes y secado

Después del proceso de molienda mecánica es necesaria la remoción de los agentes exfoliantes, para la realización de este proceso se utiliza H₂O desionizada, en este sentido, primeramente se coloca la mezcla del material exfoliado en un Erlenmeyer con abundante H₂O desionizada, se colocan en agitación magnética por un periodo de 30 min, posteriormente, la dispersión es colocada entonces en tubos de centrifuga y es centrifugado por un tiempo de 1 h, después se retiran las 4/5 partes superiores del volumen y se repite el proceso nuevamente por unas 3 o 4 veces, para el caso de la molienda en medio seco se comprueba la no existencia de iones cloruro (Cl⁻) mediante la adición en el volumen que se extrajo unas gotas de nitrato de plata

(AgNO₃) y observando que no se forma turbidez en el H₂O por la formación del cloruro de plata (AgCl) que es una sal poco soluble.

En el caso de la utilización de IPA como agente exfoliante en el proceso de *ball milling* se procede de manera similar, primeramente fue retirada del recipiente de molida y colocada en un *beaker* la dispersión de IPA con los materiales, se coloca en campana de extracción para evaporar el IPA, después se realiza el lavado con suficiente H₂O desionizada en un Erlenmeyer y se coloca en agitación magnética por un periodo de 30 min, seguidamente se trasvasa el contenido del Erlenmeyer a los tubos de centrifuga para realizar la centrifugación por un tiempo de 1 h. Este proceso se repite por 3 o 4 veces como realizado en el caso de la exfoliación en medio seco, después de realizados estos 3 o 4 lavados asumimos que todo el IPA fue retirado ya que la solubilidad del IPA en H₂O es total (RIDDICK; BUNGER; SAKANO, 1986).

Después de descartada la presencia de los iones Cl⁻ y de IPA se puede realizar entonces el proceso de secado de los materiales, el 1/5 restante del volumen que queda en los tubos de centrifuga junto con el material solido del fondo, son traspasados a un vaso de precipitado (*beaker*) y colocados en estufa a una temperatura de 80 °C por un periodo de 12 h.

Después del secado se retira el material del fondo del *beaker* raspándolo con espátula, y posteriormente se pesa el material para conocer el rendimiento del proceso.

4.3. Exfoliación líquida

4.3.1. Baño ultrasónico

Para la realización de este proceso se pesa la cantidad de material que represente una relación de 6/1 con el volumen de NMP, la muestra es colocada entonces en baño ultrasónico por un tiempo total de 12 h dividido en 3 ciclos de 4 h cada, al finalizar cada uno de los ciclos se realiza un proceso de centrifugación a 4000 RPM, y se retira el 1/3 superior del líquido, después para continuar con el proceso de ultrasonido se repone el 1/3 del volumen extraído con el NMP. El baño ultrasónico utilizado tiene una frecuencia de 40 kHz y una potencia efectiva de 135 W, es de la marca **ECO-SONICS**, en todo el proceso se garantiza que la temperatura del baño no

sea mayor que 30 °C.

4.3.2. Puntera ultrasónica

En este proceso las características de preparación de la muestra fueron iguales a las descritas en el epígrafe 4.3.1, solo fue utilizado otro equipamiento para la realización del proceso de exfoliación líquida asistida por ultrasonido, en este caso el equipamiento utilizado fue un sonicador ultrasónico de puntera de la marca **ECO-SONICS**, modelo QR 550, tiene una frecuencia de 20 kHz y una potencia ultrasónica de 550 W. Basados en las condiciones de trabajo descritas por el grupo de trabajo de Qiao, (2014) se configuró el equipamiento en un 55% de potencia (mantener una potencia efectiva ~300 W), y se colocó el pulsador en la posición 1 (pulsos de 8 segundos (s) activo y 4 s de pausa), la puntera queda sumergida 5 mm en la solución. El tiempo total del proceso fue de 4 h 30 min, realizando 3 ciclos de 90 min cada uno, al finalizar cada ciclo se centrifuga y se colectan los 1/3 superiores del volumen, para continuar el proceso se restablece el 1/3 del volumen con el NMP.

4.4. Síntesis solvotermal para obtención de nanocompuestos

En el presente trabajo, para la obtención de los nanocompuestos 2D/2D fueron utilizados los materiales previamente exfoliados (MoS₂, WS₂ y Grafeno) en sus dispersiones en NMP. Fueron realizadas las combinaciones descritas en la Tabla 2.

Después de mezclados los volúmenes de las soluciones de los compuestos, la solución se coloca en un *beaker* por 30 min para posteriormente estar 1 h en baño ultrasónico. Paso seguido se trasvasa el volumen hacia el vial de teflón para ser colocado dentro del reactor de acero inoxidable.

Tabla 2 – Combinaciones utilizadas en la síntesis

Identificación	MoS ₂	WS ₂	Grafeno
MoS ₂ -Grafeno (1:1)	10 mL	-	10 mL
MoS ₂ -Grafeno (1:2)	6,66 mL	-	13,33 mL
MoS ₂ -Grafeno (2:1)	13,33 mL	-	6,66 mL
WS ₂ -Grafeno (1:1)		10 mL	10 mL
WS ₂ -Grafeno (1:2)		6,66 mL	13,33 mL
WS ₂ -Grafeno (2:1)		13,33 mL	6,66 mL
MoS ₂ -WS ₂ -Grafeno (1:1:1)	6,66 mL	6,66 mL	6,66 mL

Fuente: el autor

El reactor fue colocado en un horno a una temperatura de 180 °C por 24 h. Después se retira el reactor del horno y cuando alcanza la temperatura ambiente, el volumen es colocado en tubos de centrifuga y centrifugada a 4000 RPM por 60 min, después de realizada la centrifugación se retira la mayor cantidad de solución posible.

Se adicionan a los tubos 10 mL de IPA y se agitan para la remoción del material solido del fondo de los tubos, la solución se transfiere a un *beaker* y se coloca en agitación por 30 min, posteriormente se traspasa el contenido a tubos de centrifuga y se centrifuga nuevamente a 4000 RPM por un tiempo de 60 min. Se pipetea casi toda la parte líquida nuevamente. El material solido que queda en el fondo de los tubos de centrifuga se filtra por una membrana Omnipore™ 0,1 µm PTFE (politetrafluoroetileno) de la marca **Merck Milipore Ltd.**, utilizando la bomba de vacío **2 Stage Vacuum Pump CE**, modelo VP 290D, las membranas fueron utilizadas entonces para realizar las caracterizaciones de los nanocompuestos obtenidos.

4.5. Caracterización

En este trabajo fueron utilizadas diversas técnicas para la caracterización de los materiales bidimensionales, tanto los obtenidos en el proceso de optimización de los parámetros de *ball milling* como los nanocompuestos obtenidos por síntesis solvotermal, estas son detalladas a continuación.

4.5.1. Difracción de Rayos X

Primeramente, fue estudiada la influencia del proceso de *ball milling* para la exfoliación, en la estructura cristalina de los materiales, fue realizado a los materiales antes de realizar el proceso de exfoliación líquida asistida por sonicación, para este estudio se utilizó el equipamiento disponible en el Laboratorio Interdisciplinar de Ciencias Físicas (LICF) de la UNILA, difractómetro de la marca **PANalytical EMPYREAN** como mostrado en la Figura 14, utilizando $K\alpha\text{Cu}$ ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), las condiciones de las mediciones fueron:

- Faja angular 5° a 90°
- Paso angular de $0,026^\circ$
- Tiempo de conteo por paso de 36,46 s.

Figura 14 – Difractómetro utilizado para medidas de Rayos X.



Fuente: el autor, 2021.

Para el caso de los nanocompuestos depositados en las membranas, después de realizado el proceso de exfoliación líquida y la síntesis solvotermal, las condiciones

de medición fueron:

- Faja angular 10° a 40°
- Paso angular de $0,013^\circ$
- Tiempo de conteo por paso de 1402,5 s.

Para este caso en particular se decidió aumentar el tiempo de conteo por paso para la obtención de espectros de difracción con una mayor resolución, porque la cantidad de material que permanece en las membranas después del proceso de filtrado no fue suficiente para obtener difractogramas de calidad cuando se utilizó el programa de adquisición del material exfoliado por *ball milling*. Para la identificación de las fases cristalinas presentes se realizó el análisis de los perfiles de difracción de rayos X utilizando el software X'Pert Highscore Plus 3.0e (3.0.5) con la utilización de la base de datos ICSD Database FIZ Karlsruhe 2013-1.

4.5.2. Microscopia de Fuerza Atómica

En la Figura 15 se muestra el microscopio de fuerza atómica compacto utilizado para realizar las mediciones de las dispersiones de los materiales bidimensionales. El microscopio es de la marca **PHYWE**.

Figura 15 – Microscopio de fuerza atómica compacto



Fuente: PHYWE SYSTEME GMBH & CO. KG, 2019.

Para la realización de esta caracterización inicialmente se realiza un intercambio de solvente de las dispersiones de los materiales de NMP hacia IPA

(debido al hecho que la temperatura de ebullición del NMP es de 200 °C), en un factor de 1/10; la mezcla de los solventes se coloca en agitador magnético por 30 min, y después es centrifugado a 4000 RPM por 60 min, de la parte superior del volumen se coloca 1 gota en el substrato de silicio/óxido de silicio (Si/SiO₂) previamente lavado a una temperatura de 60 °C por 5 min para conseguir la evaporación del IPA.

Para el lavado del substrato de Si/SiO₂ se realiza el siguiente procedimiento, se hace un lavado inicial del substrato con acetona (5 mL) y se coloca por 15 min en el baño ultrasónico, se remueve la acetona y se adicionan 5 mL de IPA, se colocan por más 15 min en baño ultrasónico, se retira el líquido del *beaker* y se secan los substratos bajo una corriente de dinitrógeno (N₂).

Para la realización de las mediciones el equipamiento fue operado en el modo de “golpeteo” (*tapping*) con la puntera o sonda (*cantilever*) **Tap190AI-G** de la empresa **BudgetSensors**, esta presenta voladizo largo y revestimiento reflectante de aluminio para ser utilizada en el modo de fuerza dinámica, el número de líneas por puntos durante la medición fue de 256 y el tiempo de 1,5 s por punto, los resultados y la adquisición de las imágenes de topografía de la superficie de las muestras exfoliadas fueron procesadas con el software *measure nano for AFM*, en su versión. 3.8.1.8, suministrado por el fabricante para el control del equipamiento.

4.5.3. Espectroscopia de absorción UV-VIS

El equipamiento utilizado para la realización de estas mediciones es de la **Thermo Scientific**, modelo Evolution 201, las condiciones fueron:

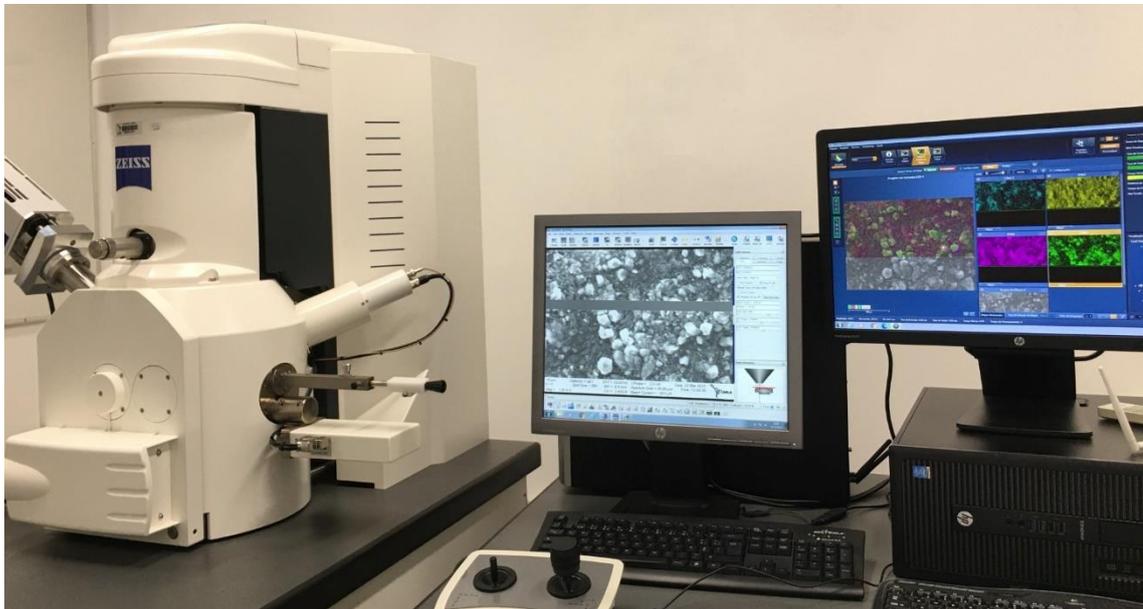
- Barredura de longitud de onda 300-800 nm
- Tiempo de integración 0,2 s
- Resolución espectral 1 nm
- Intervalo de datos 1,0 s

4.5.4. Microscopia electrónica de barradura

La morfología de los nanocompuestos sintetizados y de los materiales que

fueron exfoliados mecánicamente para el proceso de optimización, fue estudiada utilizando el microscopio electrónico Zeiss EVO MA10, disponible en el Laboratorio de Microscopía electrónica de la UNILA como se muestra en la Figura 16, para la realización de este análisis a los materiales a analizar se les realizaron 2 deposiciones de oro-paladio (Au-Pd) para obtener mejores imágenes con la homogenización de la conducción electrónica en la superficie a través de un proceso de metalización (*sputtering*), la aceleración de los electrones fue de 20 kV, y la distancia fue de 8,5 mm.

Figura 16 – Equipamiento utilizado para realizar las medidas de MEB e EDX.



Fuente: el autor, 2021.

4.5.5. Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDX)

Con el objetivo de obtener una información cualitativa de la composición química de los materiales sintetizados fue utilizado el equipamiento de la **Oxford Instrument INCAx-act** modelo **51ADD0048**, que está acoplado al microscopio electrónico Zeiss EVO MA10, la técnica se conoce como espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX). Para la realización del análisis las condiciones fueron, 8,5 mm de distancia, con una aceleración de los electrones de 20 kV.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Seguidamente se presentan los resultados obtenidos con la utilización de las técnicas de caracterización y el diseño experimental para la optimización de los parámetros de exfoliación mecánica, donde fue estudiada la influencia de la velocidad de rotación y del medio de exfoliación.

5.1. Caracterización de los materiales en el proceso de optimización de *ball milling*

Para conocer la influencia de las diferentes condiciones utilizadas en el proceso de exfoliación por *ball milling* de los materiales se realizaron varias técnicas de caracterización que se resumen a continuación.

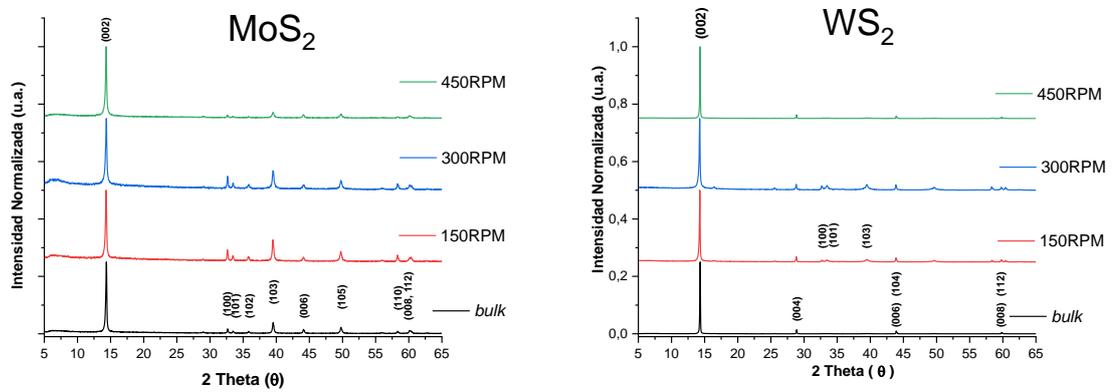
5.1.1. Efectos de la velocidad de rotación

Los índices de Miller de los picos de difracción del material en su forma *bulk* fueron obtenidos mediante la comparación de los datos experimentales con los patrones presentes en la base de datos ICSD Database FIZ Karlsruhe 2013-1, en este caso los patrones fueron ICSD #98-009-5570 para el MoS₂ (PETKOV *et al.*, 2002), el ICSD # 98-020-2366 para el WS₂ (SCHUTTE; DE BOER; JELLINEK, 1987). Todos los materiales presentan estructura cristalina de simetría hexagonal con grupo espacial de simetría P 6₃/mmc, siendo el grupo espacial de simetría el número 194.

En la Figura 17 se presentan los difractogramas de los materiales exfoliados, en ellas observamos que las condiciones en las que fue realizada la molida mecánica no afectan significativamente la cristalinidad del material.

Analizando los difractogramas obtenidos para los materiales exfoliados mecánicamente y haciendo un acercamiento en el rango angular donde se encuentra el pico con mayor intensidad en los difractogramas, se nota un pequeño ensanchamiento en el pico (002) resultado de una disminución del tamaño de los cristalitos y una posible formación de defectos en la microestructura. Los valores del ancho a media altura de los picos (FWHM) se presentan en las Tabla 3 y Tabla 4.

Figura 17 –Difractogramas de los materiales



Fuente: el autor

En los difractogramas se observa además un aumento en las intensidades de los picos identificados con respecto al (002), en la Tabla 3 se presentan los valores de relación de intensidades entre los picos más intensos para el MoS₂ identificados por los índices de Miller (013) y (015).

Tabla 3 – Datos difractogramas MoS₂ a diferentes velocidades

No	IDENTIFICACIÓN	FWHM	I (013) / I (002)	I (015) / I (002)
1	MoS ₂ (<i>bulk</i>)	0,164	8,51	5,64
2	MoS ₂ (150 RPM)	0,210	37,41	17,09
3	MoS ₂ (300RPM)	0,230	29,99	13,93
4	MoS ₂ (450RPM)	0,196	16,85	9,73

Fuente: el autor

En el caso del WS₂ se presentan los valores de la relación de intensidades entre los picos más intensos, identificados por los índices de Miller (004) y (006), estos valores son presentados en la Tabla 4.

Este comportamiento esta descrito que es resultado de la disminución en el grado de coherencia del apilamiento entre las capas o de la exfoliación parcial en el material (LU *et al.*, 2006; MTIBE *et al.*, 2018).

Tabla 4 – Datos difractogramas WS₂ a diferentes velocidades

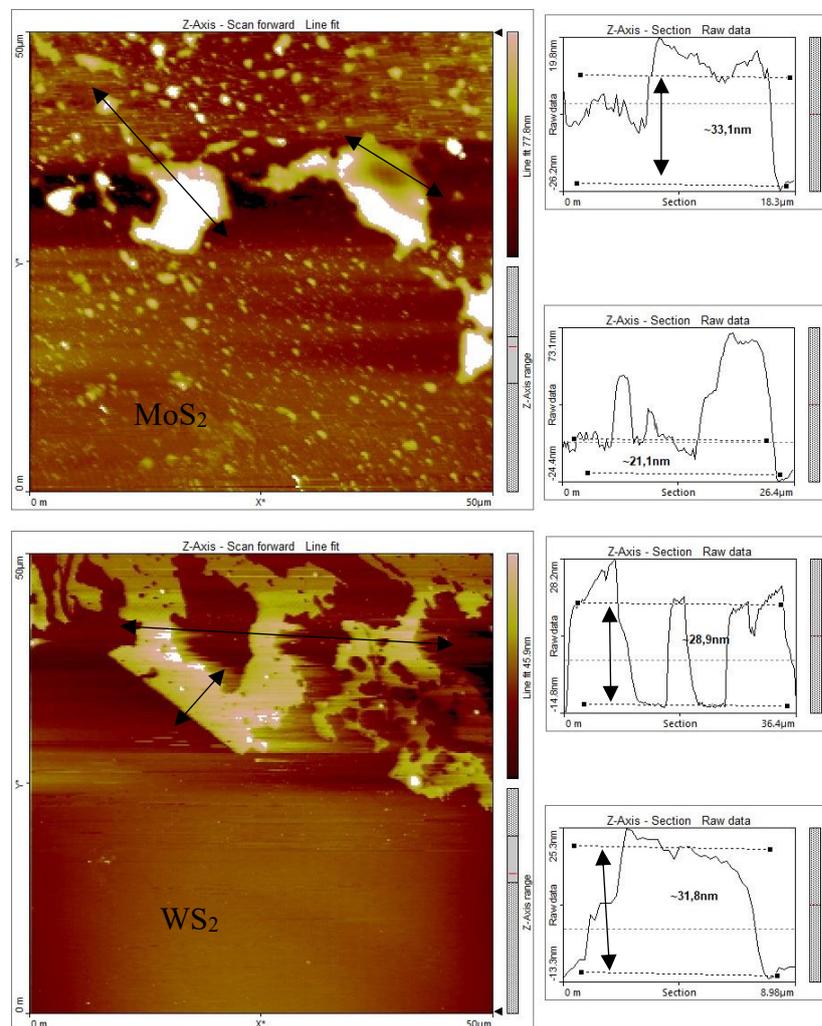
No	IDENTIFICACIÓN	FWHM	I (004) / I (002)	I (006) / I (002)
1	WS ₂ (<i>bulk</i>)	0,097	6,35	5,19
2	WS ₂ (150 RPM)	0,119	8,37	8,11
3	WS ₂ (300RPM)	0,159	8,60	8,31
4	WS ₂ (450RPM)	0,104	6,68	5,07

Fuente: el autor

El análisis de las imágenes de AFM tiene como objetivo principal el conocer cuantas capas están presentes en las escamas (*flakes*) que se encuentran en la dispersión de los materiales después del proceso de exfoliación líquida. Para la realización de este estudio se utilizan las dispersiones de MoS₂ y WS₂ después de realizado el intercambio de solvente a IPA y depositadas en substratos de SiO₂/Si.

En la Figura 18 se presentan las imágenes de las dispersiones realizadas a 150RPM, en ellas observamos que se obtienen escamas (*flakes*) de tamaños laterales mayores a los 10 μm y con una altura que está en el rango entre los 15 y 80 nm, indicando la presencia de múltiples capas y una menor eficiencia en la exfoliación cuando utilizada esta velocidad de rotación.

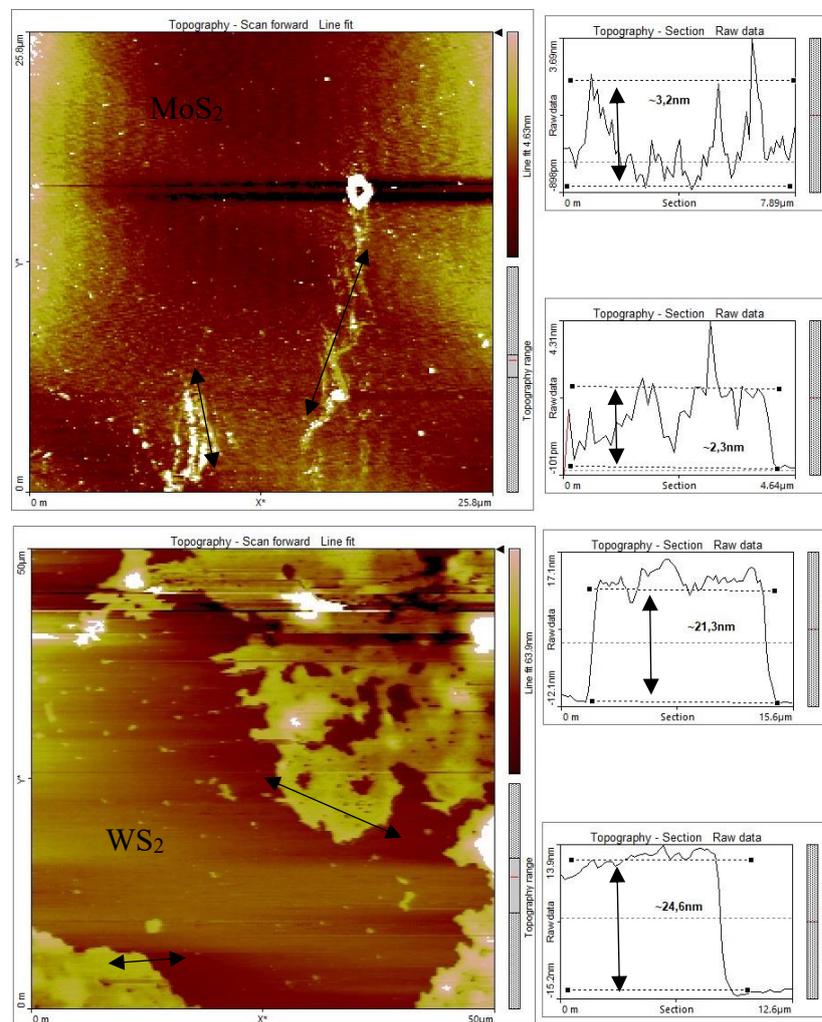
Figura 18 – AFM de dispersiones de MoS₂ y WS₂ a 150RPM



Fuente: el autor

En el caso de la velocidad de rotación de 300 RPM que se presentan en la Figura 19, observamos que para el caso del WS₂ todavía se encuentran escamas con alturas superiores a los 20 nm en promedio indicando que las condiciones de exfoliación mecánica para este material aún no son suficientes para obtener dispersiones del material con pocas capas, ya en el caso del MoS₂ a esta velocidad de rotación encontramos escamas con alturas entre 1 y 7 nm indicativo de que estas presentan entre 2 y 10 capas.

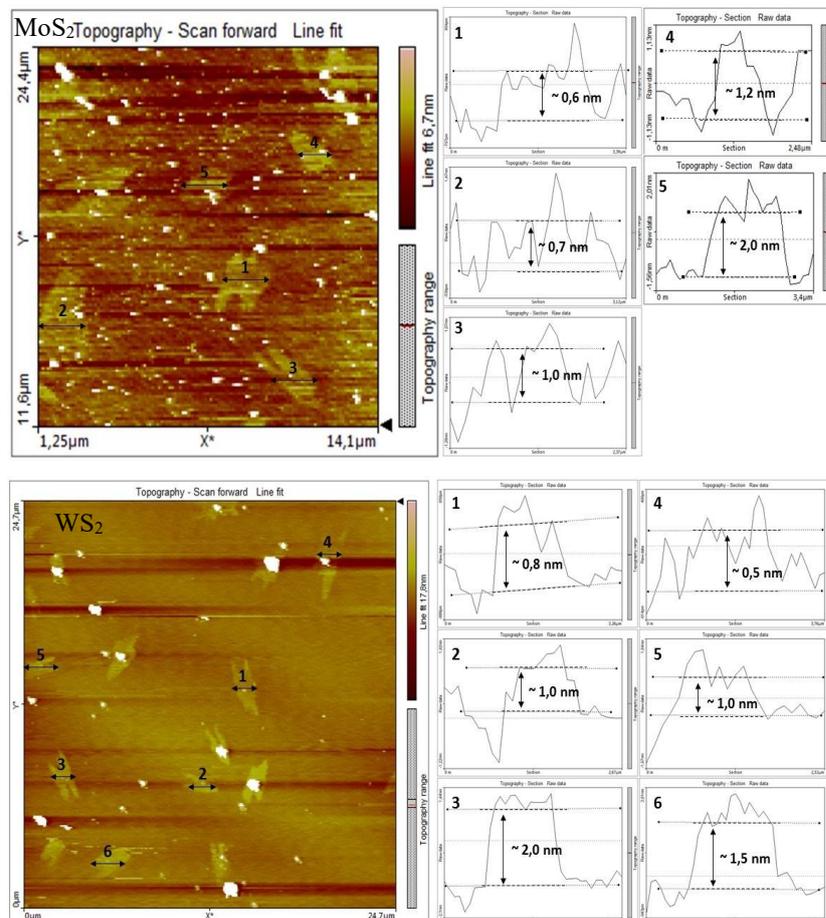
Figura 19 – AFM de dispersões de MoS₂ y WS₂ a 300RPM



Fuente: el autor

De un estudio anterior de nuestro grupo de trabajo (DAMINELLI, 2019) se obtuvieron resultados demostrando que cuando se utiliza una velocidad de rotación de 450 RPM en el proceso de exfoliación mecánica con NaCl de agente exfoliante, se obtienen escamas (*flakes*) que presentan en promedio entre 1 o 2 capas. Como se puede observar en la Figura 20.

Figura 20 – AFM de dispersiones de MoS₂ y WS₂ a 450RPM



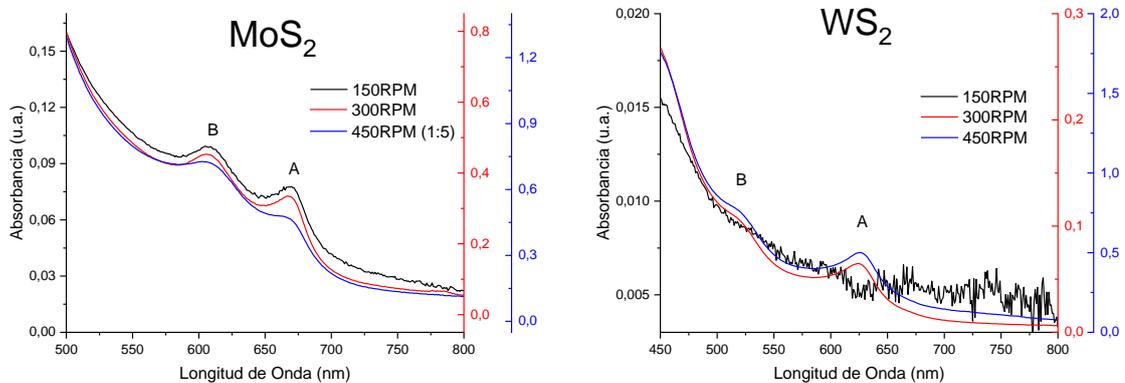
Fuente: (DAMINELLI, 2019)

En este sentido observamos que la exfoliación mecánica cuando ocurre en medio sólido utilizando el NaCl como agente exfoliante resulta en escamas (*flakes*) con un menor número de capas, situación que refleja que mediante la utilización de este método se obtienen materiales con mejores características.

A continuación, se presentan en la Figura 21 los espectros de absorción UV-Vis para los materiales exfoliados. La finalidad de la técnica es la de conocer la concentración del material exfoliado de la dispersión y consecuentemente tener una estimación de la eficiencia del proceso. Los espectros de estos materiales están caracterizados por la presencia de los picos excitónicos A y B cercano a los 670 y 625 nm para el caso del MoS₂ y cerca de 625 y 550 nm para el caso del WS₂, transiciones electrónicas de *band-gap* directo en los puntos K de la primera zona de Brillouin, cuando estos materiales se encuentran en su forma bidimensional (SPLENDIANI et

al., 2010; ZHAO *et al.*, 2013).

Figura 21 – Espectros UV-Vis



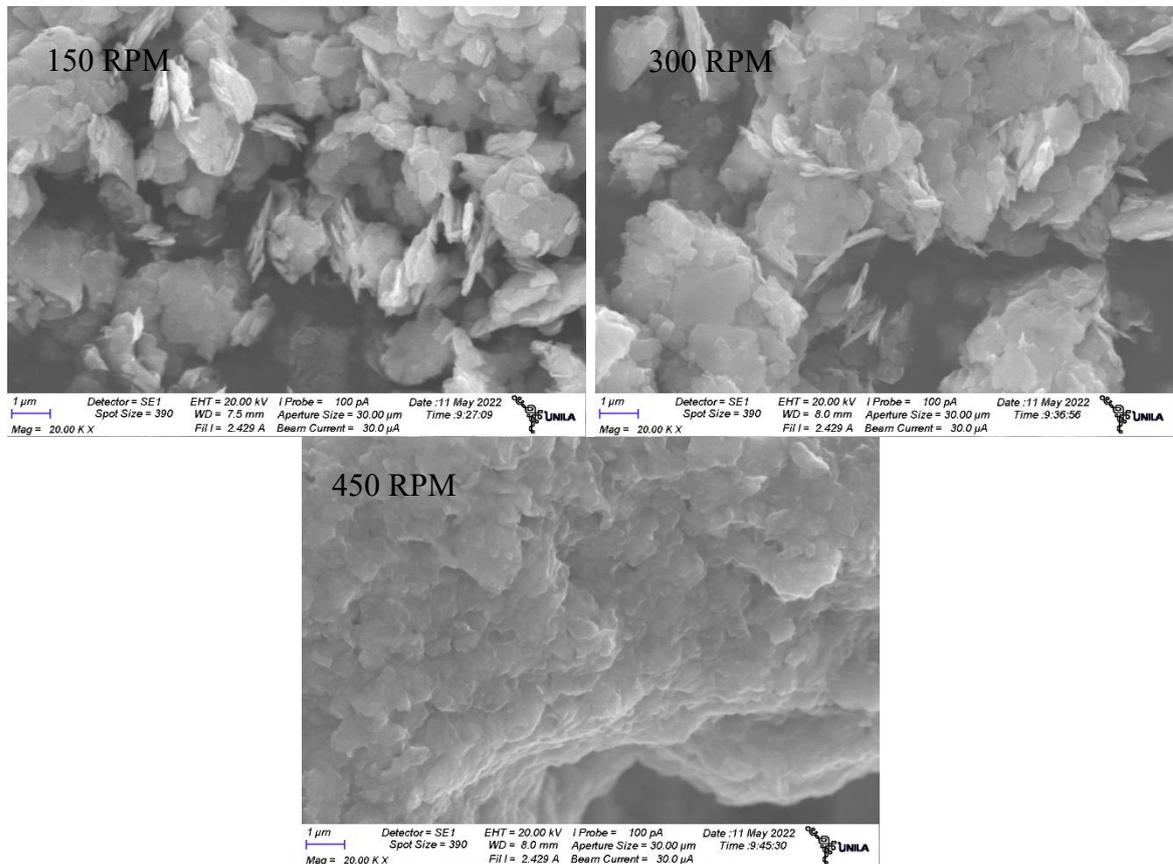
Fuente: el autor

De los espectros de UV-Vis destacar que no fue observada concentración en el material que fue exfoliado a 150 RPM del material de WS_2 , por lo que esta velocidad de rotación no es favorable para este compuesto, ya que la concentración del material exfoliado no se puede calcular debido a que se encuentra por debajo del límite de detección del equipamiento utilizado. La buena resolución de los picos excitónicos muestra la no existencia de desorden estructural significativo y además que el material se encuentra en su fase semiconductora 2H.

En las Figura 22 y Figura 23 son presentadas las imágenes de microscopia de barraduras de los materiales exfoliados, en ellas podemos apreciar la homogeneidad en el material que es obtenida en el proceso.

En las imágenes de los materiales utilizando 150 y 300 RPM se pueden observar escamas (*flakes*) con un tamaño mucho mayor que el observado para las muestras obtenidas a una velocidad de 450 RPM, debido principalmente a que en estos últimos la energía envuelta en el proceso es mucho mayor llevando a que sea favorecida la fractura y quiebra de las escamas (*flakes*), esta tendencia fue observada en los materiales de MoS_2 .

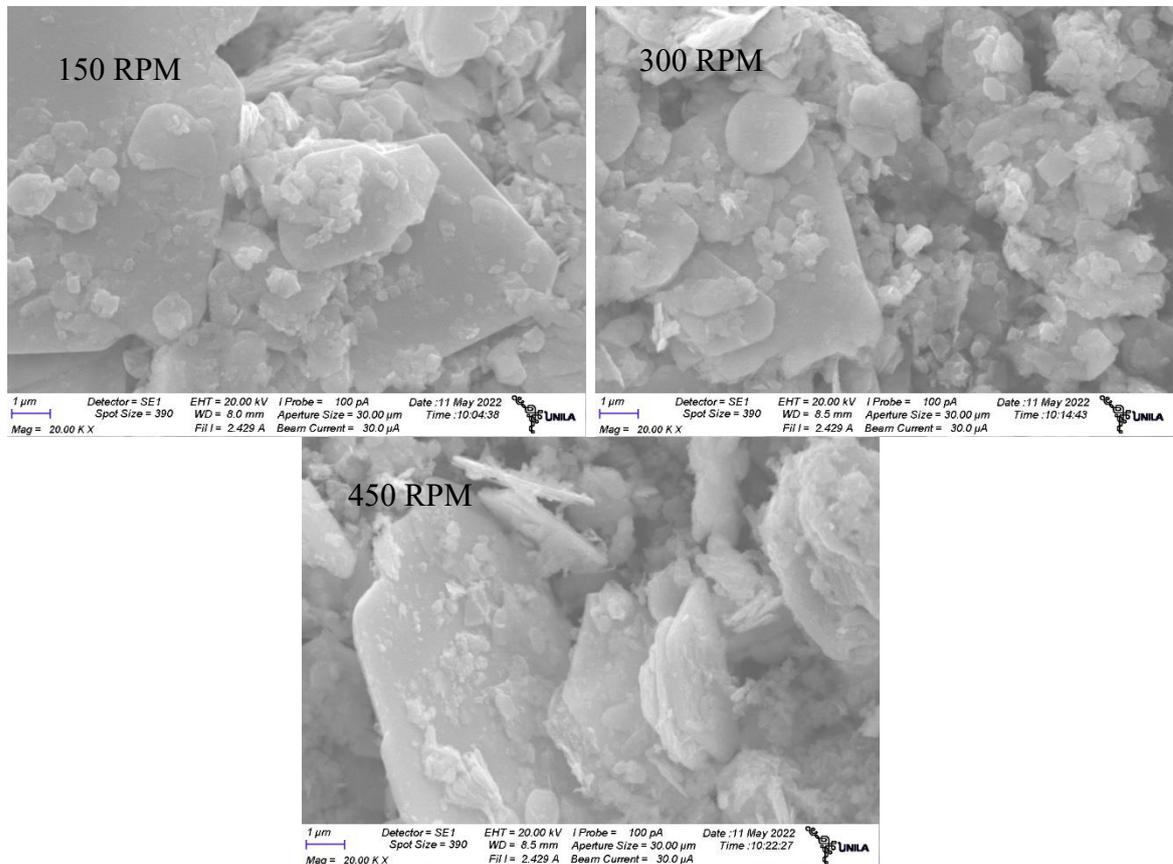
Figura 22 –Imágenes de microscopia de barradura materiales de MoS₂



Fuente: el autor

Por otra parte, en el caso de los materiales de WS₂ a la velocidad de 450 RPM todavía se pueden encontrar escamas (*flakes*) de tamaños relativamente mayores, siendo indicativos de que esta velocidad de rotación para este material, la energía envuelta en el proceso todavía no es suficientemente como para favorecer la quiebra de las escamas (*flakes*) hasta tamaños nanométricos como ocurre con los materiales de MoS₂.

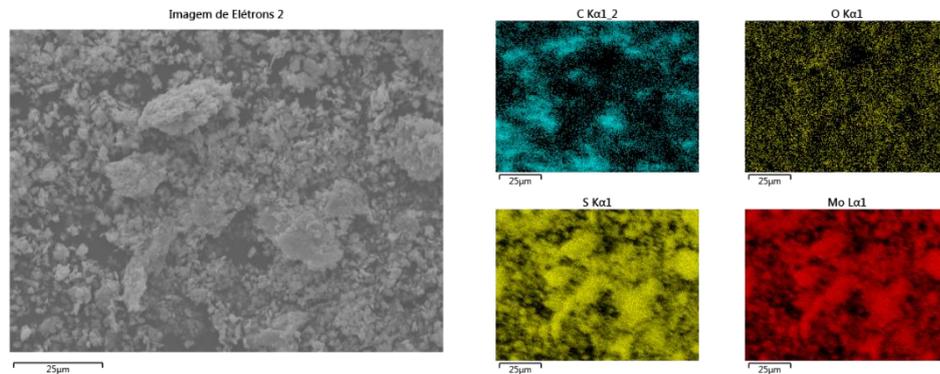
Figura 23 –Imágenes de microscopia de barradura materiales de WS₂



Fuente: el autor

Con el objetivo de conocer si existían variaciones en las composiciones químicas de los materiales se obtuvieron los espectros de emisión de fluorescencia de Rayos X, en la Figura 24 se presentan los mapas correspondientes a las líneas de emisión de fluorescencia de los elementos presentes en el material MoS₂-150RPM, en este caso se presentan los mapas de las transiciones L→K (K_α) de los elementos carbono, oxígeno y azufre, y la transición M→L (L_α) para el molibdeno. En estas imágenes se observa la homogeneidad presente en el material exfoliado.

Figura 24 – Imágenes de EDX de MoS₂-150RPM

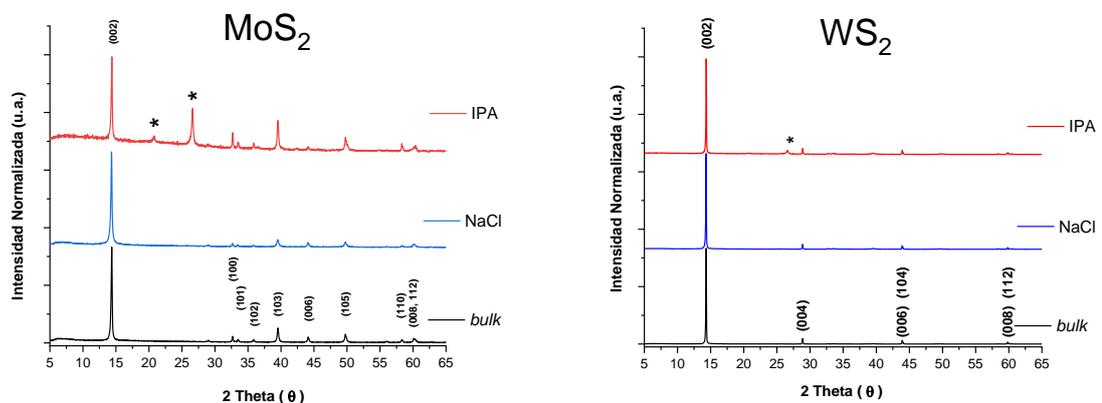


Fuente: el autor

5.1.2. Efectos del medio utilizado

De manera similar, la identificación de los índices de Miller se realizó comparando con los patrones de la base de datos, los difractogramas se presentan en la Figura 25, en estos también se observa que el proceso de exfoliación mecánica no afecta significativamente la cristalinidad en el material.

Figura 25 –Difractogramas de los materiales

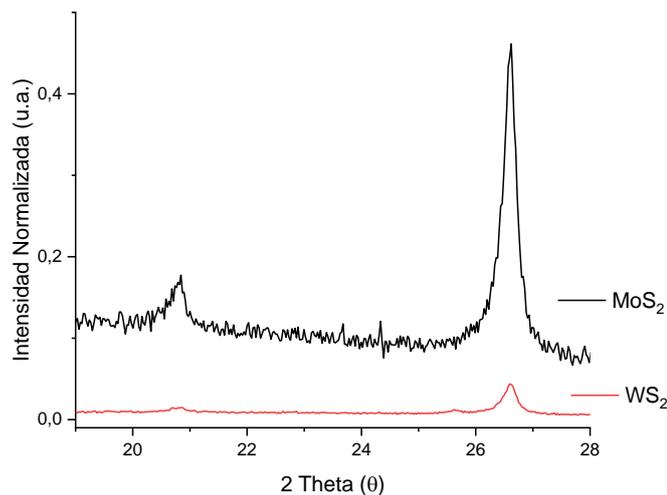


Fuente: el autor

En estos difractogramas se observaron dos picos de difracción cercanos a los 21 y 27 grados respectivamente que no fueron identificados. En el caso del material

de MoS₂ la intensidad de estos picos es de 10 a 15 veces mayor comparado con el del material de WS₂ como se puede observar en la Figura 26.

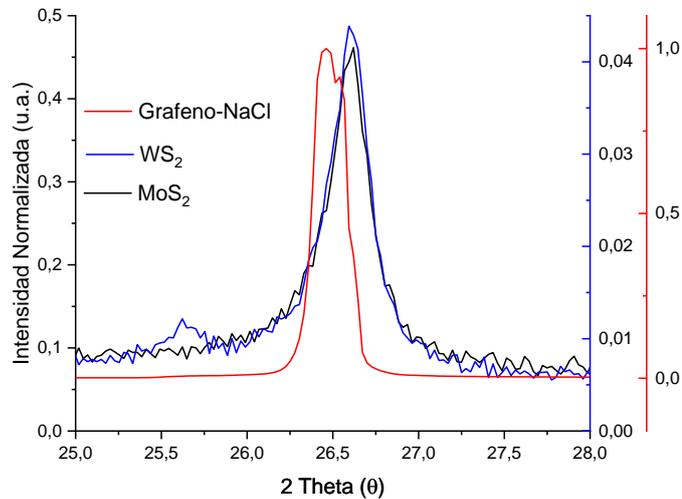
Figura 26 –Acercamiento a picos no identificados



Fuente: el autor

En este sentido, el pico que se encuentra cercano a los 27 grados pudiera ser debido a la formación de algún compuesto de carbono ya que como se puede observar en la Figura 27 el pico está bien cercano al pico de índice de Miller (002) del grafeno del patrón de la base de datos ICSD # 98-007-6767 (TRUCANO; CHEN, 1975). Otra situación que pudiera estar ocurriendo es la funcionalización de las moléculas de IPA o de algún fragmento de esta con las escamas (*flakes*) en sus bordes, los cuales generalmente presentan vacancias y pudieran estar formando estos para ganar en estabilidad (BACKES *et al.*, 2015; MEI *et al.*, 2022; MUSCUSO *et al.*, 2015; PLANTZOPOULOU *et al.*, 2022).

Figura 27 –Difractogramas materiales de MoS₂, WS₂ y Grafeno

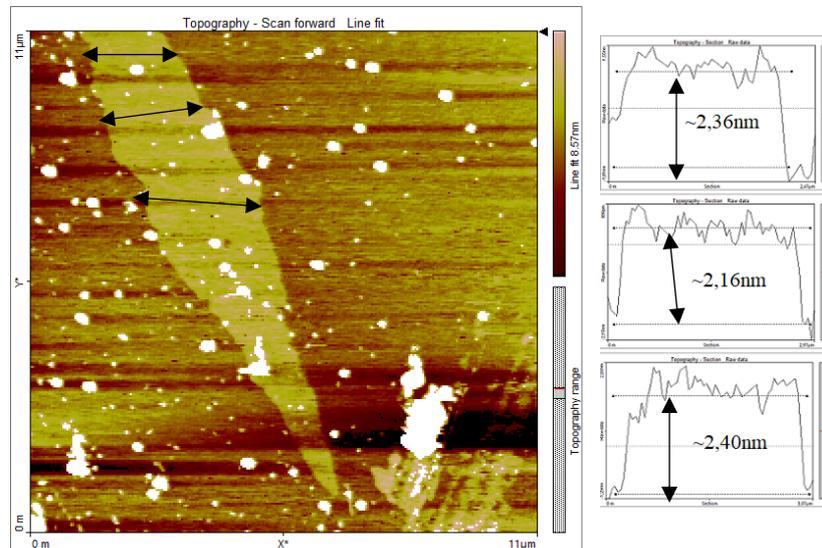


Fuente: el autor

Continuando con el análisis de los materiales se obtuvieron imágenes de AFM para los materiales que fueron exfoliados mecánicamente utilizando IPA como agente exfoliante, teniendo en cuenta que las capas tienen una espesura de aproximadamente 0,7 nm, en este caso las escamas (*flakes*) obtenidas presentaron en promedio entre 4 y 6 capas como se puede observar en la Figura 28 para el caso del WS₂ y en la Figura 29 para el caso del MoS₂. En este sentido observamos que la exfoliación mecánica cuando ocurre en medio líquido utilizando el IPA como agente exfoliante resulta en escamas (*flakes*) con mayor número de capas, cuando comparado con la utilización de NaCl.

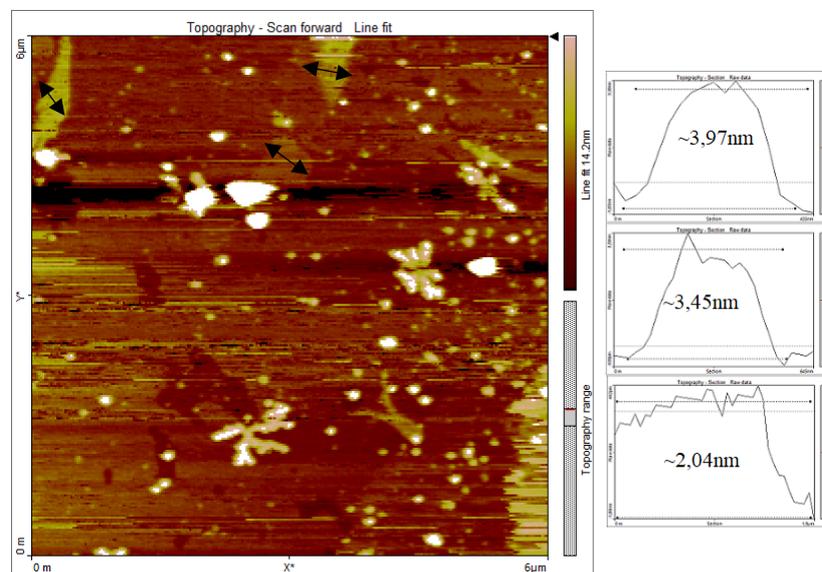
De manera similar, cuando la velocidad de rotación es menor se obtienen escamas (*flakes*) de mayor tamaño lateral y con un mayor número de capas al igual que cuando se utiliza el IPA como agente.

Figura 28 – AFM de dispersiones de WS₂ con IPA como exfoliante



Fuente: el autor

Figura 29 – AFM de dispersiones de MoS₂ con IPA como exfoliante

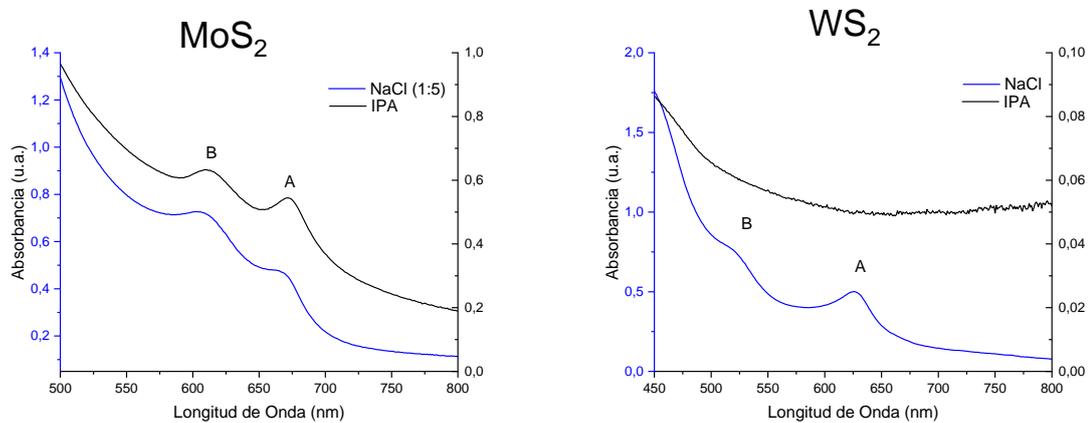


Fuente: el autor

En la Figura 30, se presentan los espectros de absorción UV-Vis para los materiales exfoliados, siguiendo la misma finalidad que en el epígrafe anterior, este procedimiento se realiza para estimar las concentraciones de las dispersiones de los materiales. La buena resolución de los picos está relacionada con la no existencia de

un desorden estructural significativo y además que el material se encuentra mayoritariamente en su fase semiconductora 2H.

Figura 30 – Espectros UV-Vis



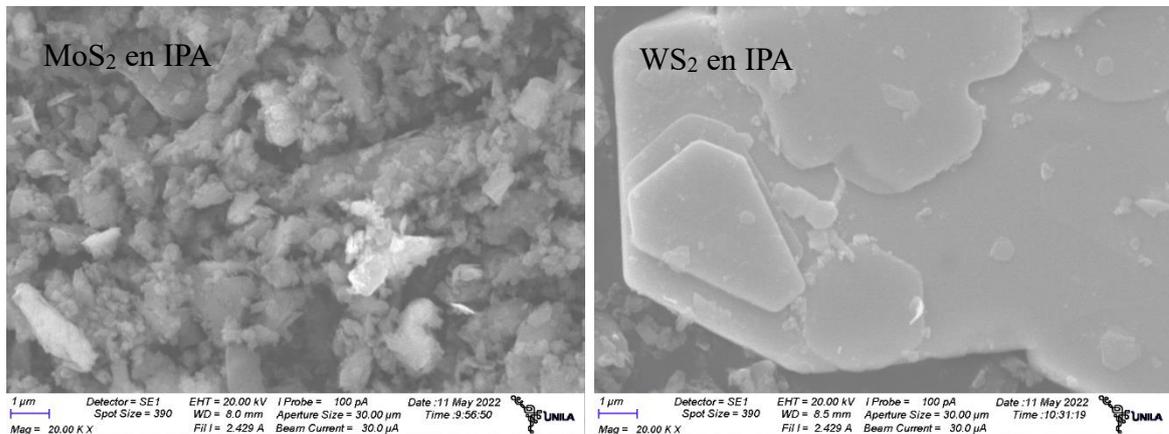
Fuente: el autor

Cuando utilizamos el IPA como agente exfoliante no se observa la presencia de los picos excitónicos en las dispersiones de WS_2 indicando que no es recomendable utilizarlo para obtener las dispersiones de este material en las condiciones en las que fue realizada la exfoliación.

En la Figura 31 son presentadas las imágenes de microscopia de barraduras de los materiales exfoliados aquí también podemos apreciar la homogeneidad de los materiales que es obtenida en el proceso.

En las imágenes de los materiales se pueden observar escamas (*flakes*) con un tamaño mucho mayor en el material de WS_2 cuando comparamos con el MoS_2 , esta situación también la observamos anteriormente, aun cuando es favorecida la fractura y quiebra de las escamas (*flakes*) a la velocidad a que se realiza el procedimiento, esto fue observado en los materiales de MoS_2 los cuales presentan un tamaño de partícula menor.

Figura 31 –Imágenes de microscopia de barradura



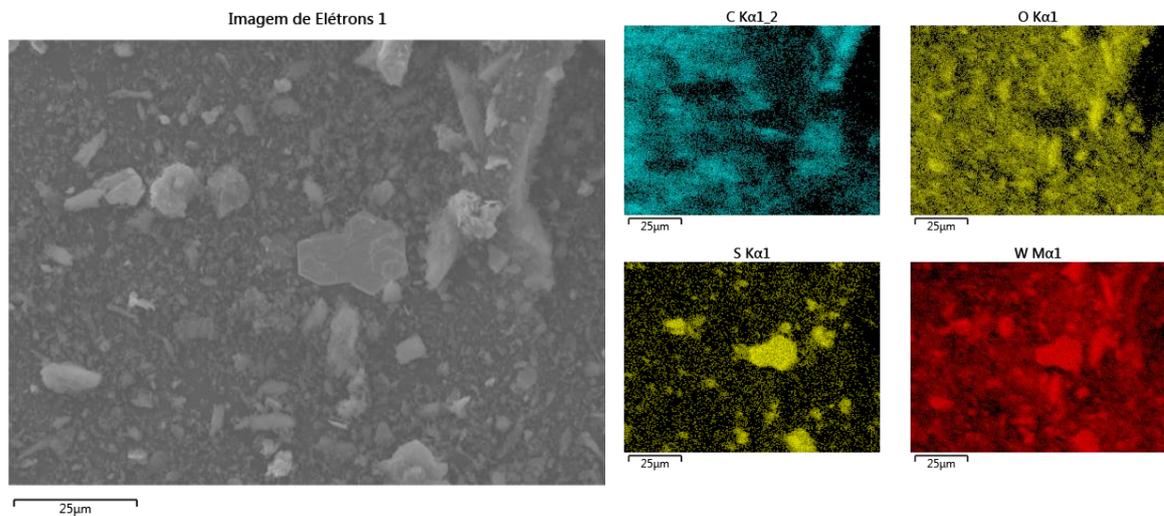
Fuente: el autor

Por otra parte, en el caso de los materiales de WS_2 observamos escamas (*flakes*) de tamaños mucho mayores, siendo indicativo de que este material precisa de más energía para favorecer esta quiebra, situación que va a depender de la aplicación que se está buscando, porque para aplicaciones de catálisis cuanto menor sean estas escamas (*flakes*) mayor será el área superficial y la aparición de defectos incrementando o favoreciendo esta aplicación, pero si la finalidad es la utilización en optoelectrónica se precisa de escamas (*flakes*) mucho más grandes para que sea factible la utilización del material.

Con el objetivo de estudiar si existen variaciones en las composiciones químicas de los materiales exfoliados se obtuvieron los espectros de emisión de fluorescencia de Rayos X. En la Figura 32 se muestran los mapas correspondientes a las líneas de emisión de fluorescencia de los elementos presentes en el material WS_2 -IPA, en este caso se presentan los mapas de las transiciones $L \rightarrow K$ (K_α) de los elementos carbono, oxígeno y azufre, y la transición $N \rightarrow M$ (M_α) para el tungsteno.

En estas imágenes observamos que el material está generalmente homogéneo en toda el área analizada, interesante que pudimos observar una escama (*flake*) del WS_2 aislada, se puede ver en la imagen de electrones y se confirma en las imágenes de los mapas correspondientes al azufre y al tungsteno.

Figura 32 – Imágenes de EDX de WS₂-IPA

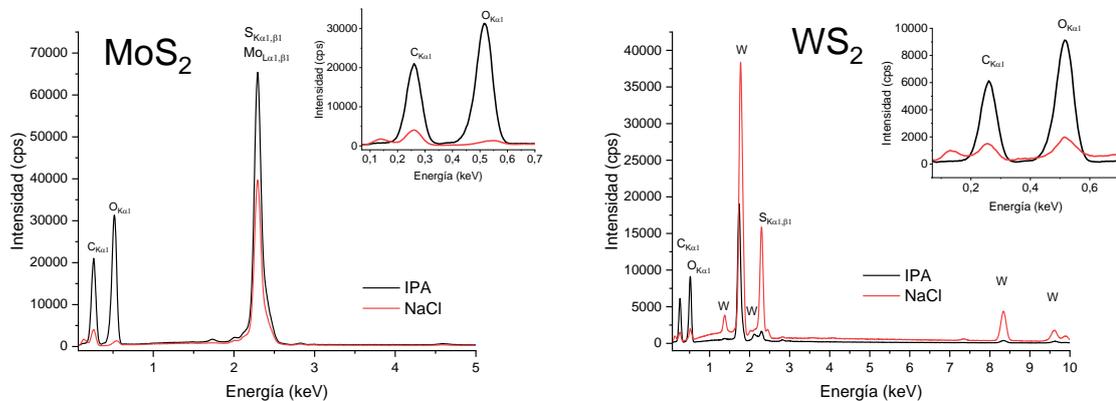


Fuente: el autor

Durante el análisis son obtenidos los espectros de los materiales, principalmente motivados por la aparición de los picos de difracción que no fueron identificados pero que suponemos sea de alguna coordinación con el IPA, y también porque cuando analizamos los rendimientos de estos procesos (en masa de material seco después de los procesos de lavado) observamos que para estos materiales los rendimientos se encontraban en más o menos 7 veces la masa inicial del material empleado (los procesos de exfoliación mecánica se realizaron utilizando 0,5 g de los calcogenuros y después de lavadas y secadas se obtuvieron 3,63 g para el MoS₂ y 3,42 g para el WS₂) indicando que pudiera existir la formación de algún material diferente durante el proceso.

Utilizando los datos de los mapas, se obtienen los espectros de fluorescencia estos son mostrados en la Figura 33, este procedimiento fue realizado para observar variaciones en las concentraciones de las especies químicas presentes en las muestras. En estos espectros observamos que la presencia de las contribuciones del carbono y del oxígeno son mucho mayores en los materiales donde utilizamos el IPA, en los otros materiales la presencia de estos elementos puede ser debido a que generalmente se encuentran en atmosfera y se utiliza una cinta adhesiva de doble cara para colocar las muestras en el porta muestras.

Figura 33 – Espectros de mapas de fluorescência de Rayos X



Fuente: el autor

5.2. Resultados de la optimización

En la Tabla 5 se relacionan los valores de concentración obtenidos para las condiciones utilizadas en el estudio de la optimización de los parámetros de la exfoliación mecánica.

En el diseño del experimento primeramente al analizar que no se encontraban variaciones significativas entre las 2 y 4 horas de exfoliación mecánica, estudio realizado anteriormente en el grupo de trabajo (DAMINELLI, 2019), se decidió utilizar entonces el tiempo de 2 horas, debido principalmente a que no tenía sentido el desgaste del equipamiento utilizado ya que los resultados que se obtendrían serían muy similares. La relación entre las concentraciones finales obtenidas para estos tiempos se encuentra entre 1 y 1,4 veces para el MoS₂ y el WS₂ respectivamente.

Posteriormente se estudió el efecto de la velocidad de rotación en los valores de concentración de los materiales en todo el proceso, en este sentido se obtuvo 4 veces más concentración del material cuando comparando las velocidades de 300 con 150 RPM (esta comparación fue realizada para las especies de MoS₂, porque para el WS₂ no se obtuvo señal para la velocidad de rotación de 150 RPM como puede observarse en la Figura 21), ya cuando se realiza la comparación para las velocidades de 300 con 450 RPM, para esta última velocidad se obtuvo aproximadamente un

rendimiento 8 veces mayor tanto para MoS₂ como para el WS₂. De este análisis se decide utilizar entonces una velocidad de rotación de 450 RPM.

Finalmente se estudia el comportamiento de las concentraciones finales de las dispersiones de los materiales, pero esta vez utilizando diferentes agentes exfoliantes, en el caso del MoS₂ obtuvimos un rendimiento 4 veces mayor cuando se utiliza el NaCl comparado con el IPA, mientras que para el WS₂ no fue detectada la presencia del material exfoliado cuando fue utilizado el IPA como agente exfoliante como se puede observar en la Figura 30.

Tabla 5 – Resultados de la optimización

No	IDENTIFICACIÓN	VALOR DE ABSORBANCIA	CONCENTRACIÓN (mg·mL⁻¹)
1	MoS ₂ -IPA-450	0.54152	0.285
2	MoS ₂ -NaCl-150	0.07461	0.039
3	MoS ₂ -NaCl-300	0.31058	0.163
4*	MoS ₂ -NaCl-450	0.4336	1.141
5	WS ₂ -IPA-450	no detectada	-
6	WS ₂ -NaCl-150	no detectada	-
7	WS ₂ -NaCl-300	0.06112	0.012
8	WS ₂ -NaCl-450	0.48739	0.097

*esta muestra fue diluida en un 20% para realizar la medición.

Fuente: el autor

De todo este proceso de optimización de parámetros se obtuvieron los mejores rendimientos, traducidos en un mayor valor de concentración de las especies, cuando se emplean 2 horas en el proceso de molida, a una velocidad de 450 RPM y utilizando el NaCl como agente exfoliante en el proceso.

5.3. Caracterización de los nanocompuestos sintetizados

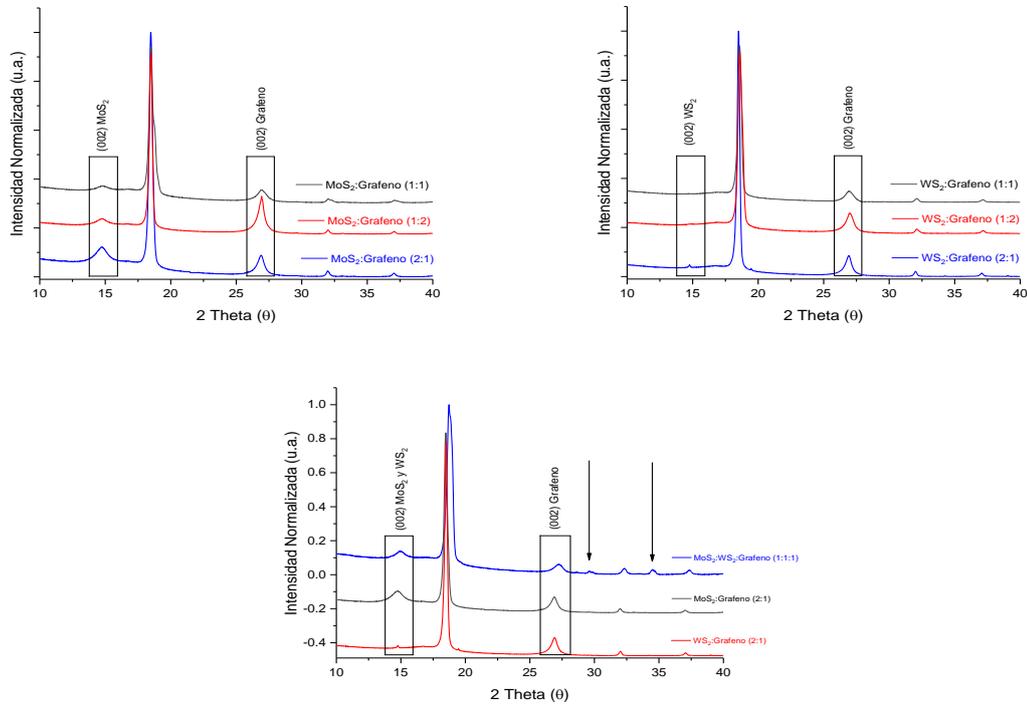
Con el objetivo de caracterizar los nanocompuestos sintetizados por vía solvotermal se realizaron las técnicas de caracterización que se presentan a

continuación. Las dispersiones utilizadas para realizar la síntesis de los nanocompuestos fueron obtenidas mediante la utilización de material exfoliado en NaCl, pero utilizando la puntera ultrasónica para la realización de la exfoliación líquida asistida por sonicación, estudios realizados en estas dispersiones iniciales indicaron que para el caso del MoS₂ las concentraciones obtenidas fueron similares a las obtenidas con el baño ultrasónico, en el caso del WS₂ si se observó que el rendimiento es menor cuando se utiliza la puntera ultrasónica.

Para los nanocompuestos sintetizados también se obtuvieron difractogramas de las membranas donde fueron filtrados como se puede observar en la Figura 34. En estos difractogramas se observan las contribuciones de los picos (002) del grafeno y de los calcogenuros en los materiales con las relaciones en las que fueron realizadas las síntesis.

Los patrones utilizados para la comparación de los índices de Miller fueron los utilizados para los análisis anteriores, en el caso del difractograma del nanocompuesto MoS₂-WS₂-Grafeno (1:1:1), que fue sintetizado utilizando las dispersiones de los calcogenuros y el grafeno se observan otros 2 picos de difracción con los máximos en 29,6° y 34,6° que no están presentes en los difractogramas de los otros nanocompuestos sintetizados, estos pudieran ser reflejo de la diferente morfología que presenta este nanocompuesto, o a la formación de algún compuesto después del proceso de síntesis solvotermal, situación que se observa en la microscopia de barradura realizada a este material que puede ser observado en la Figura 38.

Figura 34 – DRX de membranas de nanocompuestos

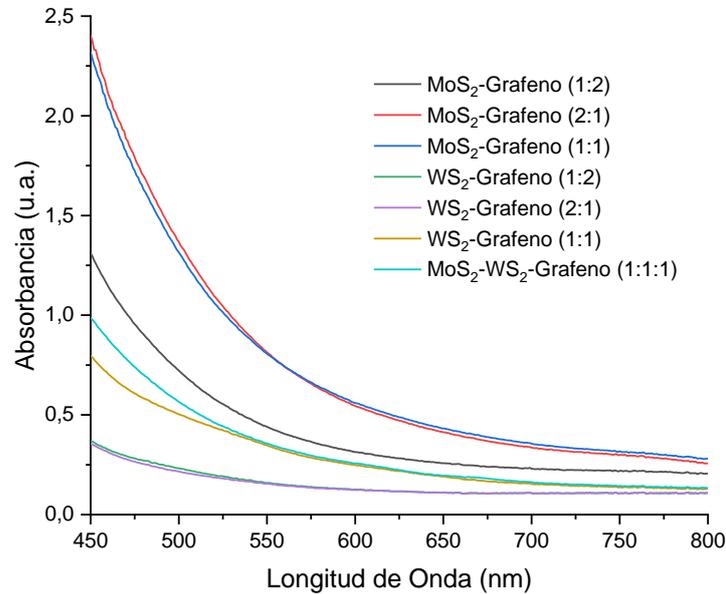


Fuente: el autor

En el caso de los nanocompuestos sintetizados no fueron observados picos excitónicos en los rangos de longitudes de onda medidos como puede observarse en la Figura 35.

Este comportamiento no era el esperado obtener para estos materiales ya que difiere de lo que se ha reportado en la literatura para nanocompuestos de MoS₂ y WS₂ que fueron obtenidos por el método de síntesis solvotermal, situación que pudiera estar dada por el apilamiento de las escamas (*flakes*) formando estructuras que pudieran no ser necesariamente bidimensionales (como fue descrito anteriormente, los picos excitónicos son característicos de estos materiales cuando se encuentran en su forma bidimensional), o también pudiera ser debido a que los materiales tuvieron una transición de fase (ya no se encuentren mayoritariamente en su fase 2H y si en la metálica 1T).

Figura 35 – Espectros UV-Vis de nanomateriales sintetizados

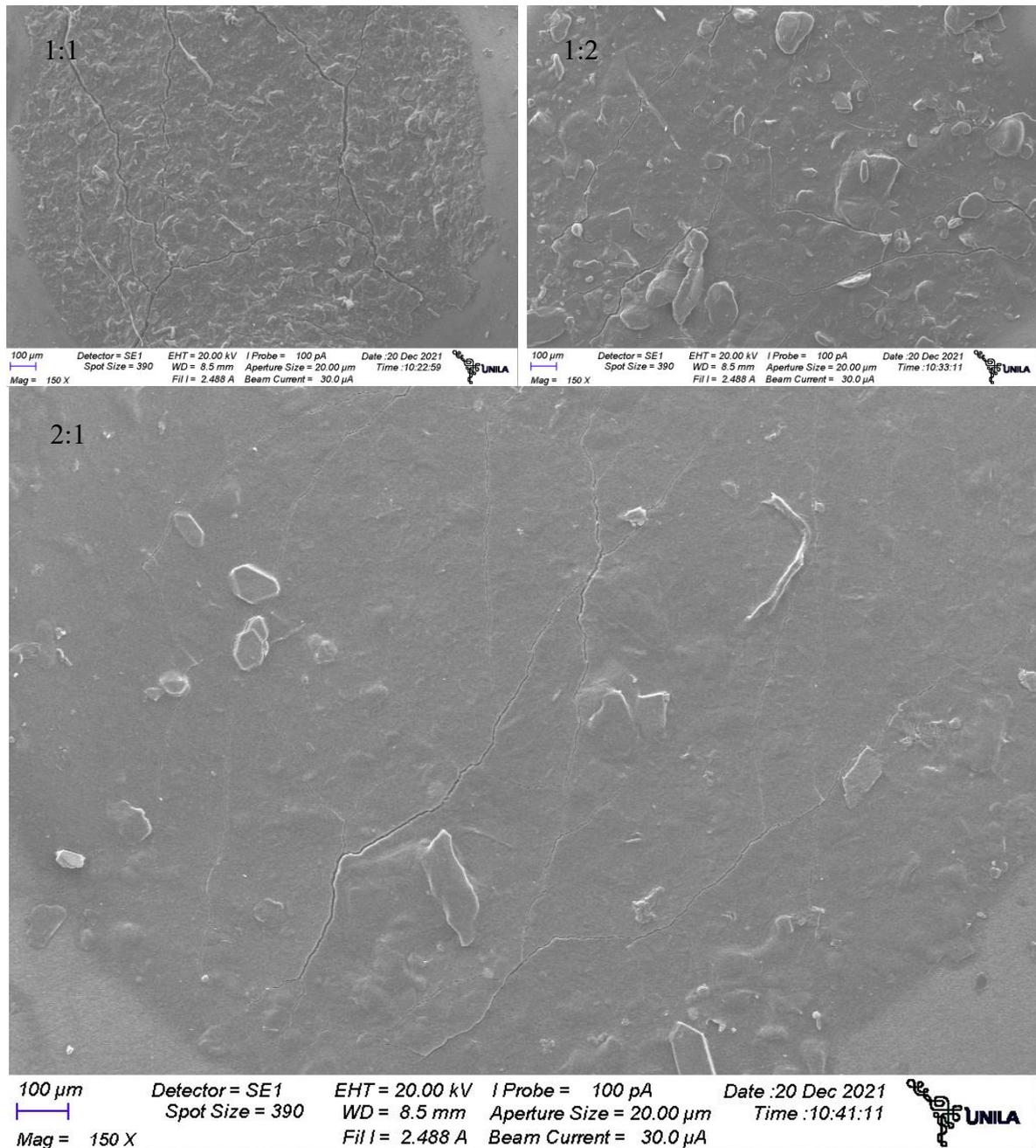


Fuente: el autor

Ya de los nanocompuestos sintetizados no tiene mucho sentido la utilización de realizar la técnica de caracterización de AFM porque durante el proceso de síntesis solvotermal es esperada la formación de combinaciones de escamas (*flakes*) de los materiales exfoliados (MoS₂, WS₂ y Grafeno) y las condiciones no son direccionadas a que estos presenten un número particular de capas.

Con la finalidad de explorar la morfología de los nanocompuestos sintetizados se obtuvieron imágenes de los mismos con varias magnificaciones. En la Figura 36 se muestran imágenes de los nanocompuestos de MoS₂-Grafeno con una magnificación de 150X.

Figura 36 – Imágenes de MEB de nanocompuestos de MoS₂

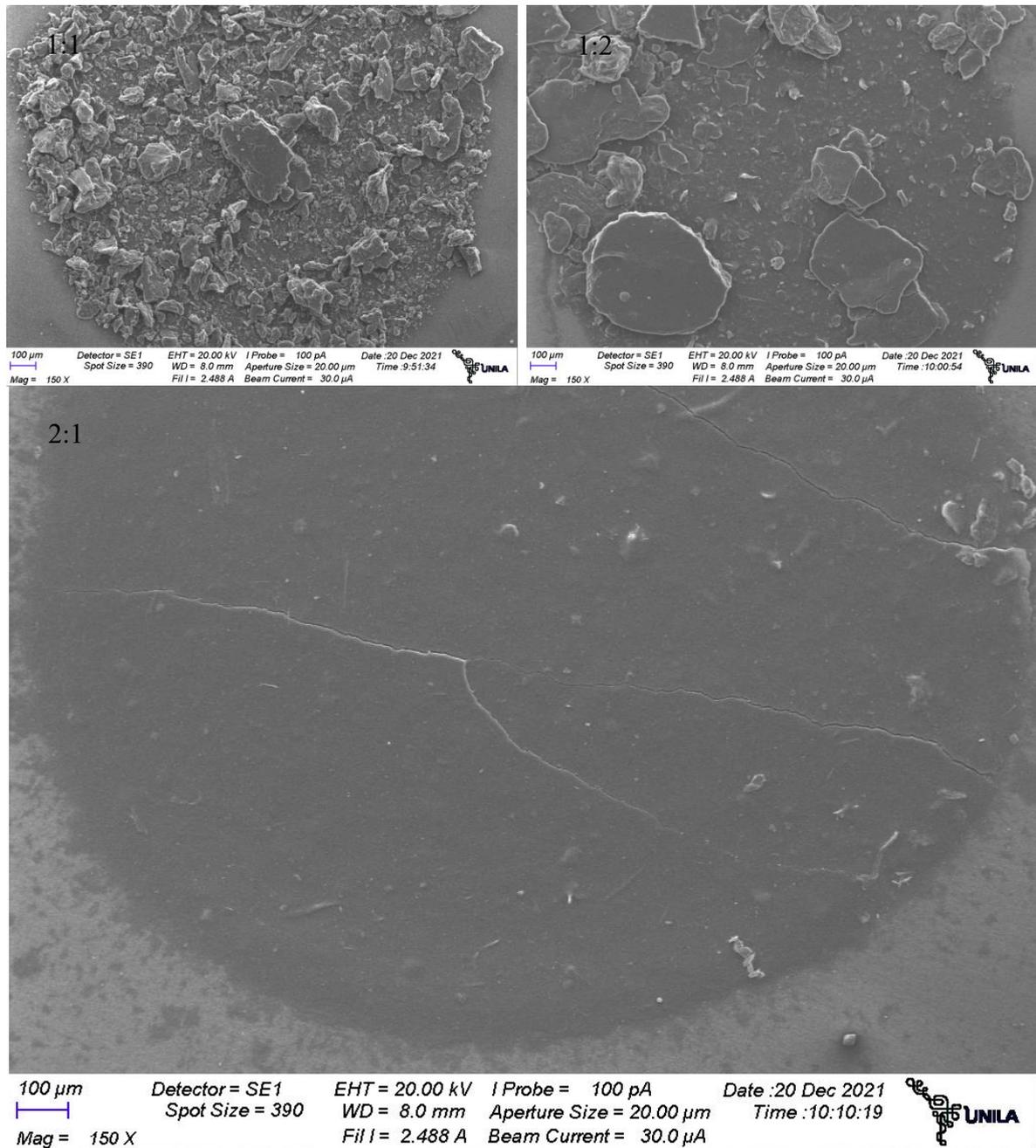


Fuente: el autor

Observamos que para los nanocompuestos formados por el calcogenuro y grafeno en iguales proporciones parece haber un gran número de aglomerados de tamaño más o menos uniforme, ya, cuando la relación del grafeno duplica la cantidad de calcogenuro, aparece una mayor dispersión del tamaño de partículas, para los nanocompuestos con mayor proporción de calcogenuro, parece haber mayor

homogeneidad en el tamaño de partículas, y estas parecen ser de tamaño nanométrico.

Figura 37 – Imágenes de MEB de nanocompuestos de WS₂



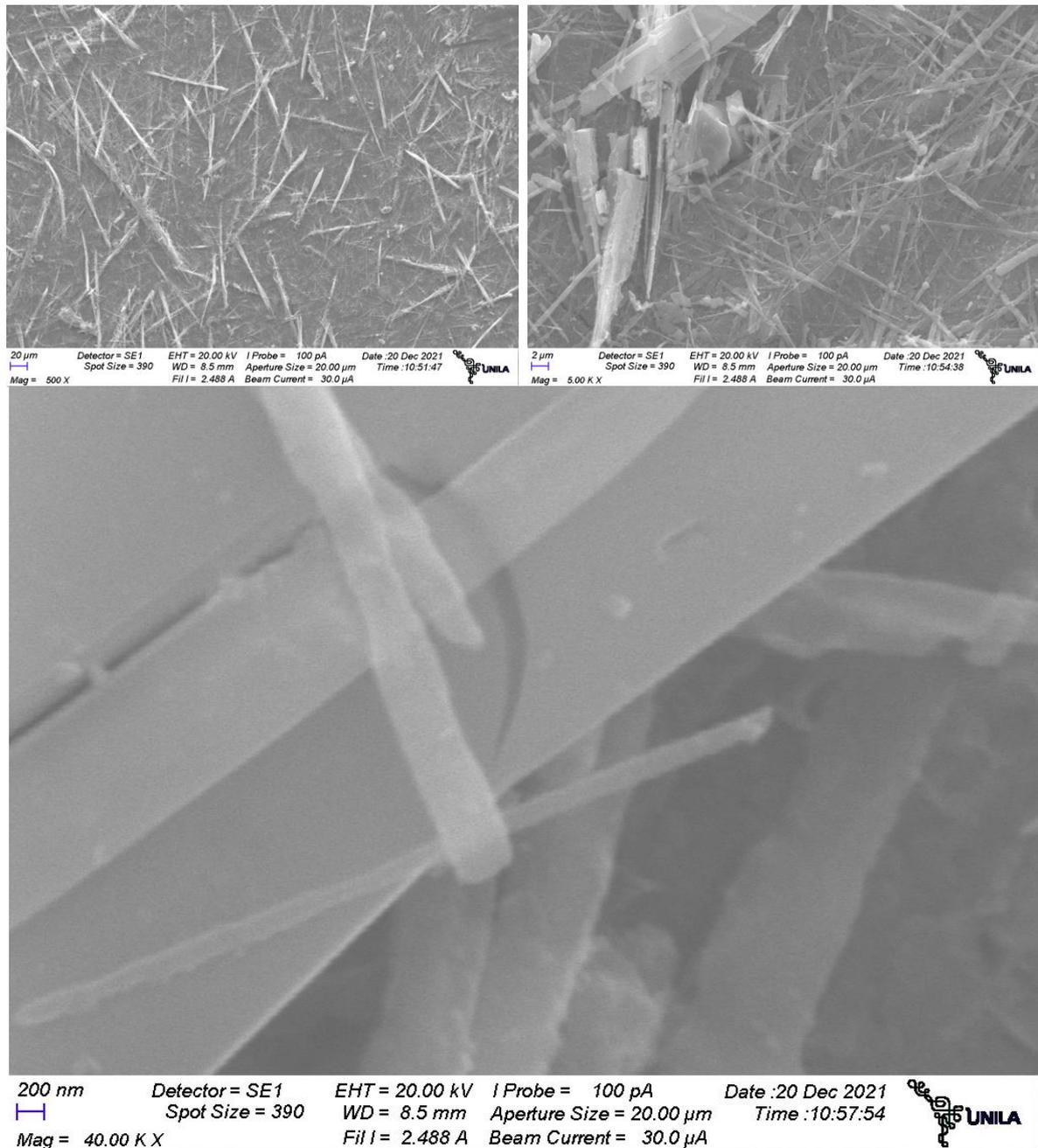
Fuente: el autor

Un comportamiento similar es observado para los nanocompuestos de WS₂-Grafeno como mostrado en la Figura 37. Estas imágenes presentan una magnificación de 150X. En estas imágenes también se aprecia homogeneidad en el tamaño de los

nanocompuestos.

Ya para el caso del nanocompuesto sintetizado utilizando MoS₂-WS₂-Grafeno se observa la formación de nano hilos como se puede observar en la Figura 38.

Figura 38 – Imágenes de MEB de nanocompuestos de MoS₂-WS₂-Grafeno



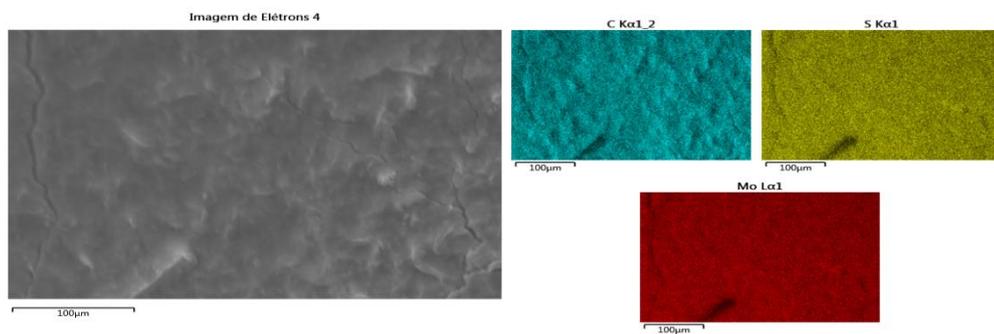
Fuente: el autor

Este cambio en la morfología del nanocompuesto obtenido pudiera ser motivo de la presencia de los dos DMTs dentro del reactor ya que no fue observada esta

morfología en los nanocompuestos donde solo estaban presentes los calcogenuros cada uno por separado con el grafeno.

Un análisis químico de los nanocompuestos sintetizados fue realizado mediante la obtención de los espectros de emisión de fluorescencia de rayos X. En la Figura 39 se muestran los mapas correspondientes a las líneas de emisión de fluorescencia, se presentan los mapas de las transiciones $L \rightarrow K$ (K_{α}) de los elementos carbono y azufre, y la transición $M \rightarrow L$ (L_{α}) para el molibdeno.

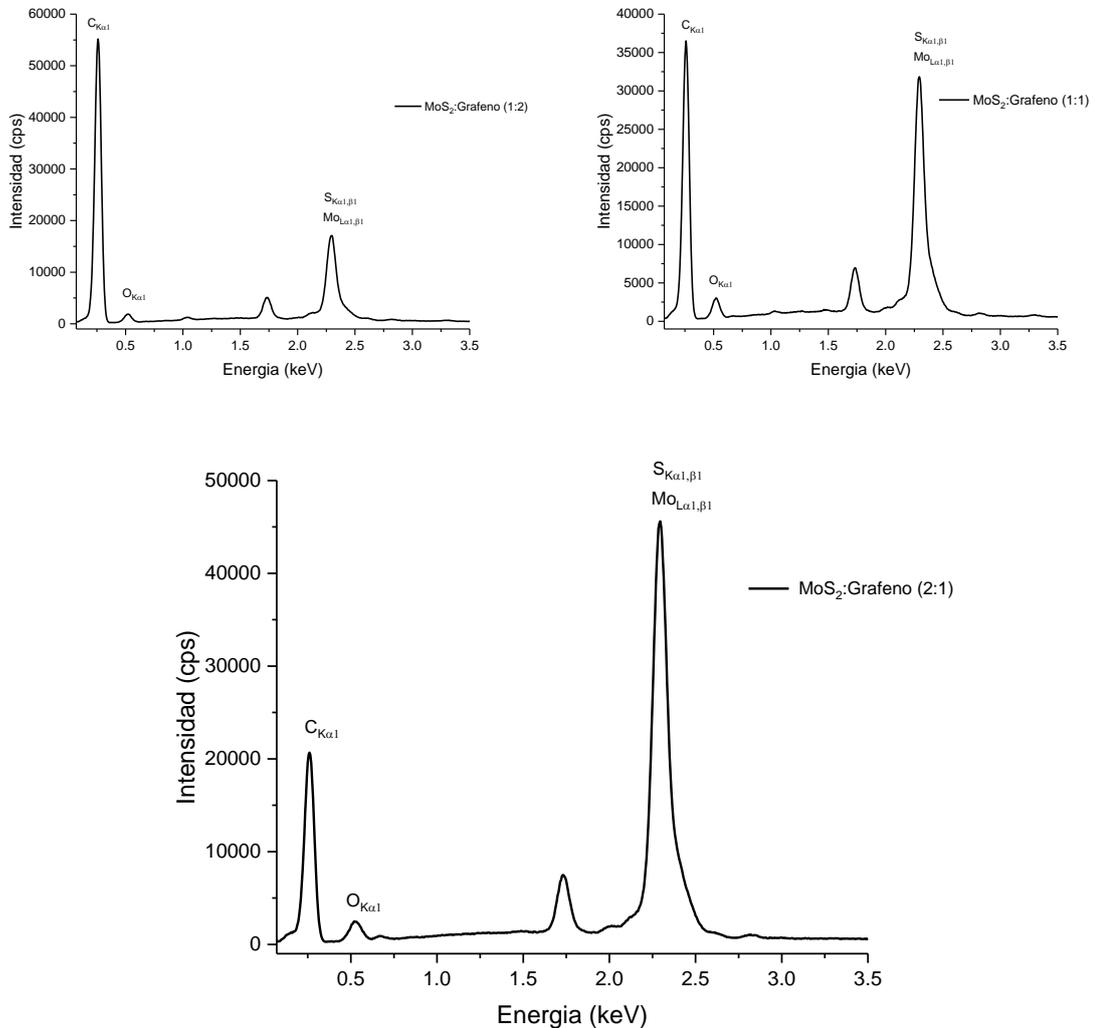
Figura 39 – Imágenes de EDX de nanocompuesto de MoS_2 -Grafeno (1:1)



Fuente: el autor

En esta imagen se puede observar la uniformidad de la composición química de los materiales, indicando una distribución homogénea en el nanocompuesto obtenido. La composición de los nanocompuestos fue corroborada con la obtención de los espectros como puede observarse en la Figura 40, aquí notamos que las intensidades de los picos relativos a los elementos C, Mo, y S se corresponden con las relaciones de las dispersiones utilizadas para las síntesis de los materiales.

Figura 40 – Espectros de mapas de fluorescência de raios X de nanocompostos de MoS₂-Grafeno



Fuente: el autor

En los gráficos observamos como los picos referentes al carbono y al molibdeno mantienen una relación de aproximadamente $\frac{1}{2}$ para el gráfico del espectro referente al nanocompuesto MoS₂-Grafeno (1:2), la unidad para el gráfico MoS₂-Grafeno (1:1) y el doble para el gráfico del MoS₂-Grafeno (2:1). Esta situación no fue observada para los nanocompuestos de WS₂.

6. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

6.1. Conclusiones

En el presente trabajo se realizaron estudios para optimizar el proceso de exfoliación mecánica. De este diseño experimental se obtuvieron los resultados siguientes, cuando comparando el medio de exfoliación, usar NaCl como agente exfoliante llevó a un mayor rendimiento y a soluciones más concentradas de las dispersiones de los materiales bidimensionales. Referente a la velocidad de molienda, 450 RPM llevaron a una obtención de un mayor rendimiento final, utilizando un tiempo de molienda de 2 horas.

Fueron obtenidos nanocompuestos de DMTs con grafeno en diversas proporciones por síntesis hidrotermal, la morfología de estos materiales sintetizados fue estudiada utilizando microscopia de barradura, difracción de rayos X y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X. los resultados obtenidos mostraron una distribución homogénea de los componentes en los diferentes nanocompuestos.

Los resultados de la microscopia de barradura para el nanocompuesto MoS₂:WS₂:Grafeno (1:1:1) mostró una morfología diferente al resto de los otros nanocompuestos sintetizados, situación que fue también observada en los análisis de difracción de este material con la aparición de una nueva fase cristalográfica diferente a la que se observó en el resto de los nanocompuestos.

6.2. Trabajos futuros

Finalmente, para complementar y mejorar los resultados del presente trabajo proponemos:

1. Realizar otras caracterizaciones en los nanocompuestos que nos permitan tener más informaciones sobre sus propiedades.
2. Estudiar las propiedades catalíticas de los nanocompuestos dirigido principalmente a la reacción de evolución de hidrógeno.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD MUTALIB, M. *et al.* Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. *In*: HILAL, N. *et al.* (Eds.). **Membrane Characterization**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2017. p. 161–179.
- ACERCE, M.; VOIRY, D.; CHHOWALLA, M. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 4, p. 313–318, 2015. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nnano.2015.40>.
- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 132–145, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr900070d>.
- BACKES, C. *et al.* Functionalization of Liquid-Exfoliated Two-Dimensional 2H-MoS₂. **Angewandte Chemie**, v. 127, n. 9, p. 2676–2680, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.201409412>.
- BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, v. 2, n. 6, p. 1821–1871, 2021. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D0MA00807A>.
- BARI, R. *et al.* Electronic Supplementary Material for: Liquid phase exfoliation and crumpling of inorganic nanosheets. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 14, p. 1–20, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CP00294J>.
- BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, p. 930–933, 1986. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- BIRKHOLZ, M. Principles of X-ray Diffraction. *In*: **Thin Film Analysis by X-Ray Scattering**. 1. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. p. 1–40.
- BOURLINOS, A. B. *et al.* Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes. **Small**, v. 5, n. 16, p. 1841–1845, 2009. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smll.200900242>.
- CASTRO NETO, A. H. *et al.* The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- CHEN, Y. *et al.* One-dimensional nanomaterials synthesized using high-energy ball milling and annealing process. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 7, n. 8, p. 839–846, 2006. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1016/j.stam.2006.11.014>.
- CHHOWALLA, M. *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 263–275, 2013. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nchem.1589>.

CHOI, W. *et al.* Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. **Materials Today**, v. 20, n. 3, p. 116–130, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702116302917>.

COLEMAN, J. N. *et al.* Supporting Online Material for: Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. **Science**, v. 331, n. 6017, p. 1–37, 2011a. Disponível em: https://www.science.org/doi/suppl/10.1126/science.1194975/suppl_file/coleman.som.pdf.

COLEMAN, J. N. *et al.* Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. **Science**, v. 331, n. 6017, p. 568–571, 2011b. Disponível em: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1194975>.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction: Pearson New International Edition**. 3. ed. Harlow, Essex, England: Pearson Education Limited, 2013.

DAMINELLI, L. M. **Obtenção e caracterização de Heteroestruturas Bidimensionais (2D/2D) construídas a partir de materiais dicalcogenetos de metais de transição**. 2019. 96 f. Mestrado em Física. Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Foz do Iguaçu, PR, BR, 2019. Disponível em: <http://dspace.unila.edu.br/123456789/5406>.

DEMAZEAU, G. Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2104–2114, 2008. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-007-2024-9>.

DING, J. *et al.* Properties, preparation, and application of tungsten disulfide: a review. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 54, n. 17, p. 173002, 2021. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/abd9e8>.

EATON, P.; WEST, P. **Atomic Force Microscopy**. 1. ed. Oxford, England, UK: Oxford University Press, 2010.

EDA, G. *et al.* Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂. **Nano Letters**, v. 11, n. 12, p. 5111–5116, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl201874w>.

ENCYCLOPEDIA.COM. **Exfoliation**. 2018. Disponível em: <https://www.encyclopedia.com/earth-and-environment/minerals-mining-and-metallurgy/metallurgy-and-mining-terms-and-concepts/exfoliation>. Acesso em: 18 dez. 2021.

FANG, Y. *et al.* Janus electrochemical exfoliation of two-dimensional materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 45, p. 25691–25711, 2019. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TA10487A>.

FRANKEL, R. S.; AITKEN, D. W. Energy-Dispersive X-Ray Emission Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 24, n. 6, p. 557–566, 1970. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1366/000370270774372308>.

GANATRA, R.; ZHANG, Q. Few-Layer MoS₂: A Promising Layered Semiconductor. **ACS Nano**, v. 8, n. 5, p. 4074–4099, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn405938z>.

GAO, E. *et al.* Mechanical exfoliation of two-dimensional materials. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 115, p. 248–262, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509618300280>.

GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der Waals heterostructures. **Nature**, v. 499, n. 7459, p. 419–425, 2013. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nature12385>.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nmat1849>.

GOLDSTEIN, J. I. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 4. ed. New York, NY, US: Springer New York, 2018.

HAN, S. A.; BHATIA, R.; KIM, S.-W. Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nano Convergence**, v. 2, n. 1, p. 17, 2015. Disponível em: <https://nanoconvergencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40580-015-0048-4>.

HERNANDEZ, Y. *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 9, p. 563–568, 2008. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nnano.2008.215>.

HOH, H. Y.; BAO, Q. Introduction. *In*: BAO, Q.; HOH, H. Y. (Eds.). **2D Materials for Photonic and Optoelectronic Applications**. 1. ed. Sawston, UK: Woodhead Publishing Elsevier, 2020. p. 1–35.

HUO, C. *et al.* 2D materials via liquid exfoliation: a review on fabrication and applications. **Science Bulletin**, v. 60, n. 23, p. 1994–2008, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2095927316302535>.

IQBAL, P.; PREECE, J. A.; MENDES, P. M. Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches. *In*: STEED, J. W.; GALE, P. A. (Eds.). **Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials**. 1. ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. p. 1–14.

JARIWALA, D. *et al.* Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. **ACS Nano**, v. 8, n. 2, p. 1102–1120, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn500064s>.

JIANG, X.; HIGUCHI, T.; JINNAI, H. Scanning Electron Microscopy. *In*: MAEDA, M. *et al.* (Eds.). **Molecular Soft-Interface Science: Principles, Molecular Design, Characterization and Application**. Tokyo, Japan: Springer Japan KK, 2019. p. 141–146.

JONES, A. C.; HITCHMAN, M. L. Overview of Chemical Vapour Deposition. *In*: JONES, A. C.; HITCHMAN, M. L. (Eds.). **Chemical Vapour Deposition**. Cambridge, England, UK: Royal Society of Chemistry, 2009. p. 1–36.

- KAM, K. K.; PARKINSON, B. A. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 463–467, 1982. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j100393a010>.
- KE, Q. *et al.* Strong Charge Transfer at 2H–1T Phase Boundary of MoS₂ for Superb High-Performance Energy Storage. **Small**, v. 15, n. 21, p. 1900131, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smll.201900131>.
- KEMP, T. J.; ALCOCK, N. W. 100 Years of X-ray Crystallography. **Science Progress**, v. 100, n. 1, p. 25–44, 1 mar. 2017. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.3184/003685017X14858694684395>.
- KHAN, U. *et al.* High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. **Small**, v. 6, n. 7, p. 864–871, 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smll.200902066>.
- KNOLL, V. M. Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper. **Zeitschrift für technische Physik**, v. 16, n. 11, p. 467–475, 1935. Disponível em: http://xrm.phys.northwestern.edu/research/pdf_papers/1935/knoll_ztp_1935.pdf.
- KUC, A. Low-dimensional transition-metal dichalcogenides. *In*: SPRINGBORG, M.; JOSWIG, J.-O. (Eds.). **Chemical Modelling**. Specialist Periodical Report - Chemical Modelling. 1. ed. Cambridge, England, UK: Royal Society of Chemistry, 2015. v. 11, p. 1–29.
- KUC, A.; ZIBOUCHE, N.; HEINE, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂. **Physical Review B**, v. 83, n. 24, p. 245213, 2011. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.245213>.
- LANGFORD, J. I.; LOUËR, D. Powder diffraction. **Reports on Progress in Physics**, v. 59, n. 2, p. 131–234, 1996. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/59/2/002>.
- LATE, D. J.; BHAT, A.; ROUT, C. S. Fundamentals and Properties of 2D Materials in General and Sensing Applications. *In*: HYWEL, M.; ROUT, C. S.; LATE, D. J. (Eds.). **Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials**. 1. ed. Sawston, UK: Woodhead Publishing Elsevier, 2019. p. 5–24.
- LE, T. *et al.* Exfoliation of 2D Materials for Energy and Environmental Applications. **Chemistry – A European Journal**, v. 26, n. 29, p. 6360–6401, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202000223>.
- LI, H.; WANG, X. Solvothermal Synthesis of Nanomaterials. *In*: YIN, Y.; LU, Y. (Eds.). **Handbook of Synthetic Methodologies and Protocols of Nanomaterials**. Volume 18 of World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology. 1. ed. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd., 2019. p. 23–58.
- LI, X. *et al.* Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property relationships for electronics and optoelectronics. **Applied Physics Reviews**, v. 4, n. 2, p. 021306, 2017. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4983646>.

LI, Z. *et al.* Wet-chemical synthesis of two-dimensional metal nanomaterials for electrocatalysis. **National Science Review**, 2021. Disponível em: <https://academic.oup.com/nsr/advance-article/doi/10.1093/nsr/nwab142/6348099>.

LOW, C. T. J. *et al.* Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. **Carbon**, v. 54, p. 1–21, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622312009219>.

LU, Y.-L. *et al.* Effects of Heat and Pressure on Microstructures of Isobutylene-Isoprene Rubber (IIR)/Clay Nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, n. 1, p. 27–36, 2006. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mame.200500319>.

MAK, K. F. *et al.* Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. **Physical Review Letters**, v. 105, n. 13, p. 136805, 2010. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.

MAYERHÖFER, T. G.; PAHLOW, S.; POPP, J. The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure. **ChemPhysChem**, v. 21, n. 18, p. 2029–2046, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cphc.202000464>.

MCCANN, E. Electronic Properties of Monolayer and Bilayer Graphene. *In*: RAZA, H. (Ed.). **Graphene Nanoelectronics: Metrology, Synthesis, Properties and Applications**. NanoScience and Technology. Heidelberg, Berlin, Germany: Springer-Verlag GmbH, 2011. p. 237–275.

MEI, L. *et al.* Simultaneous Electrochemical Exfoliation and Covalent Functionalization of MoS₂ Membrane for Ion Sieving. **Advanced Materials**, v. 34, n. 26, p. 2201416, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202201416>.

MICHLER, G. H. Scanning Electron Microscopy (SEM). *In*: PASCH, P. H. (Ed.). **Electron Microscopy of Polymers**. 1. ed. Heidelberg, Berlin, Germany: Springer Berlin Heidelberg, 2008. v. 1, p. 87–120.

MTIBE, A. *et al.* Fabrication and Characterization of Various Engineered Nanomaterials. *In*: HUSSAIN, C. M. (Ed.). **Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2018. p. 151–171.

MUELLER, T.; MALIC, E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. **npj 2D Materials and Applications**, v. 2, n. 1, p. 29, 2018. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/s41699-018-0074-2>.

MUSCOSO, L. *et al.* Optical, Vibrational, and Structural Properties of MoS₂ Nanoparticles Obtained by Exfoliation and Fragmentation via Ultrasound Cavitation in Isopropyl Alcohol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 7, p. 3791–3801, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp511973k>.

NICOLOSI, V. *et al.* Liquid Exfoliation of Layered Materials. **Science**, v. 340, n. 6139, p. 1226419–1226419, 2013. Disponível em: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1226419>.

NOBEL PRIZE OUTREACH AB. **The Nobel Prize in Physics 2010**. NobelPrize.org, 2021a. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>. Acesso em: 27 set. 2021.

NOBEL PRIZE OUTREACH AB. **The Nobel Prize in Physics 2015**. NobelPrize.org, 2021b. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1915/summary/>. Acesso em: 27 set. 2021.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Disponível em: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1102896>.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* 2D materials and van der Waals heterostructures. **Science**, v. 353, n. 6298, p. 461–472, 2016. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aac9439>.

PARVEZ, K. Two-Dimensional Nanomaterials: Crystal Structure and Synthesis. *In*: NURUNNABI, M.; MCCARTHY, J. R. (Eds.). **Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials**. 1. ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2019. p. 1–25.

PERKAMPUS, H.-H. **UV-VIS Spectroscopy and Its Applications**. 1. ed. Heidelberg, Berlin, Germany: Springer Berlin Heidelberg, 1992.

PETKOV, V. *et al.* Structure of nanocrystalline materials using atomic pair distribution function analysis: Study of LiMoS₂. **Physical Review B**, v. 65, n. 9, p. 092105, 2002. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.092105>.

PHYWE SYSTEME GMBH & CO. KG. **Compact AFM, Atomic Force Microscope | Phywe.de**. 2019. Disponível em: https://www.phywe.com/es/microscopio-de-fuerza-atomica-compacto-afm_1771_2702/. Acesso em: 25 fev. 2020.

PLANTZOPOULOU, A. *et al.* One-step covalent hydrophobic/hydrophilic functionalization of chemically exfoliated molybdenum disulfide nanosheets with RAFT derived polymers. **Chemical Communications**, v. 58, n. 6, p. 795–798, 2022. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1CC06195J>.

QIAO, W. *et al.* Effects of ultrasonic cavitation intensity on the efficient liquid-exfoliation of MoS₂ nanosheets. **RSC Adv.**, v. 4, n. 92, p. 50981–50987, 2014. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA09001B>.

RADISAVLJEVIC, B. *et al.* Single-layer MoS₂ transistors. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 3, p. 147–150, 2011. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nnano.2010.279>.

REICHEL, R. Scanning Electron Microscopy. *In*: HAWKES, P. W.; SPENCE, J. C. H. (Eds.). **Science of Microscopy**. New York, NY: Springer New York, 2007. v. 1, p. 133–272.

RETSCH GMBH. **Molino de bolas planetario PM 100**. 2021. Disponível em: <https://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-de-bolas/molinos-planetarios-bolas-pm-100/funcionamiento-caracteristicas/>. Acesso em: 19 dez. 2021.

- RIDDICK, J. A.; BUNGER, W. B.; SAKANO, T. K. **Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification**. 4. ed. Hoboken, New Jersey, U.S.: Wiley-Interscience, 1986.
- RUGAR, D.; HANSMA, P. Atomic Force Microscopy. **Physics Today**, v. 43, n. 10, p. 23–30, 1990. Disponível em: <http://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/1.881238>.
- SCHUTTE, W. J.; DE BOER, J. L.; JELLINEK, F. Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 70, n. 2, p. 207–209, 1987. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022459687900570>.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 7th. ed. Boston, MA, USA: Cengage Learning, 2017.
- SPLENDIANI, A. *et al.* Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. **Nano Letters**, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl903868w>.
- SPRINGER NATURE LIMITED. **Chemical synthesis**. 2021. Disponível em: <https://www.nature.com/subjects/synthesis>. Acesso em: 18 dez. 2021.
- STOLLE, A.; RANU, B. (EDS.). **Ball Milling Towards Green Synthesis: Applications, Projects, Challenges**. Cambridge, England, UK: Royal Society of Chemistry, 2014.
- SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1–2, p. 1–184, 2001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642599000109>.
- TAN, C.; ZHANG, H. Wet-chemical synthesis and applications of non-layer structured two-dimensional nanomaterials. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 7873, 2015. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/ncomms8873>.
- TAO, P. *et al.* Recent advances in exfoliation techniques of layered and non-layered materials for energy conversion and storage. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 41, p. 23512–23536, 2019. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TA06461C>.
- TONNDORF, P. *et al.* Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. **Optics Express**, v. 21, n. 4, p. 4908, 2013. Disponível em: <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-21-4-4908>.
- TRUCANO, P.; CHEN, R. Structure of graphite by neutron diffraction. **Nature**, v. 258, n. 5531, p. 136–137, nov. 1975. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/258136a0>.
- VON ARDENNE, M. B. **Elektronen-Übermikroskopie: Physik · Technik · Ergebnisse**. 1. ed. Heidelberg, Berlin, Germany: Springer Berlin Heidelberg, 1940.
- WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. **Physical Review**, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622>.

WALTON, R. I. Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 31, n. 4, p. 230–238, 2002. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b105762f>.

WANG, H. *et al.* Synthesis, properties, and optoelectronic applications of two-dimensional MoS₂ and MoS₂-based heterostructures. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 16, p. 6101–6127, 2018. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8CS00314A>.

WANG, J.; LI, G.; LI, L. Synthesis Strategies about 2D Materials. *In*: NAYAK, P. K. (Ed.). **Two-dimensional Materials - Synthesis, Characterization and Potential Applications**. 1. ed. London, England, UK: InTech, 2016. p. 1–20.

WANG, Y. *et al.* Electron mobility in monolayer WS₂ encapsulated in hexagonal boron-nitride. **Applied Physics Letters**, v. 118, n. 10, p. 102105, 2021. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0039766>.

WILSON, J. A.; YOFFE, A. D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. **Advances in Physics**, v. 18, n. 73, p. 193–335, 1969. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018736900101307>.

WU, M. *et al.* Synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides for electronics and optoelectronics. **InfoMat**, v. 3, n. 4, p. 362–396, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/inf2.12161>.

YANG, S. *et al.* Emerging 2D Materials Produced via Electrochemistry. **Advanced Materials**, v. 32, n. 10, p. 1907857, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201907857>.

YANG, Y. *et al.* Electrochemical exfoliation of graphene-like two-dimensional nanomaterials. **Nanoscale**, v. 11, n. 1, p. 16–33, 2019. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8NR08227H>.

YAZYEV, O. V.; KIS, A. MoS₂ and semiconductors in the flatland. **Materials Today**, v. 18, n. 1, p. 20–30, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114002557>.

YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 22, p. 11700–11715, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA00252D>.

ZHANG, Y. J. *et al.* 2D crystals of transition metal dichalcogenide and their iontronic functionalities. **2D Materials**, v. 2, n. 4, p. 044004, 2015. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/2/4/044004>.

ZHAO, W. *et al.* Preparation of Colloidal Dispersions of Graphene Sheets in Organic Solvents by Using Ball Milling. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, p. 1–5, 2010a. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2010/528235/>.

ZHAO, W. *et al.* Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 28, p. 5817, 2010b. Disponível

em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm01354d>.

ZHAO, W. *et al.* Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS₂ and WSe₂. **ACS Nano**, v. 7, n. 1, p. 791–797, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn305275h>.

ZHOU, M. *et al.* *sd*² Graphene: Kagome Band in a Hexagonal Lattice. **Physical Review Letters**, v. 113, n. 23, p. 236802, 2014. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.236802>.