

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGE3M

**OBTENÇÃO DE NANOCAMADAS DE  $WSe_2$  POR  
ESFOLIAÇÃO EM DIFERENTES SISTEMAS DE  
SOLVENTES**

Daniel Gerchman

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre - RS

2015

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGE3M

**OBTENÇÃO DE NANOCAMADAS DE  $WSe_2$  POR  
ESFOLIAÇÃO EM DIFERENTES SISTEMAS DE  
SOLVENTES**

Daniel Gerchman

Engenheiro de Materiais

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre - RS

2015

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelos orientadores e pela banca examinadora.

Orientadora: Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Prof. Dr. Felipe Antônio Lucca Sanchez

Prof. Dr. Fernando Machado Machado

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre - RS

2015

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer a todos que me apoiaram e fizeram companhia durante o mestrado: meu pai Jacques, minha mãe Liza, meus irmãos Marcos e Júlio, meus avós Sara e David e minha namorada Amanda. Obrigado pelo amor, incentivo, compreensão e apoio em todos os momentos.

Agradeço também à minha orientadora Profa. Dra. Annelise Kopp Alves pela liberdade na escolha do tema de mestrado bem como a confiança depositada em mim e no trabalho. Obrigado Aline Tais da Rosa pelas atenciosas análises de MET; Pedro Maraschim Zancan pelas análises de potencial Zeta; a equipe do centro de microscopia eletrônica da UFRGS (CME) pelo suporte.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>viii</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>x</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>2</b>
2.1 Objetivos específicos .....	2
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
3.1 Metais de Transição Dicalcogenados (TMDs) .....	3
3.2 Disseleneto de tungstênio (WSe <sub>2</sub> ) .....	5
3.2.1 Propriedades .....	5
3.2.2 Aplicações .....	10
3.3 Métodos de produção de 2D-TMDs .....	14
3.3.1 Esfoliação mecânica .....	15
3.3.2 Intercalação e esfoliação .....	16
3.3.3 Deposição química de fase vapor (CVD) .....	17
3.3.4 Esfoliação líquida .....	19
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
4.1 Materiais e solventes utilizados .....	33
4.2 Procedimento experimental .....	33
4.2.1 Preparo das amostras .....	34
4.2.2 Esfoliação .....	34
4.2.3 Centrifugação e separação do sobrenadante .....	35
4.2.4 Caracterização .....	35
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>40</b>
5.1 Análise morfológica do pó de WSe <sub>2</sub> .....	40
5.2 Espectroscopia UV/VIS .....	42
5.3 Determinação da relação entre absorvância e concentração .....	43
5.3.1 Efeito de solventes puros .....	45
5.3.2 Mistura de solventes .....	47
5.3.3 Água e surfactante .....	52
5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	54
5.5 Estabilidade das suspensões .....	59
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>62</b>
<b>7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>64</b>
<b>ANEXO I</b> .....	<b>73</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. A família de metais de transição dicalcogenados (adaptado de Gibney). 4	4
Figura 3.2. Fases 2H e 1T de $WSe_2$ (adaptado de Tan <i>et al.</i> )..... 5	5
Figura 3.3. Presença de <i>band gap</i> indireto em $WSe_2$ <i>bulk</i> e transição para <i>band gap</i> direto em monocamadas (1L) (adaptado de Yun <i>et al.</i> ). ..... 6	6
Figura 3.4. Variação do <i>band gap</i> conforme o número de camadas em diferentes TMDs (adaptado de Yun <i>et al.</i> ). ..... 7	7
Figura 3.5. Fotoluminescência de monocamadas de $WSe_2$ . (a) Imagem óptica; (b) Fotoluminescência em vermelho próximo ao infravermelho nas regiões de monocamada . ..... 8	8
Figura 3.6. Gradual alteração da fotoluminescência de $WSe_2$ com 5 camadas (5L) até o limite da monocamada (1L) ((adaptado de Zhao <i>et al.</i> )..... 8	8
Figura 3.7. Transistor feito somente de materiais bidimensionais. (a) Fotografia do dispositivo. (b) Transparência do dispositivo e do $WSe_2$ . No detalhe, ilustração do transistor e seus componentes (adaptado de Das <i>et al.</i> ). ..... 10	10
Figura 3.8. Desenho esquemático de um diodo p-n utilizando $WSe_2$ . Camada isolante pode ser de SiN, $HfO_2$ ou BN. Esferas azuis (lado esquerdo) representam elétrons, esferas laranjas (lado direito) buracos ( <i>holes</i> )..... 11	11
Figura 3.9. Esquema representativo da formação de hidrogênio pela fotocatalise da água. .... 12	12
Figura 3.10. Análise de estrutura eletrônica de diferentes TMDs para atividade fotocatalítica de decomposição da água. Tracejado largo (em verde) indicativos dos potenciais redox da água em pH 7 e pontilhado (em vermelho) em pH 0. .... 13	13
Figura 3.11. Principais métodos de produção de monocamadas de TMDs: (a) esfoliação mecânica; (b) intercalação e esfoliação; (c) deposição química de fase vapor (CVD); (d) esfoliação líquida (adaptado de Nicolosi <i>et al.</i> )..... 14	14
Figura 3.12. $WSe_2$ esfoliado mecanicamente sobre substrato de 270 nm espessura de $SiO_2$ . (a) Imagem óptica; (b) AFM (c); Medidas de contraste e altura da monocamada. .... 15	15
Figura 3.13. Alteração do caráter semicondutor de monocamadas de $WSe_2$ devido uso de n-butill lítio. Reversibilidade com tratamento térmico (adaptado de Ma <i>et al.</i> ). ..... 17	17
Figura 3.14. a) Diagrama esquemático de produção de $WSe_2$ por CVD; b) monocamada triangular do material sintetizado (adaptado de Huang <i>et al.</i> ). ..... 18	18
Figura 3.15. Diagrama esquemático de síntese de monocamadas de $WSe_2$ a partir de pó de $WSe_2$ por CVT. .... 18	18

Figura 3.16. Visualização, através de tratamento com radiação UV, de contornos de grão em monocamadas de $WSe_2$ sintetizadas por CVD. ....	19
Figura 3.17. Representação das etapas da esfoliação líquida. ....	20
Figura 3.18. Fluxograma exemplificando as etapas da esfoliação líquida para obtenção de dispersão de material esfoliado com poucas camadas. ....	20
Figura 3.19. Esfoliação líquida de grafite. Influência da quantidade inicial de material na concentração final da dispersão. No detalhe, rendimento do processo em função da concentração inicial de grafite (adaptado de Lotya <i>et al.</i> <sup>[5]</sup> ).....	21
Figura 3.20. Consequências de uma escolha adequada e inadequada do solvente utilizado na esfoliação líquida. ....	22
Figura 3.21. Tipos de ultrassom. (a) Tipo banho. (b) Tipo ponteira.....	23
Figura 3.22. Influência do tempo de ultrassom na concentração de dispersões geradas pela esfoliação de diferentes materiais em camadas em água com surfactante (adaptado de Guardia <i>et al.</i> ).....	24
Figura 3.23. Efeito da potência de ultrassom na esfoliação de materiais em camadas (adaptado de Guardia <i>et al.</i> ). ....	25
Figura 3.24. Seleção do tamanho de partículas conforme a velocidade de centrifugação.....	26
Figura 3.25. Estabilidade termodinâmica (representada por $(\gamma l g \cos \theta)$ ) em diferentes misturas de solventes: a) $MoS_2$ e b) grafite (adaptado de Halim <i>et al.</i> )..	29
Figura 3.26. Efeito do tamanho molecular do solvente na esfoliação de $MoS_2$ . (a) máximos de absorvância de misturas entre álcoois e água em relação ao tamanho molecular, analisado como massa molecular. (b) moléculas de solvente de maior tamanho separam camadas superando forças de van der Waals. (c) moléculas pequenas de solvente são expelidas devido atração entre camadas. (adaptada de Halim <i>et al.</i> ).....	30
Figura 3.27. Exemplos de aplicações de materiais produzidos por esfoliação líquida: (a) materiais compósitos; (b) degradação fotocatalítica de corante; (c) eletrodos para baterias íon-sódio; (d) impressão de dispositivos <sup>[64,66,86]</sup> .....	32
Figura 3.28. Utilização de estêncil para impressão de dispositivos: (a) vista lateral; (b) vista superior; (c) impressão com resolução de 5 $\mu m$ .....	32
Figura 4.1. Fluxograma do procedimento experimental empregado neste trabalho.	33
Figura 4.2. Procedimento para construção de curva relacionando absorvância e concentração.....	37
Figura 5.1. Microscopia eletrônica de varredura do pó de $WSe_2$ (Alfa Aesar) antes da esfoliação. ....	40

Figura 5.2. Distribuição do tamanho das partículas de WSe <sub>2</sub> em termos de sua maior dimensão.....	41
Figura 5.3. Imagem de MEV evidenciando estrutura em camadas do pó inicial de WSe <sub>2</sub> .....	42
Figura 5.4: Espectro de absorvância típico de dispersão de WSe <sub>2</sub> em 30% isopropanol em água.....	43
Figura 5.5. Curva relacionando a absorvância da suspensão com a concentração de WSe <sub>2</sub> presente nesta suspensão. ....	44
Figura 5.6. Aspecto das dispersões de WSe <sub>2</sub> em NMP. a) após mistura de WSe <sub>2</sub> com o solvente; b) após a etapa de ultrassom, suspensão de WSe <sub>2</sub> contendo mistura de multicamadas e monocamadas; c) sobrenadante coletado após centrifugação.....	46
Figura 5.7. Variação da absorvância (ou concentração de WSe <sub>2</sub> ) do sobrenadante em misturas com diferentes teores de diferentes álcoois e água.....	48
Figura 5.8. Valores de absorvância de dispersões (ou concentração de WSe <sub>2</sub> ) em diferentes proporções de água e álcoois, relacionados aos valores de tensão superficial destas misturas de solventes. ....	49
Figura 5.9. Relação entre o tamanho da molécula do solvente, expressa por massa molar, e a absorvância e concentração de dispersões de WSe <sub>2</sub> esfoliadas.....	50
Figura 5.10. Valores de absorção e concentração médios de WSe <sub>2</sub> em diferentes solventes após esfoliação. ....	51
Figura 5.11. Fotografia indicando as diferenças de coloração (concentração) de suspensões de WSe <sub>2</sub> em NMP, 30% isopropanol e, água + SDS. ....	52
Figura 5.12. Absorvância e concentração das suspensões de WSe <sub>2</sub> geradas na esfoliação com solventes puros (azul), mistura de solventes (verde) e em água com surfactante (vermelho). ....	53
Figura 5.13. Imagem obtida por MET das partículas de WSe <sub>2</sub> esfoliado presentes no sobrenadante de uma dispersão em 30% isopropanol e água. ....	54
Figura 5.14. Distribuição de tamanho de partículas de WSe <sub>2</sub> após esfoliação a partir de imagens obtidas por MET. ....	55
Figura 5.15. WSe <sub>2</sub> parcialmente esfoliado observado por MET. ....	56
Figura 5.16. Partículas de WSe <sub>2</sub> após esfoliação observadas por MET: (a) material parcialmente esfoliado com a presença de WSe <sub>2</sub> com diversas camadas; (b) detalhe da imagem com indicativos de espessura das camadas. ....	57
Figura 5.17. Monocamada de WSe <sub>2</sub> com aproximadamente 90 nm em sua maior dimensão.....	58

Figura 5.18. Monocamada com aproximadamente 350 nm de comprimento.....	58
Figura 5.19. Cubetas utilizadas na análise de potencial Zeta. À esquerda, recipiente degradado pelo solvente NMP impossibilitando a medida; à direita, a fim de comparação, uma cubeta antes do uso. ....	60
Figura 5.20. Redução da concentração (absorbância) de $WSe_2$ nas suspensões devido à precipitação nos sistemas de água com surfactante, 30% isopropanol e NMP. À esquerda (em azul) medida logo após a esfoliação e centrifugação; à direita (em vermelho) após 7 dias de repouso. ....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Valores de <i>band gap</i> de diferentes TMDs conforme seus constituintes. Em destaque, o WSe <sub>2</sub> monocamada (2D) e não esfoliado (3D). .....	4
Tabela 3.2. Dados de módulo de elasticidade linear de diferentes materiais bidimensionais <sup>[21, 22]</sup> .....	9
Tabela 4.1. Dados utilizados para análise de potencial Zeta <sup>[90,91]</sup> .....	39
Tabela 5.1. Dados para geração de curva absorvância x concentração.....	44
Tabela 5.2. Comparação entre solventes puros na esfoliação de WSe <sub>2</sub> . Absorvâncias do sobrenadante são medidas em relação ao maior valor encontrado. ....	47

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2D	Bidimensional
2D-TMDs	Monocamada de metal de transição dicalcogenado
3D	Tridimensional
AFM	Microscopia de força atômica
CMC	Concentração Micelar Crítica
CVD	Deposição química de fase vapor
CVT	Transporte químico de fase vapor
FET	Transistor de efeito de campo
h-BN	Nitreto de Boro hexagonal
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
LED	Diodo emissor de luz
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NIR	Infravermelho próximo
NMP	N-Metil-2-pirrolidona
PET	Politereftalato de etileno
PMMA	Polimetil meta acrilato
RPM	Rotações por minuto
SDS	Dodecil sulfato de sódio
TMDs	Metais de transição dicalcogenados
UV/VIS	Espectroscopia no ultravioleta-visível

## RESUMO

O Disseleneto de Tungstênio ( $WSe_2$ ) é um semicondutor da família dos metais de transição dicalcogenados (TMDs) com estrutura em camadas. Este material pode ser esfoliado para obtenção de monocamadas bidimensionais de propriedades distintas com promissoras aplicações em dispositivos optoeletrônicos, fotocatalise, entre outros. A obtenção de TMDs em baixas temperaturas e em larga escala pode ser realizada através da técnica de esfoliação líquida, porém esta técnica ainda não foi abordada na literatura para produção de  $WSe_2$  bidimensional. Neste contexto, neste trabalho foram obtidas por esfoliação líquida em diferentes sistemas de solventes monocamadas e poucas camadas de  $WSe_2$ . A maximização da concentração da suspensão resultante foi estudada pela seleção de solventes para o processo. Três diferentes estratégias foram comparadas: esfoliação em solventes puros, em mistura de solventes e soluções aquosas com surfactante. A N-metil-2-pirrolidona (NMP), solvente amplamente utilizado na literatura para esfoliação de outros TMDs, gerou suspensões de mais elevada concentração entre os solventes puros testados (0,0036mg/ml). Entretanto, uma simples mistura de 30% isopropanol em água ou uma solução aquosa com surfactante (SDS) superaram o desempenho do NMP com concentrações de 0,0048mg/ml e 0,0066mg/ml respectivamente, oferecendo uma alternativa de baixa toxicidade e ponto de ebulição que facilitam a posterior aplicação do material obtido. Uma tensão superficial ideal de  $28 \text{ mN.m}^{-1}$  foi proposta para o processo, e a influência do tamanho molecular do solvente também foi considerada. O uso de surfactante em água tornou possível a esfoliação de  $WSe_2$  em soluções aquosas. A análise de diferentes sistemas de solventes sob as mesmas condições de processamento permitiu adequada comparação entre estes sistemas e revelaram parâmetros ideais para produção de  $WSe_2$  por esfoliação líquida.

## ABSTRACT

Tungsten diselenide ( $\text{WSe}_2$ ) is a semiconductor material from the transition metal dichalcogenides family (TMDs) with a layered structure. These materials can be exfoliated in order to obtain two-dimensional monolayers with distinct properties and promising applications in optoelectronic devices, photocatalysis among others. Its production in low temperatures and large scale can be performed by liquid exfoliation method. However, this technique has not been covered yet in the literature for the production of two-dimensional  $\text{WSe}_2$ . In this work, monolayers and few-layered  $\text{WSe}_2$  were produced by liquid exfoliation. The maximization of concentration in the resulting suspension was studied by selecting the most suitable solvent for this process. Three different strategies were compared: exfoliation in pure solvents, in a mixture of solvents and in aqueous solutions with surfactant. N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), a solvent that is largely used in the literature for exfoliation of other TMDs, produced suspensions with the highest concentration among the pure solvents (0.0036mg/ml). However, a simple mixture of 30% propan-2-ol in water or an aqueous solution with surfactant (SDS) surpassed its performance resulting in concentrations of 0.0048mg/ml e 0.0066mg/ml respectively. An optimal surface tension of  $28 \text{ mN.m}^{-1}$  was proposed and the influence of the molecular size of the solvent was also considered. The use of surfactant in water makes feasible the exfoliation of  $\text{WSe}_2$  in aqueous solutions. The analysis of different exfoliation approaches under same processing conditions permitted an adequate comparison between different solvent systems and reveal optimal parameters for high yield liquid exfoliation of  $\text{WSe}_2$ .

# 1 INTRODUÇÃO

A obtenção de filmes cristalinos bidimensionais era antes considerada apenas teórica, devido à instabilidade causada pela temperatura e a diminuição do ponto de fusão do material com a redução de sua espessura<sup>[1]</sup>. Foi então que em 2004 Geim e Novoselov produziram pela primeira vez o grafeno, uma camada monoatômica de carbono hexagonal, introduzindo um novo campo de pesquisa de materiais bidimensionais<sup>[2]</sup>.

O grafeno foi obtido pelo método de esfoliação mecânica, que possui baixa produtividade<sup>[2]</sup>. Visando a viabilidade de produção em maiores quantidades, técnicas alternativas foram desenvolvidas tal como a esfoliação líquida utilizando ultrassom<sup>[3]</sup>. Este método de produção pode ser realizado em três diferentes sistemas de solventes: solventes puros<sup>[3]</sup>, em mistura de solventes<sup>[4]</sup> ou em soluções aquosas com surfactante<sup>[5]</sup>.

A partir das pesquisas realizadas com o grafeno, recentemente está ganhando destaque a família de materiais de metais de transição dicalcogenados (TMDs). Estes possuem uma estrutura em camadas que pode ser esfoliada, analogamente ao que ocorre com o grafeno, obtendo-se materiais bidimensionais com diversas promissoras aplicações<sup>[6]</sup>.

O disseleneto de tungstênio ( $WSe_2$ ) é um metal de transição dicalcogenado semicondutor relativamente pouco estudado. A esfoliação líquida deste material ainda não foi reportada em artigos científicos (até Novembro de 2015).

Neste contexto, foi realizada neste trabalho a esfoliação líquida de  $WSe_2$  a fim de se obter suspensões concentradas do material em nanocamadas. São comparados três sistemas (solventes puros, mistura de solventes e solução aquosa com surfactante) para adequada seleção do sistema para este processo, estudando-se parâmetros como tensão superficial e tamanho molecular do solvente para otimização do processo e torna-lo economicamente atrativo para aplicações em compósitos<sup>[7]</sup>, fotodegradação de matéria orgânica<sup>[8]</sup> e dispositivos impressos<sup>[9]</sup>.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral a obtenção de dispersões coloidais de nanocamadas de  $\text{WSe}_2$  através da técnica de esfoliação líquida e a seleção do sistema ideal de solventes para a otimização deste processo.

### 2.1 Objetivos específicos

Com este objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram buscados:

- Comparação entre esfoliação de  $\text{WSe}_2$  em solventes puros, mistura de solventes e soluções aquosas com surfactante sob as mesmas condições de processamento;
- Identificação de proporções ideais entre diferentes álcoois e água para maximização da concentração de  $\text{WSe}_2$  após esfoliação;
- Estudo da influência de parâmetros como tensão superficial e tamanho molecular (abordado como massa molar) do solvente no desempenho do processo;
- Análise da microestrutura do  $\text{WSe}_2$  antes e depois da esfoliação para identificação de efeitos do processamento na estrutura do material;
- Avaliação da estabilidade das dispersões coloidais produzidas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Metais de Transição Dicalcogenados

Em 2004, pela primeira vez foi isolada uma monocamada de grafite, abrindo uma nova área de pesquisa de materiais bidimensionais<sup>[2]</sup>. Com apenas um átomo de espessura, o grafeno possui propriedades incomuns devido ao confinamento quântico<sup>[10]</sup>, gerando interesse da comunidade científica para sua produção e aplicação em dispositivos eletrônicos transparentes e flexíveis<sup>[11]</sup>. Entretanto, possui naturalmente *band gap* zero<sup>[2]</sup>, impedindo sua aplicação de forma eficiente como principal material em dispositivos que necessitem materiais semicondutores, como transistores, diodos, células solares, entre outros. Assim, outros materiais em camadas que podem ser reduzidos (esfoliados) a monocamadas começaram a ganhar destaque, como os metais de transição dicalcogenados (TMDs)<sup>[12]</sup>.

A família dos TMDs representa uma grande variedade de materiais com fórmula geral  $\text{MX}_2$ , onde M é um metal de transição do grupo IV, V, ou VI e X é um átomo de calcogênio. Dentre os integrantes desta família estão, por exemplo,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  e  $\text{WSe}_2$ . Nestes compostos os átomos se arranjam em camadas triatômicas X-M-X, onde os metais e calcogênios estão ligados por forças covalentes, enquanto as camadas interagem entre si por forças de van der Waals. Estas fracas ligações entre camadas possibilita a esfoliação e isolamento de monocamadas dos TMDs (Figura 3.1)<sup>[13]</sup>.

Dependendo da combinação entre metais de transição e calcogênios, os TMDs podem exibir características tanto semicondutoras quanto metálicas<sup>[14]</sup>. Analogamente ao grafeno, quando em monocamadas os TMDs (2D-TMDs) têm suas propriedades alteradas se comparados ao material não esfoliado (*bulk*), como graduais mudanças nos valores de *band gap* conforme a redução do número de camadas (Tabela 3.1).

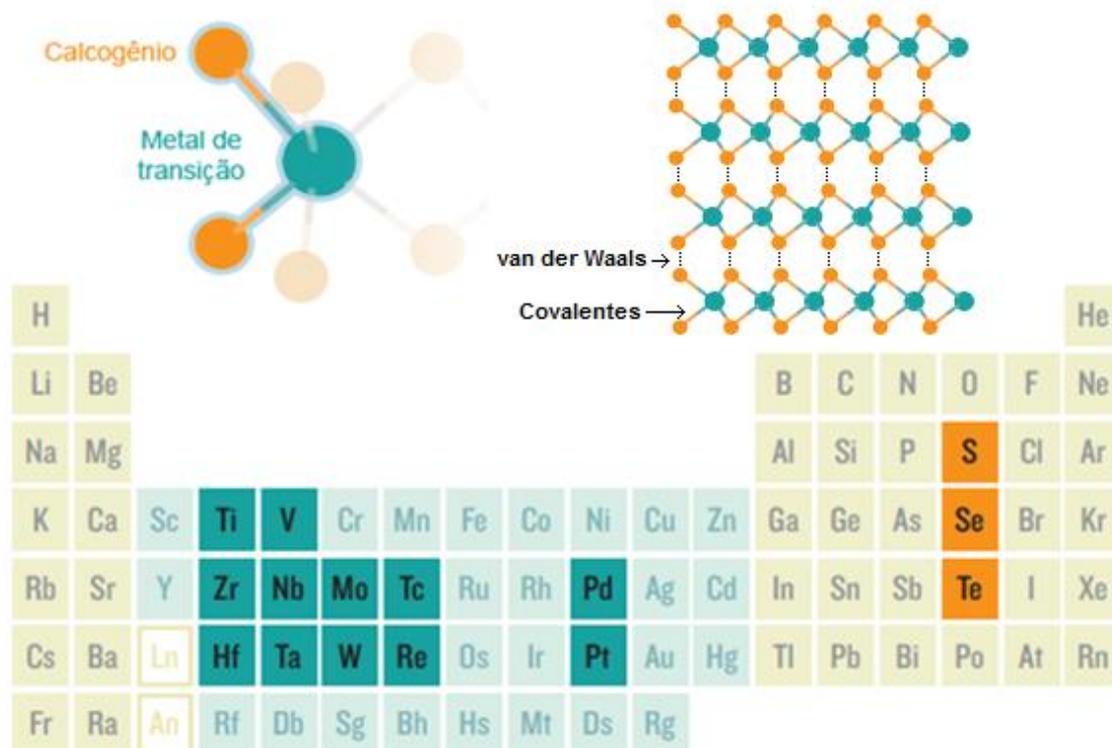


Figura 3.1. A família de metais de transição dicalcogenados (adaptado de Gibney<sup>[13]</sup>).

Tabela 3.1. Valores de *band gap* de diferentes TMDs conforme seus constituintes. Em destaque, o WSe<sub>2</sub> monocamada (2D) e não esfoliado (3D)<sup>[14]</sup>.

<b>Band gap (eV)</b>		<b>Mo</b>	<b>W</b>	<b>Ti</b>	<b>Zr</b>	<b>Hf</b>	<b>V</b>	<b>Ni</b>	<b>Pd</b>	<b>Pt</b>
<b>S</b>	<b>2D</b>	1,8-2,1	1,8-2,1	0,65	1,2	1,3	1,1	0,6	1,2	1,9
	<b>3D</b>	1,0-1,3	1,3-1,4	0,3	1,6	1,6	Metal	0,3	1,1	1,8
<b>Se</b>	<b>2D</b>	1,4-1,7	1,5-1,7	0,5	0,7	0,7	Metal	0,1	1,1	1,5
	<b>3D</b>	1,1-1,4	1,2-1,5	Metal	0,8	0,6	Metal	Metal	1,3	1,4
<b>Te</b>	<b>2D</b>	1,1-1,3	1,0	0,1	0,4	0,3	Metal	Metal	0,3	0,8
	<b>3D</b>	1,0-1,2	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal	0,2	0,8

Devido às suas características únicas como espessura, transparência, flexibilidade, *band gap* e mobilidade de portadores de carga, os 2D-TMDs despertam considerável interesse a esta classe de semicondutores que podem ser aplicados em uma nova geração de dispositivos eletrônicos com novas funções ou desempenho, como por exemplo, eletrônicos transparentes e flexíveis<sup>[14]</sup>.

### 3.2 Disseleneto de tungstênio (WSe<sub>2</sub>)

Relativamente pouco estudado se comparado a outros materiais da mesma família, o disseleneto de tungstênio (WSe<sub>2</sub>) é um metal de transição dicalcogenado que recentemente chama atenção da comunidade científica por suas possíveis aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos<sup>[6]</sup>.

O WSe<sub>2</sub> apresenta duas principais formas polimórficas: trigonal prismática (2H-WSe<sub>2</sub>, 1H em monocamada), que possui caráter semicondutor e possui grande estabilidade; e octaédrica (1T-WSe<sub>2</sub>) com características metálicas e instável<sup>[15]</sup> (Figura 3.2).

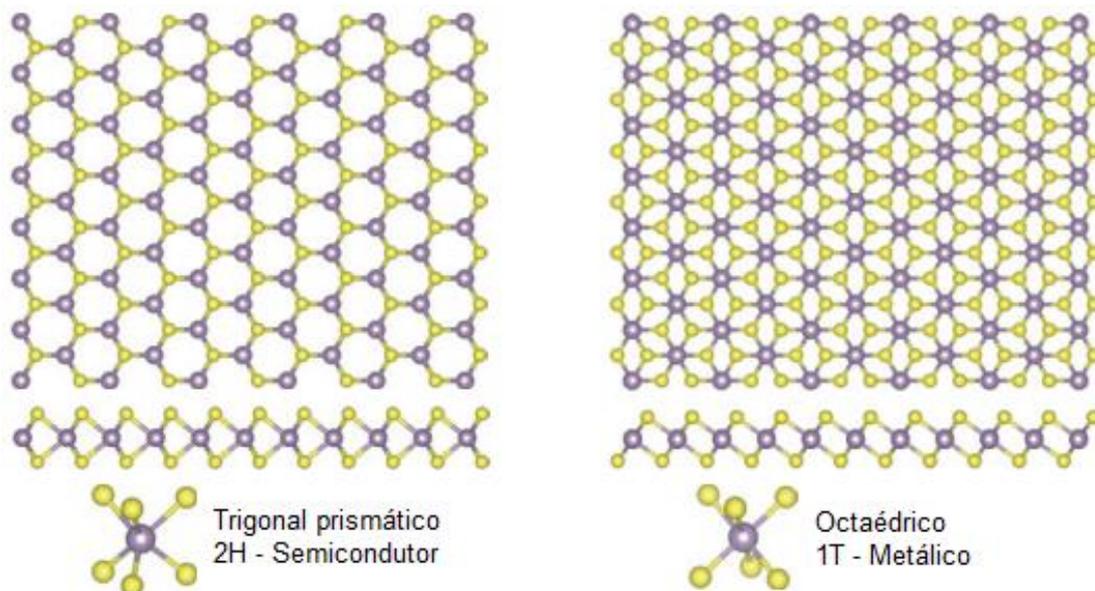


Figura 3.2. Fases 2H e 1T de WSe<sub>2</sub> (adaptado de Tan *et al.*<sup>[16]</sup>).

#### 3.2.1 Propriedades

### 3.2.1.1 Propriedades elétricas

Em sua forma não esfoliada (*bulk*), o disseleneto de tungstênio possui um *band gap* indireto com valor de 1,2 eV<sup>[17]</sup>. Assim, para ocorrer uma transição eletrônica da banda de valência para de condução, é necessário a absorção de uma radiação com comprimento de onda de 1033 nm, correspondendo ao infravermelho próximo (NIR). Como consequência do *band gap* indireto, é necessário que além da energia correspondente à diferença entre as bandas de condução e valência ocorra a absorção de fônons para possibilitar uma transição eletrônica com geração de par elétron-buraco. Da mesma maneira, a recombinação do par elétron-buraco ocorre em probabilidades menores, sendo desaconselhável a utilização do material para aplicações onde estas transições ou recombinações sejam necessárias, como diodos emissores de luz (LED) e células fotovoltaicas<sup>[18]</sup>.

Interessantemente, o *band gap* que em *bulk* é indireto, se torna direto quando o WSe<sub>2</sub> é esfoliado a ponto de possuir apenas uma monocamada (Figura 3.3) devido ao confinamento quântico. Tal característica traz como consequência uma intensa fotoluminescência em monocamadas<sup>[19]</sup> e torna este material uma boa alternativa para aplicações em optoeletrônicos.

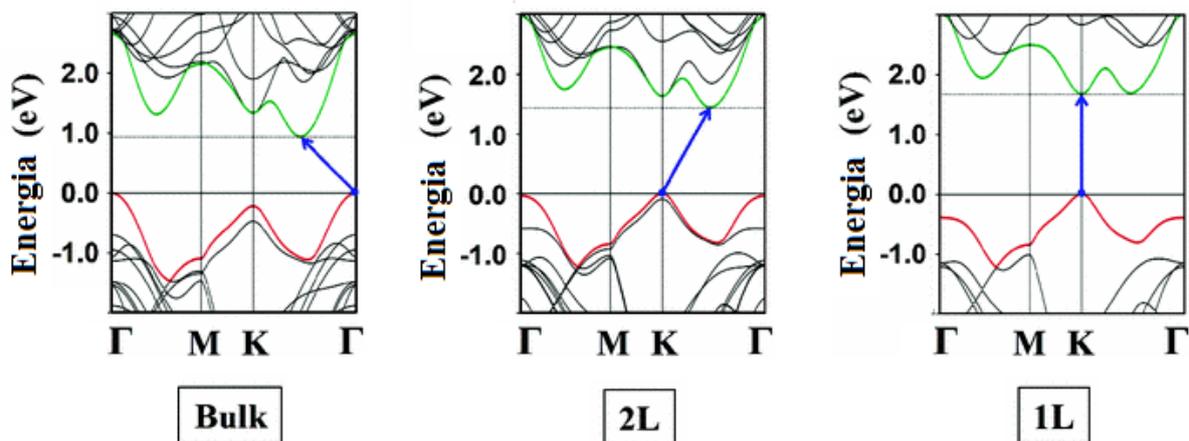


Figura 3.3. Presença de *band gap* indireto em WSe<sub>2</sub> *bulk* e transição para *band gap* direto em monocamadas (1L) (adaptado de Yun *et al.*<sup>[20]</sup>).

Além da transição de *band gap* indireto para direto, a própria energia do *band gap* se altera conforme a diminuição de camadas (Figura 3.4). Na forma não esfoliada, possui *band gap* de 0,97 a 1,2 eV, ocorrendo variação devido a diferentes abordagens de cálculo das estruturas<sup>[20,21]</sup>. Com a esfoliação há uma alteração gradual em seu valor até 1,7 eV em monocamadas devido ao confinamento quântico<sup>[16,18]</sup>.

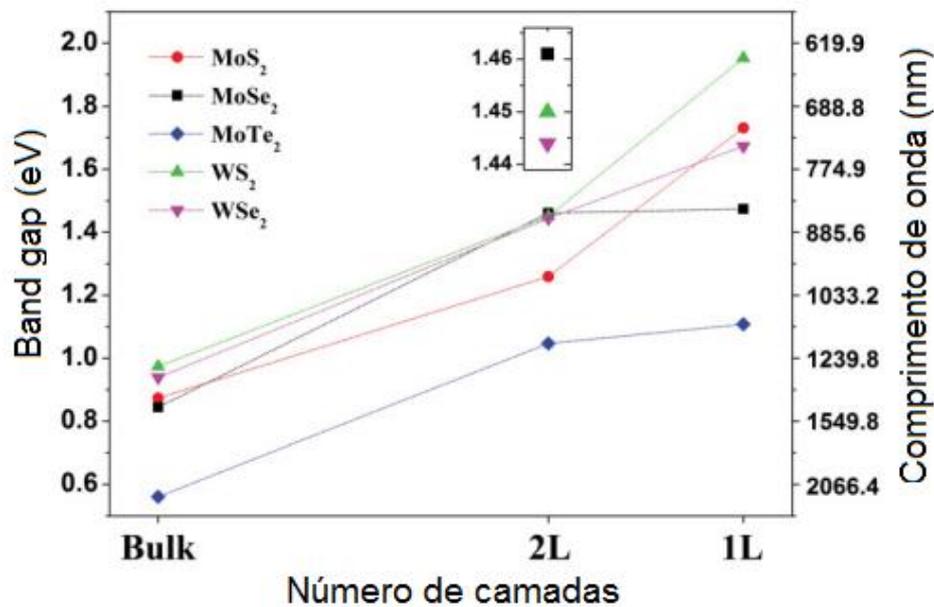


Figura 3.4. Variação do *band gap* conforme o número de camadas em diferentes TMDs (adaptado de Yun *et al.*<sup>[20]</sup>).

### 3.2.1.2 Propriedades óticas

Devido à recombinação eletrônica no *band gap* direto em monocamadas, é observado uma intensa fotoluminescência em comprimento de onda de 750 nm em monocamadas de WSe<sub>2</sub>, compreendendo a região do vermelho próximo ao infravermelho (Figura 3.5).

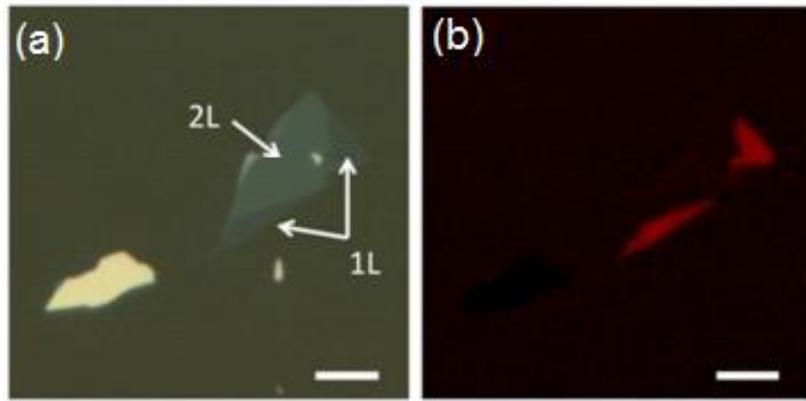


Figura 3.5. Fotoluminescência de monocamadas de  $WSe_2$ . (a) Imagem óptica; (b) Fotoluminescência em vermelho próximo ao infravermelho nas regiões de monocamada <sup>[19]</sup>.

A emissão em monocamadas é de 100 a 1000 vezes mais intensa que no caso do material não esfoliado<sup>[19]</sup>. A alteração da fotoluminescência é gradual (Figura 3.6), correspondente às mudanças de *band gap* com a diminuição do número de camadas.

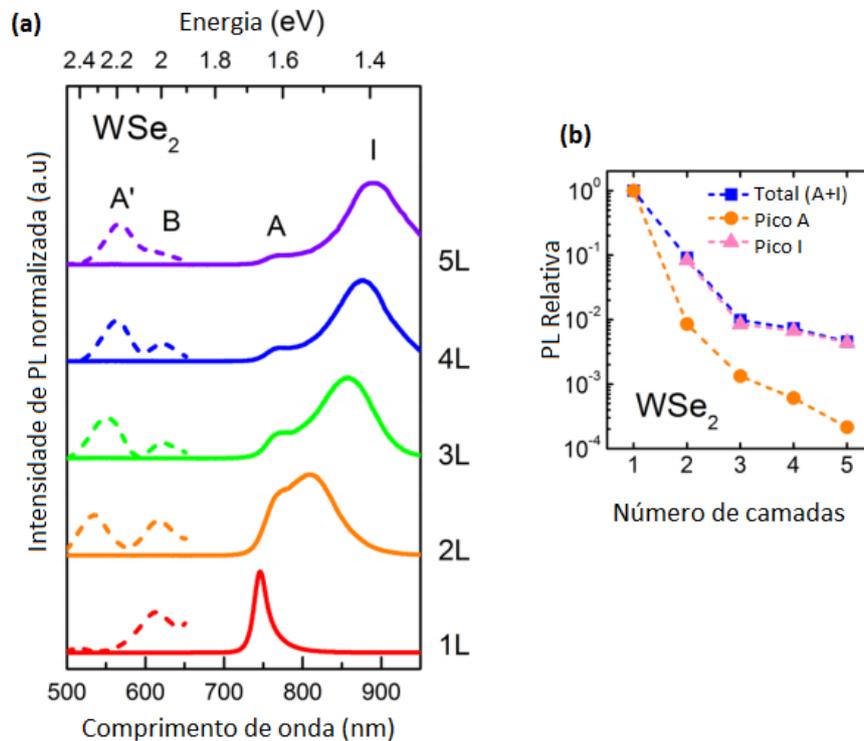


Figura 3.6. Gradual alteração da fotoluminescência de  $WSe_2$  com 5 camadas (5L) até o limite da monocamada (1L) (adaptado de Zhao *et al.*<sup>[19]</sup>).

Possuindo apenas três átomos de espessura, é esperado que uma monocamada de  $WSe_2$  tenha baixos valores de absorção óptica e alta transparência. Tal característica é importante para aplicações em dispositivos semitransparentes, bem como em células solares. A absorção óptica de uma monocamada de  $WSe_2$  foi estimada pela integração do espectro de absorção do material na faixa de comprimento de ondas de uma lâmpada halógena, resultando em uma absorção de aproximadamente 5% e consequente transparência de 95%<sup>[18]</sup>.

### 3.2.1.3 Propriedades mecânicas

Devido ao seu caráter semiconductor, propriedades elétricas do  $WSe_2$  foram extensivamente estudadas. Entretanto, pouco foi verificado sobre suas propriedades mecânicas, visto que suas prováveis aplicações não são de caráter estrutural. Sabe-se que é possível sua utilização em dispositivos flexíveis sem alterações de desempenho com flexão de até 2%<sup>[23]</sup>. Seu *band gap* se mantém direto com deformações de até 3,2%, torna-se indireto de 3,2% a 12,9% e perde o caráter semiconductor adquirindo características metálicas com deformações superiores a 12,9%<sup>[20]</sup>.

A partir de modelos matemáticos, foi calculado valores de módulo de elasticidade linear (N/m), conforme Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Dados de módulo de elasticidade linear de diferentes materiais bidimensionais<sup>[24,25]</sup>.

	<b>MoS<sub>2</sub></b>	<b>MoSe<sub>2</sub></b>	<b>MoTe<sub>2</sub></b>	<b>WS<sub>2</sub></b>	<b>WSe<sub>2</sub></b>	<b>WTe<sub>2</sub></b>	<b>Grafeno</b>
<b>Módulo de elasticidade linear (N/m)</b>	124,24	103,4	78,9	138,54	115,52	86,93	381,6

## 3.2.2 Aplicações

### 3.2.2.1 Transistor bidimensional

Transistores são componentes eletrônicos responsáveis por amplificação de sinal elétrico e servem como controladores que interrompem ou liberam a passagem de corrente elétrica, sendo então indispensáveis no funcionamento de processadores e dispositivos digitais em geral. Com o aumento do número deste componente em processadores para melhoria de desempenho, é necessário a busca por novos materiais que ocupem pouco espaço e que sejam capazes de substituir o silício como material semicondutor. Assim, materiais bidimensionais semicondutores como  $WSe_2$  estão sendo estudados recentemente para esta aplicação<sup>[23]</sup>.

Em 2014, Das *et al.* produziram o primeiro transistor cujos componentes são apenas materiais bidimensionais (Figura 3.7). Com apenas 10 camadas atômicas de espessura, o dispositivo transparente e de alta flexibilidade foi fabricado em silício e em substrato flexível de PET. Para tal, foram utilizadas monocamadas de grafeno como eletrodos, 3 a 4 camadas de h-BN como material dielétrico para a porta e uma bicamada de  $WSe_2$  como material do canal semicondutor. Sua mobilidade eletrônica superou em 100 vezes os valores para dispositivos transparentes de filmes finos de silício amorfo e sua razão de sinal ligado/desligado chega a  $10^7$ . O transistor possui 88% de transparência na faixa do visível, não tem propriedades alteradas sob deformação de até 2% e se mantém estável entre 77 K a 400 K<sup>[23]</sup>.

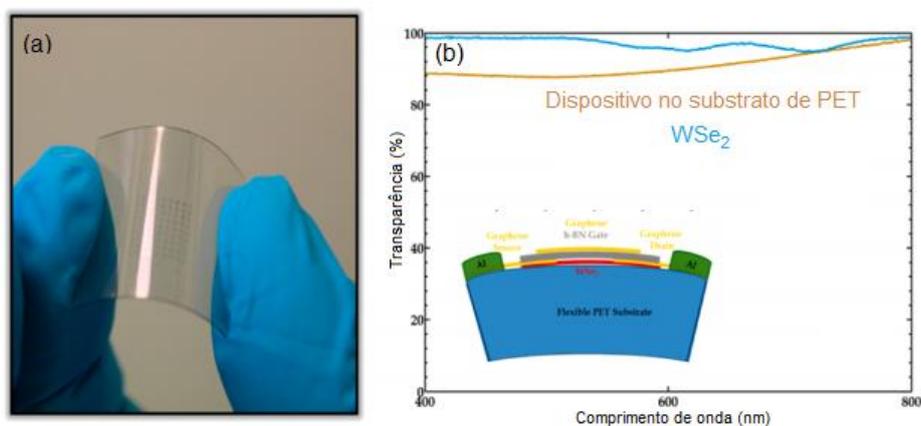


Figura 3.7. Transistor feito somente de materiais bidimensionais. (a) Fotografia do dispositivo. (b) Transparência do dispositivo e do  $WSe_2$ . No detalhe, ilustração do transistor e seus componentes (adaptado de Das *et al.* <sup>[23]</sup>).

### 3.2.2.2 Dispositivos optoeletrônicos: células fotovoltaicas e LEDs

Junções p-n são estruturas fundamentais em diversos dispositivos como diodos e células solares. Essas junções consistem em duas regiões de um semicondutor: p, que contém excesso de portadores de carga positiva (buracos); e n, com excesso cargas negativas (elétrons). Em 2014, três equipes diferentes tiveram seus trabalhos publicados na *Nature Nanotechnology* sobre a produção de junções p-n utilizando  $WSe_2$ <sup>[18,26,27]</sup>. Foram fabricados diodos cujas junções p-n foram geradas eletrostaticamente na monocamada de  $WSe_2$  pela aplicação de voltagem em eletrodos próximos (Porta 1 e 2, Figura 3.8). Dependendo da voltagem utilizada, foi possível criar junções p-n ou n-p, controlando a direção da corrente.

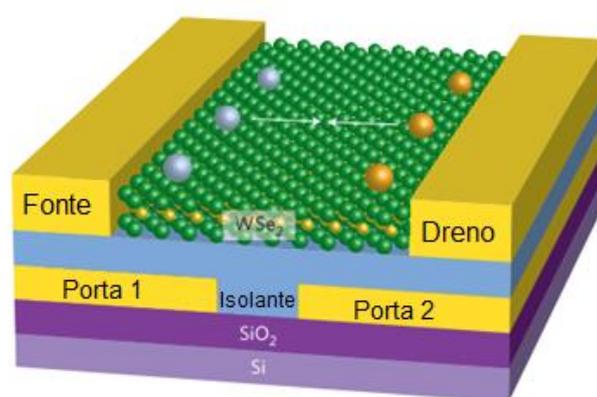


Figura 3.8. Desenho esquemático de um diodo p-n utilizando  $WSe_2$ . Camada isolante pode ser de  $SiN$ ,  $HfO_2$  ou  $BN$ . Esferas azuis (lado esquerdo) representam elétrons, esferas laranjas (lado direito) buracos (*holes*)<sup>[28]</sup>.

Estes dispositivos constituídos a partir de monocamadas de  $WSe_2$  podem ser utilizados como células fotovoltaicas ou diodos emissores de luz (LED). A eficiência de conversão da célula fotovoltaica a partir de  $WSe_2$  é de aproximadamente 1%<sup>[18]</sup>. Tal valor é relativamente alto, considerando que o material semicondutor possui apenas 3 átomos de espessura, sendo quase completamente transparente e conseqüentemente poucos fótons são absorvidos. A intensa eletroluminescência devido a recombinação de elétrons e buracos pode ser observada nestes dispositivos em temperatura ambiente<sup>[26]</sup>, o que permite a produção de LEDs com este material.

### 3.2.2.3 Geração de hidrogênio

A geração de hidrogênio com a utilização de materiais semicondutores a partir da luz é possível devido a geração de pares elétron-buraco na transição eletrônica da banda de valência para a de condução com a absorção de fótons (Figura 3.9)<sup>[29]</sup>. O elétron da banda de condução reduz o íon de hidrogênio da água, formando hidrogênio gasoso ( $H^+/H_2$ ) enquanto o buraco da banda de valência oxida a água gerando oxigênio gasoso ( $H_2O/O_2$ ). Para tal, é necessário que o material semiconductor possua *band gap* superior a 1,23 eV, potencial necessário para as reações redox da água, além do alinhamento de bandas entre o *band gap* e os potenciais de redução e oxidação<sup>[29]</sup>.

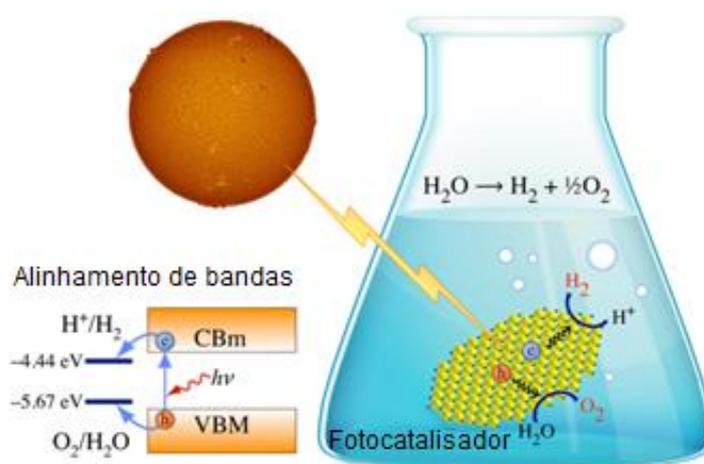


Figura 3.9. Esquema representativo da formação de hidrogênio pela fotocatalise da água<sup>[29]</sup>.

Através de simulações computacionais, Zhuang *et al.*<sup>[29]</sup> analisaram monocamadas de diferentes TMDs em busca de potenciais materiais para atividade fotocatalítica para decomposição de água em oxigênio e hidrogênio. Para tal, foram calculados os *band gaps* dos materiais e o potencial mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência. Com isto, foram comparados aos potenciais redox da água (Figura 3.10).

É possível observar que em pH 0 as monocamadas de  $WSe_2$  não são capazes de realizar a fotocatalise para decomposição da água, ao contrário de outros materiais bidimensionais como  $MoS_2$  e  $WS_2$  que sem aplicação de voltagem

externa realizam tal processo. Para que o  $\text{WSe}_2$  seja capaz de realizar atividades fotocatalíticas é necessário um ajuste do pH do meio a valores mais elevados (Figura 3.10, pH 7), elevando os potenciais de  $\text{H}^+/\text{H}_2$  e  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

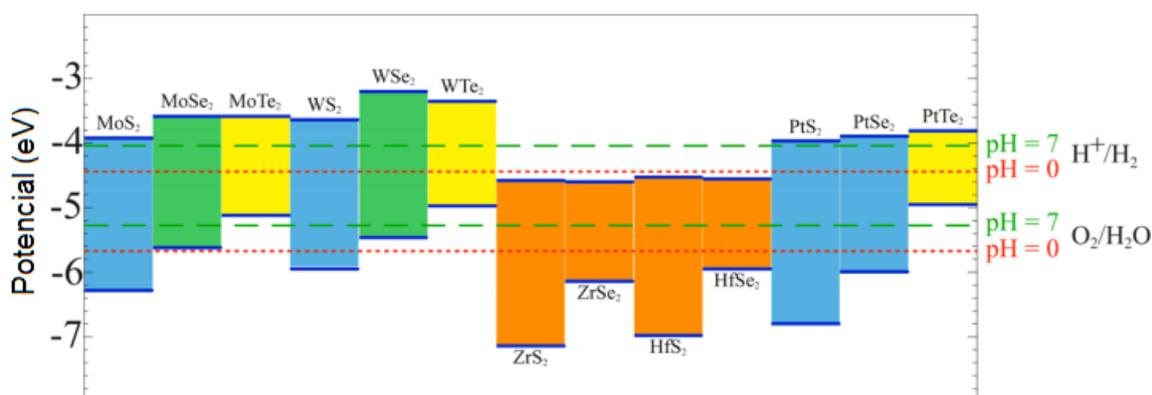


Figura 3.10. Análise de estrutura eletrônica de diferentes TMDs para atividade fotocatalítica de decomposição da água. Tracejado largo (em verde) indicativos dos potenciais redox da água em pH 7 e pontilhado (em vermelho) em pH 0<sup>[29]</sup>.

Alternativamente, Velazquez *et al.*<sup>[30]</sup> depositaram filmes finos de  $\text{WSe}_2$  sobre filmes condutores de tungstênio para estudo da catálise da reação de geração de hidrogênio a partir da água como fotoeletrodos. Para tal, foi necessário 350 mV de sobrepotencial em um eletrólito de 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 3.2.2.4 Ânodo em baterias íon-lítio

As fracas forças de van der Waals entre camadas e a grande área superficial tornam o  $\text{WSe}_2$  um atrativo candidato para aplicações em ânodos de baterias íon-lítio, podendo ocorrer facilmente a intercalação reversível do íon  $\text{Li}^+$  entre as camadas<sup>[12]</sup>.

Nanopartículas de  $\text{WSe}_2$  contendo 5 a 7 camadas foram sintetizadas por deposição química de fase vapor (CVD) para utilização em ânodos de baterias íon-lítio por Vasilyeva *et al.*<sup>[31]</sup>. Assim, foi possível gerar uma capacidade reversível de 590–600 mAh/g com estabilidade superior a 150 ciclos.

Alternativamente, Chen *et al.*<sup>[32]</sup> utilizaram a técnica de *nanocasting* para produção de estrutura mesoporosa de  $WSe_2$  para material anódico de baterias íon-lítio, obtendo 530 mAh/g.

### 3.3 Métodos de produção de 2D-TMDs

Para a fabricação de monocamadas de  $WSe_2$ , quatro principais métodos podem ser utilizados: A) esfoliação mecânica, B) intercalação e esfoliação, C) deposição química de fase vapor e D) esfoliação líquida (Figura 3.11)<sup>[12]</sup>. Cada uma delas apresentam vantagens e desvantagens, tendo sua utilização dependente da aplicação final da monocamada do material.

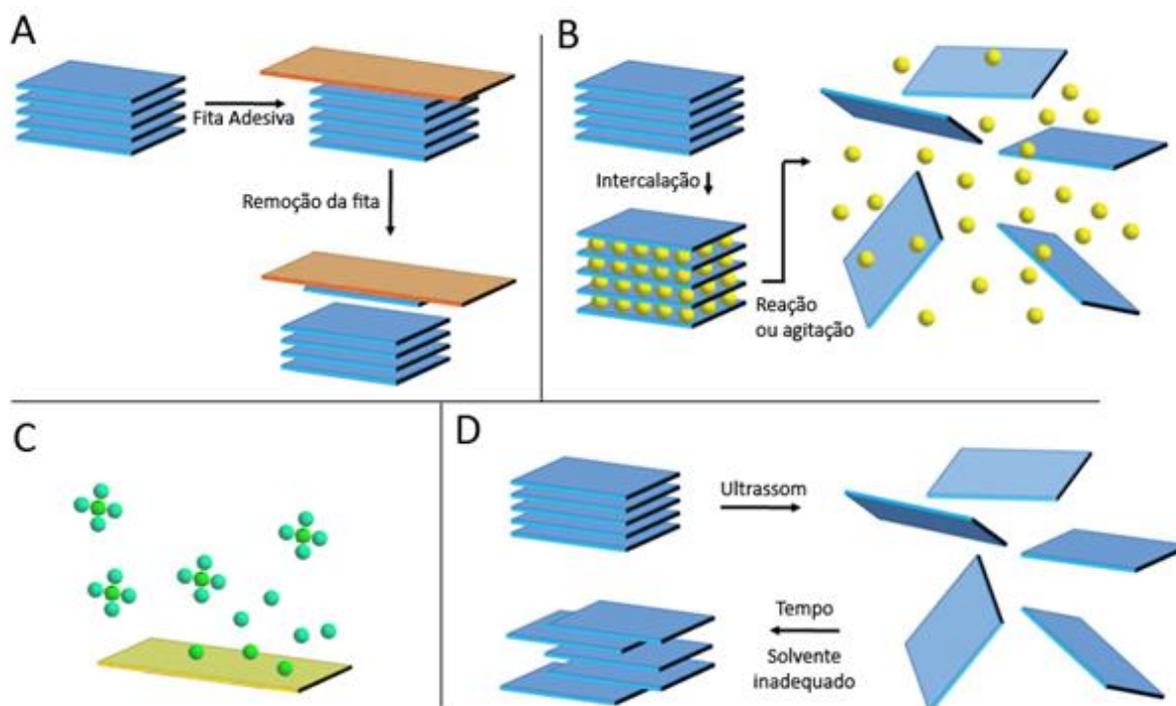


Figura 3.11. Principais métodos de produção de monocamadas de TMDs: (a) esfoliação mecânica; (b) intercalação e esfoliação; (c) deposição química de fase vapor (CVD); (d) esfoliação líquida (adaptado de Nicolosi *et al.*<sup>[33]</sup>).

### 3.3.1 Esfoliação mecânica

A esfoliação mecânica é o método mais simples de obtenção de monocamadas de diferentes materiais, sendo a técnica utilizada na obtenção do grafeno em 2004<sup>[2]</sup>. Neste processo, é utilizada uma fita adesiva para mecanicamente remover camadas do material, até o ponto no qual é aleatoriamente obtida uma monocamada, junto com uma enorme quantidade de material não esfoliado<sup>[2,31]</sup>.

Amplamente utilizado para estudos fundamentais das propriedades do material<sup>[30,34–36]</sup>, este método é capaz de fornecer monocamadas de alta qualidade e relativamente grande tamanho ideais para realizar ensaios de caracterização (Figura 3.12).

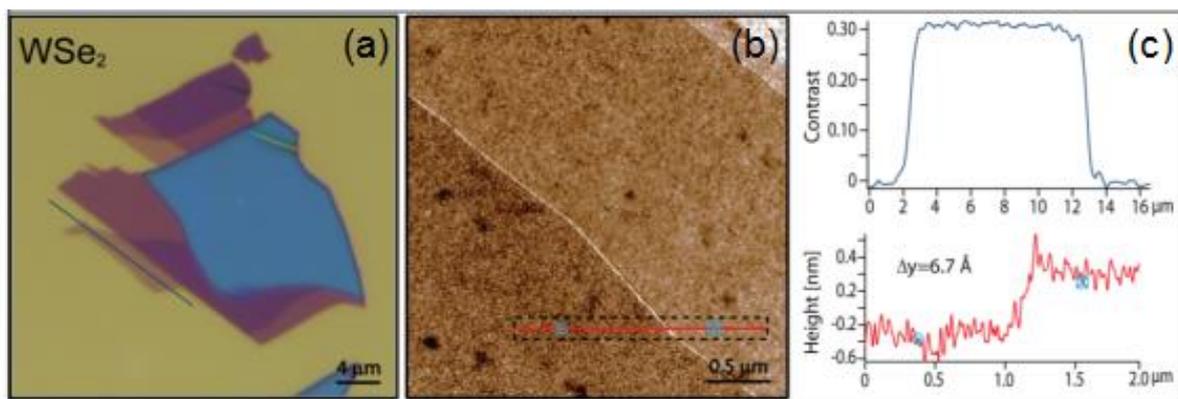


Figura 3.12.  $WSe_2$  esfoliado mecanicamente sobre substrato de 270 nm espessura de  $SiO_2$ . (a) Imagem óptica; (b) AFM (c); Medidas de contraste e altura da monocamada<sup>[37]</sup>.

A esfoliação micromecânica também é utilizada para confecção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos conceituais, devido à grande área das camadas geradas e facilidade de obtenção. Dentre os dispositivos fabricados a partir de material esfoliado mecanicamente estão os transistores de efeito de campo (FET)<sup>[38–42]</sup> para estudos de mobilidade de portadores de carga, bem como dispositivos optoeletrônicos como células solares e LEDs<sup>[18,26,27]</sup>.

Devido à natureza desta técnica, a esfoliação mecânica é incapaz de produzir monocamadas de material na escala industrial e com aplicabilidade real, sendo utilizada apenas em pesquisa laboratorial.

### 3.3.2 Intercalação e esfoliação

O processo de intercalação e esfoliação é conhecido há décadas para produção de monocamadas<sup>[43]</sup>. Nesta técnica, são introduzidos íons como o lítio<sup>[43–47]</sup> ou, mais recentemente, o sódio<sup>[48]</sup> a partir de precursores como o n-butil lítio no espaço entre as camadas do material a ser esfoliado. Esse processo de intercalação, conhecido como litiação, ocorre por longos períodos de tempo e sob aquecimento<sup>[43–45]</sup>. Alternativamente, é possível intercalar o íon lítio entre as camadas do material através de técnicas eletroquímicas, utilizando-se um ânodo de lítio metálico e aplicação de corrente elétrica<sup>[49]</sup>. A seguir, é adicionada água, que reage com o lítio gerando hidróxido de lítio e gás hidrogênio em uma reação brusca, que separa as camadas<sup>[46]</sup>. Todo este processo de intercalação e subsequente esfoliação é realizado em ambiente com atmosfera controlada, com baixa umidade. Isto é necessário devido a reação explosiva do lítio com água, até mesmo a umidade do ar.

Além dos perigos que a técnica proporciona, a intercalação com lítio e esfoliação geram mudanças na estrutura da monocamada. Ao utilizar n-butil lítio, a monocamada de  $\text{WSe}_2$  em sua fase estável 2H (trigonal prismática) semicondutora sofre mudança de fase para 1T- $\text{WSe}_2$  (octaédrica), perdendo sua característica semicondutora e adotando caráter metálico<sup>[50]</sup>. Para retornar para fase semicondutora 2H- $\text{WSe}_2$ , é necessário um tratamento térmico a  $180^\circ\text{C}$  por 72 horas em argônio (Figura 3.13).<sup>[50]</sup>

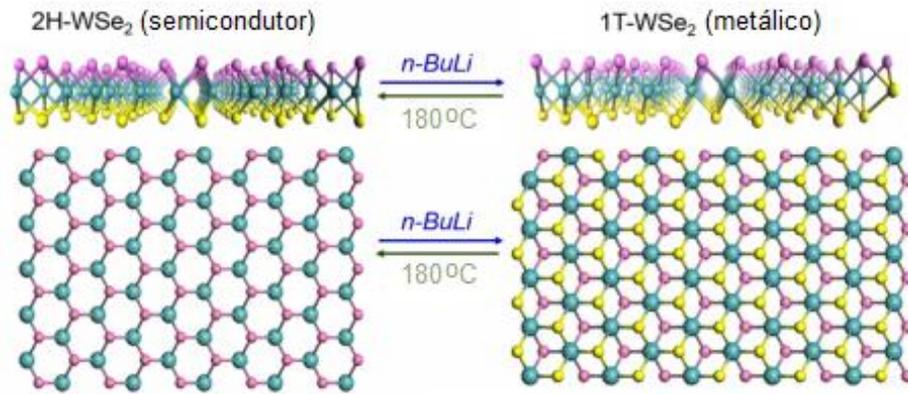


Figura 3.13. Alteração do caráter semiconductor de monocamadas de  $\text{WSe}_2$  devido uso de *n*-butil lítio. Reversibilidade com tratamento térmico (adaptado de Ma *et al.*<sup>[50]</sup>).

Assim, o cuidado na manipulação e realização da esfoliação devido à alta reatividade do lítio com a água, bem como mudanças de fase que necessitam de tratamento térmico para recuperação de características semiconductoras, restringem a utilização desta técnica para esfoliação de TDMs.

### 3.3.3 Deposição química de fase vapor (CVD)

A técnica de CVD é atualmente a mais promissora para aplicações em dispositivos optoeletrônicos devido a sua capacidade de fabricar monocamadas em grandes áreas e o controle sobre os parâmetros de síntese<sup>[51]</sup>.

O método CVD consiste na utilização de precursores em forma gasosa que, sob aquecimento, reagem e se depositam em um substrato dentro de um reator. Para fabricação de monocamadas de  $\text{WSe}_2$ , é utilizado o sistema representado na Figura 3.14. Neste, pó de  $\text{WO}_3$  é colocado em um recipiente cerâmico na zona de aquecimento do forno, enquanto pó de selênio metálico (Se) é colocado em um outro recipiente separado e aquecido a  $270^\circ\text{C}$ . Utilizando mistura de gás argônio e hidrogênio como carregadores, o  $\text{WO}_3$  e o Se reagem e se depositam em substratos de safira<sup>[51-53]</sup>.

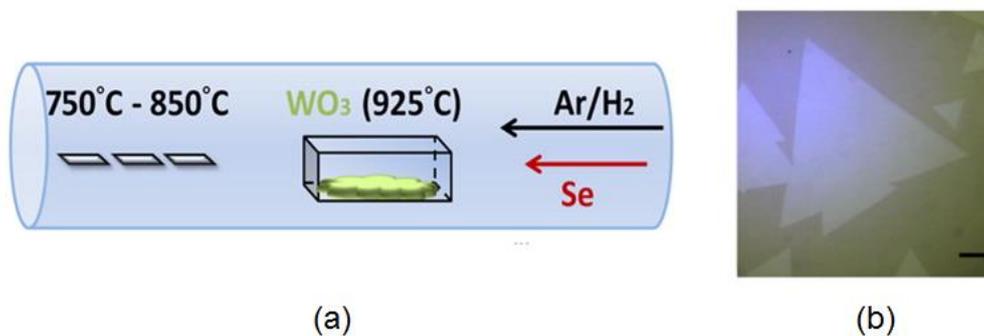


Figura 3.14. a) Diagrama esquemático de produção de  $\text{WSe}_2$  por CVD; b) monocamada triangular do material sintetizado (adaptado de Huang *et al.*<sup>[52]</sup>).

Recentemente, foram utilizados precursores orgânicos como hexacarbonil de tungstênio ( $\text{W}(\text{CO})_6$ ) e dimetil selênio ( $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ ) para síntese de monocamadas de  $\text{WSe}_2$  por CVD<sup>[54]</sup>, substituindo o selênio metálico e  $\text{WO}_3$ .

Alternativamente à utilização de precursores reagentes, é possível utilizar uma variação do CVD conhecida como transporte químico de fase vapor (CVT) para, a partir de pó de  $\text{WSe}_2$  aquecido, realizar o depósito de monocamadas deste material sobre substratos<sup>[55-57]</sup> (Figura 3.15).

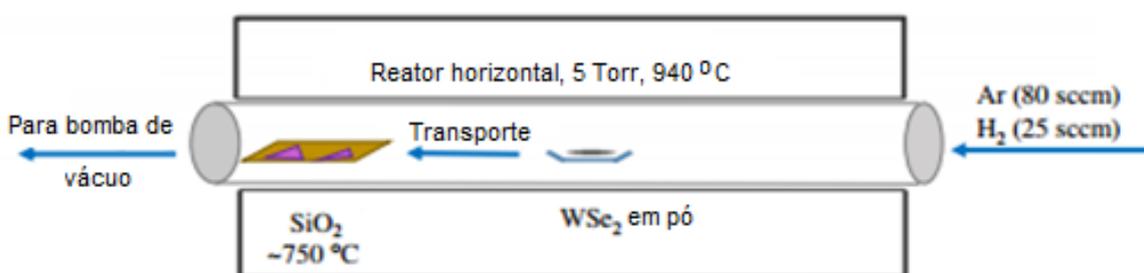


Figura 3.15. Diagrama esquemático de síntese de monocamadas de  $\text{WSe}_2$  a partir de pó de  $\text{WSe}_2$  por CVT<sup>[55]</sup>.

Como contraponto, esta técnica necessita de temperaturas elevadas, gases e precursores de alta pureza e controle da pressão, o que acarreta em elevados custos de produção. Além disso, outro problema ainda a ser solucionado para este método é a aleatoriedade da orientação das monocamadas geradas sobre o

substrato. Com o crescimento das monocamadas até o completo recobrimento do substrato, domínios de orientações diferentes se formam e consequentemente há a formação de contornos de grão, que atuam como defeitos <sup>[58]</sup>. Os contornos de grão podem ser visualizados utilizando raios UV em ambiente úmido (Figura 3.16).

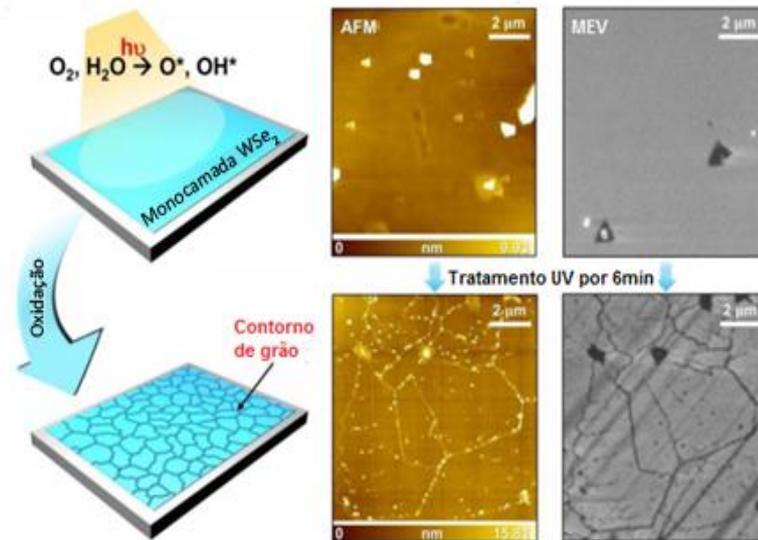


Figura 3.16. Visualização, através de tratamento com radiação UV, de contornos de grão em monocamadas de WSe<sub>2</sub> sintetizadas por CVD <sup>[58]</sup>.

### 3.3.4 Esfoliação líquida

Inicialmente utilizado para obtenção de grafeno a partir de grafite <sup>[59]</sup>, a esfoliação líquida mostrou-se uma alternativa para a produção de materiais bidimensionais em larga escala <sup>[60]</sup>. Desta maneira, além de grafeno, TMDs bidimensionais também podem ser obtidos com esta abordagem <sup>[7]</sup>. Entretanto, não foi reportado na literatura até o presente (novembro de 2015) a obtenção de monocamadas de WSe<sub>2</sub> por esta técnica.

Este método consiste na utilização de ultrassom aplicado a uma dispersão em solvente do material a ser esfoliado de maneira a separar suas camadas, rompendo as fracas ligações de van der Waals, seguido de processo de centrifugação para separação do material de mono ou poucas camadas (nanocamadas) do material não esfoliado. Como resultado desta técnica, obtém-se

uma dispersão de material com mono ou poucas camadas em um solvente<sup>[7]</sup> (Figura 3.17).

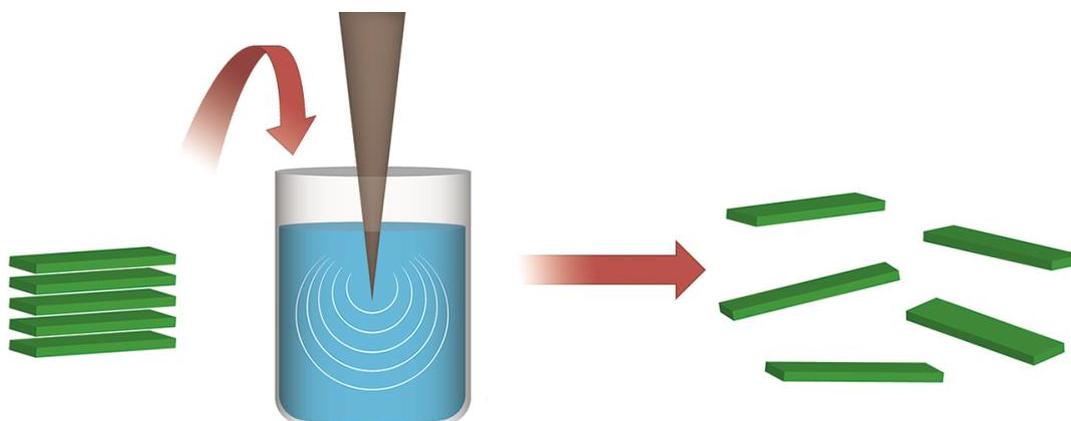


Figura 3.17. Representação das etapas da esfoliação líquida.

O fluxograma da Figura 3.18 exemplifica as diferentes etapas do processo de esfoliação líquida.

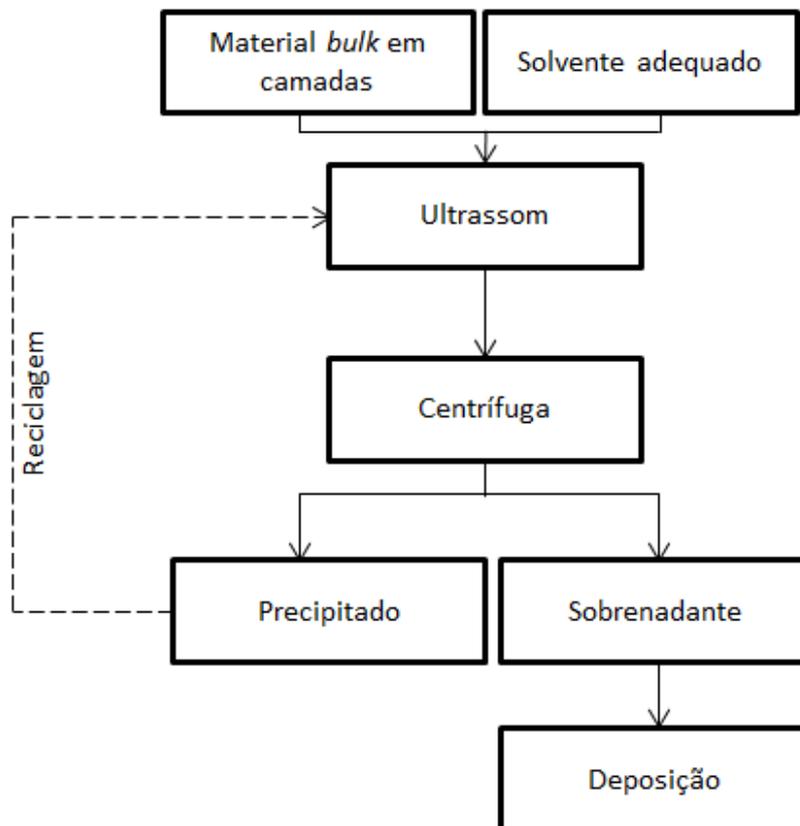


Figura 3.18. Fluxograma exemplificando as etapas da esfoliação líquida para obtenção de dispersão de material esfoliado com poucas camadas.

O método de esfoliação líquida pode ser dividido nas seguintes etapas:

**Etapa 1) Mistura de material *bulk* com solvente:** o material em camadas que se deseja esfoliar é misturado com um solvente em uma certa concentração. Nesta etapa, podem ser realizadas as seguintes alterações de parâmetros:

- a) Concentração de material: quanto maior a quantidade de material inicial, maior será a concentração de partículas esfoliadas após o processamento<sup>[5]</sup>. Assim, para obtenção de suspensões mais concentradas, é necessário a utilização de uma maior quantidade do material inicial (Figura 3.19). Entretanto, maiores concentrações iniciais resultam em menor rendimento do processo, sendo recomendado pequena quantidade de material inicial para uma esfoliação mais eficiente<sup>[5]</sup>.

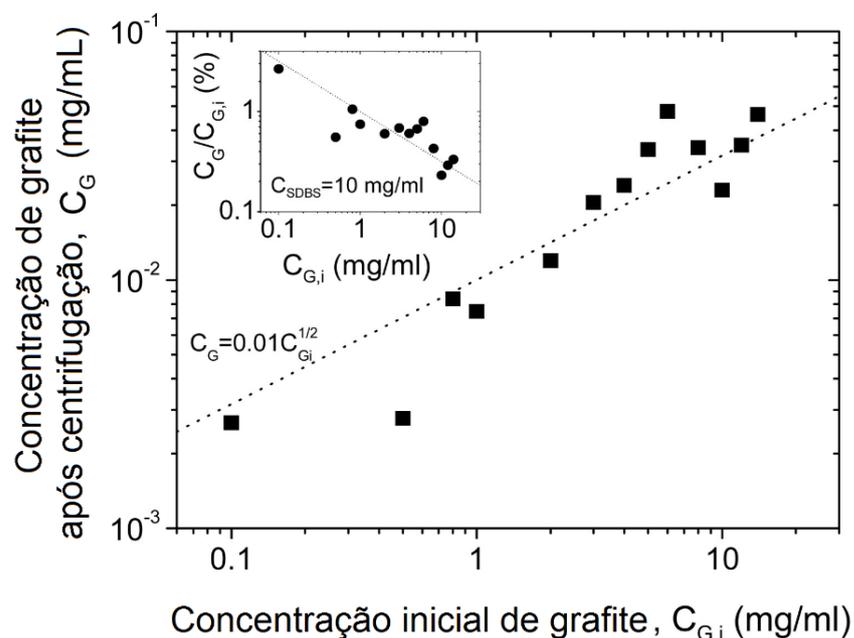


Figura 3.19. Esfoliação líquida de grafite. Influência da quantidade inicial de material na concentração final da dispersão. No detalhe, rendimento do processo em função da concentração inicial de grafite (adaptado de Lotya *et al.*<sup>[5]</sup>).

- b) Solvente utilizado: a escolha do solvente mais adequado para a esfoliação é o parâmetro mais crítico deste método. Para isso, é necessário que o solvente possua duas principais características: disperse o material, sendo capaz de manter a dispersão estável por longos períodos de tempo; e propiciar a eficiente esfoliação do material disperso<sup>[7]</sup>. A utilização de solventes não adequados resulta em esfoliação em baixas concentrações e/ou com precipitação rápida (Figura 3.20).

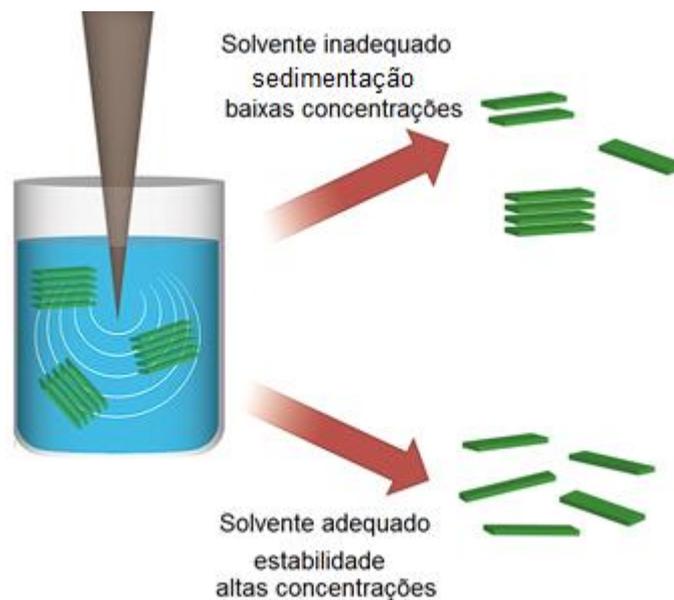


Figura 3.20. Consequências de uma escolha adequada e inadequada do solvente utilizado na esfoliação líquida.

**Etapa 2) Aplicação de ultrassom:** nesta etapa ocorre efetivamente a esfoliação do material em camadas. Ondas ultrassônicas são geradas por uma fonte, do tipo ponteira ou banho, gerando bolhas de cavitação que colapsam em jatos energéticos, fornecendo energia suficiente para o rompimento das ligações de van der Waals<sup>[60]</sup>. Esta etapa pode ser influenciada por:

- a) Tipo de aplicação do ultrassom: o ultrassom do tipo ponteira e do tipo banho são os dois principais tipos de equipamentos que podem ser utilizados para a geração de ondas para a esfoliação (Figura 3.21). O primeiro transmite a energia diretamente para a amostra, enquanto o

segundo transmite para um meio (exemplo: água) que então retransmite para a amostra de forma mais homogênea<sup>[61]</sup>. Como consequência, o ultrassom do tipo ponteira é capaz de esfoliar o material com maior eficiência<sup>[62]</sup>.



(a)



(b)

Figura 3.21. Tipos de ultrassom. (a) Tipo banho. (b) Tipo ponteira.

- b) Tempo de aplicação do ultrassom: quanto maiores os períodos de aplicação de ultrassom, maior é o tempo em que o material sofre esfoliação e, conseqüentemente, maior será a concentração de material esfoliado (Figura 3.22)<sup>[63]</sup>. Entretanto, deve-se ressaltar que tempos prolongados de ultrassom resultam em gastos mais elevados com energia, sendo um parâmetro relevante para produção em larga escala.

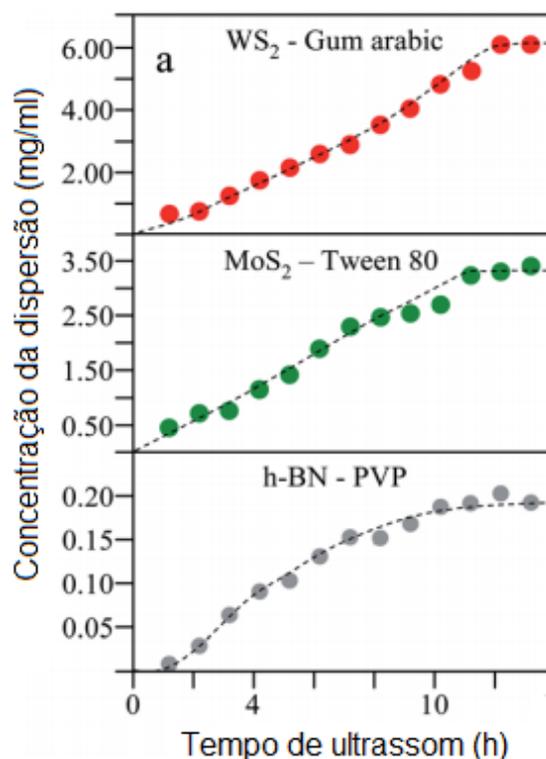


Figura 3.22. Influência do tempo de ultrassom na concentração de dispersões geradas pela esfoliação de diferentes materiais em camadas em água com surfactante (adaptado de Guardia *et al.*<sup>[63]</sup>).

- c) Potência do ultrassom: para que ocorra o rompimento das ligações de van der Waals entre as camadas é necessária uma certa quantidade de energia, fornecida neste caso, pelo ultrassom. Desta maneira, entende-se que há um mínimo energia (potência) das ondas ultrassônicas para que haja a esfoliação. De fato, para certos TMDs, observou-se que potências de ultrassom abaixo de 10-20 W/L resultaram em concentrações de dispersões próximas a zero (Figura 3.23). Com o aumento da potência, a energia das bolhas de cavitação se eleva e tem como efeito também a ruptura das partículas e conseqüente diminuição do tamanho final das monocamadas. Assim, para evitar camadas com área reduzida, é aconselhável utilizar potências baixas porém acima do valor mínimo de 20 W/L<sup>[63]</sup>.

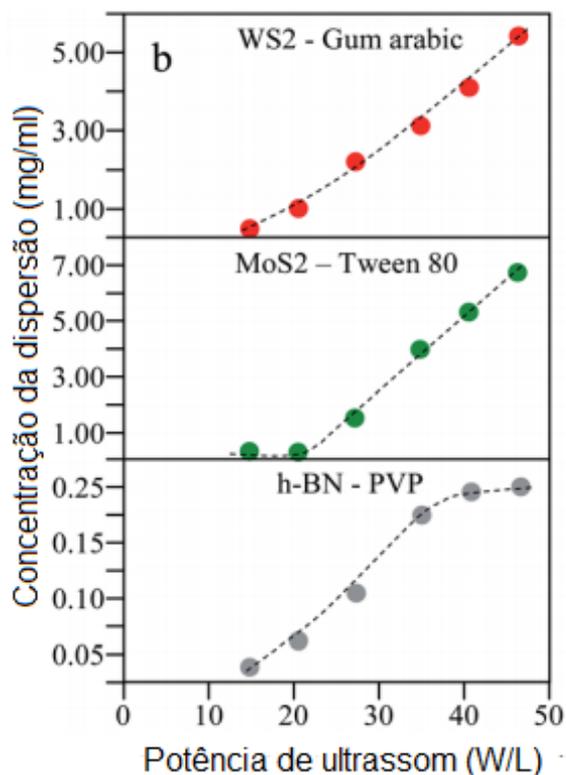


Figura 3.23. Efeito da potência de ultrassom na esfoliação de materiais em camadas (adaptado de Guardia *et al.*<sup>[63]</sup>).

**Etapa 3) Centrifugação:** após a esfoliação, a amostra possui em suspensão material esfoliado e também material que não sofreu suficiente ação do ultrassom e se encontra com um número elevado de camadas. Com ação da centrífuga, este material pouco esfoliado, de maior massa, migra ao precipitado enquanto monocamadas e poucas camadas de menor peso se mantêm no sobrenadante<sup>[7, 59,60]</sup>.

Destaca-se como fator de influência nesta etapa a velocidade de centrifugação. Usando-se das propriedades deste método, é possível realizar a separação de tamanho por área lateral de partículas esfoliadas conforme a velocidade empregada<sup>[64]</sup>. Realizando a etapa de centrifugação em velocidades elevadas obtém-se suspensões de partículas com menor tamanho lateral (Figura 3.24).

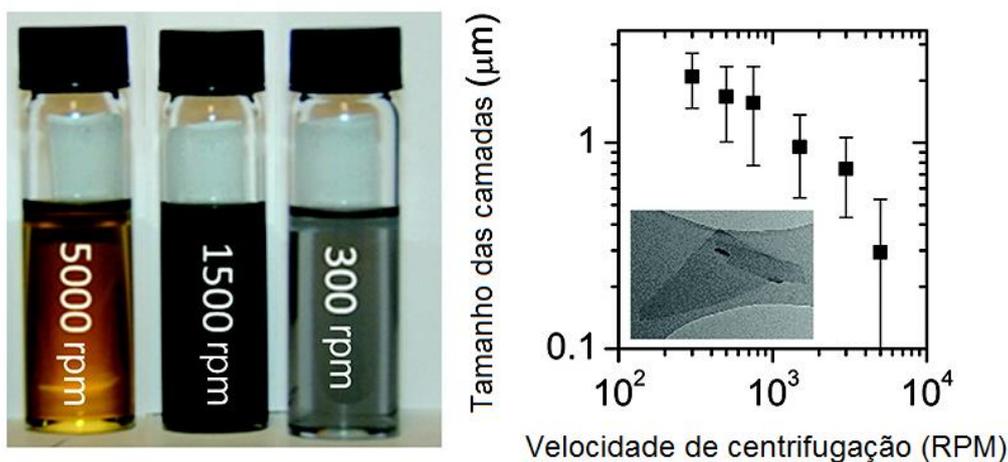


Figura 3.24. Seleção do tamanho de partículas conforme a velocidade de centrifugação<sup>[64]</sup>.

**Etapa 4) Separação do sobrenadante e deposição:** após a etapa de centrifugação, uma suspensão de material de poucas camadas se encontra no sobrenadante, que então é recolhido para análises e deposição para as possíveis aplicações. A deposição pode ocorrer por diversas maneiras tais como: *spray coating*<sup>[65]</sup>, *inkjet printing*<sup>[66–68]</sup> e *self-assembly* na interface entre dois líquidos<sup>[69]</sup>. Como etapa opcional, para otimização dos reagentes utilizados, é possível reciclar o precipitado, reutilizando-o em subsequente esfoliações<sup>[3,69]</sup>.

Dentre estas etapas, a escolha do solvente na esfoliação líquida é a etapa mais importante para um eficiente processamento do material para obtenção de uma dispersão altamente concentrada e estável. Três diferentes abordagens são reportadas referentes à seleção de sistemas de solventes: esfoliação em solventes puros, em mistura de solventes e em sistemas aquosos com surfactante.

### 3.3.4.1 Esfoliação em solventes puros

A seleção de um solvente ideal, sem adição de outros componentes, foi realizada por Coleman *et al.*<sup>[7,70]</sup> para a esfoliação de certos TMDs (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>). Baseado em estudos com grafeno<sup>[3]</sup>, foi observado que as concentrações das dispersões esfoliadas são maximizadas quando a energia de

esfoliação é minimizada. O modelo utilizado representa a energia de esfoliação pela entalpia de mistura (por unidade de volume), e assim foi determinado que para nanocamadas dispersas a Equação 3.1 é válida:

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V_{mix}} = \frac{2}{T_{material}} (\delta_{material} - \delta_{solvente})^2 \phi \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:  $\Delta H_{mix}$  é a entalpia de mistura;

$V_{mix}$  é o volume total;

$T_{material}$  é a espessura da camada;

$\phi$  a fração volumétrica de material esfoliado e,

$\delta$  corresponde à raiz quadrada da energia de superfície do componente.

Assim, quando a energia de superfície do material for próxima da energia de superfície do solvente, a energia necessária para esfoliação é minimizada e conseqüentemente origina-se suspensões de concentrações maximizadas.

A energia de superfície ( $E_{sup}$ ) está relacionada com a tensão superficial ( $\gamma$ ), parâmetro de mais fácil comparação, através da Equação 3.2<sup>[3]</sup>.

$$\gamma = E_{sup} - T \cdot S_{sup} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:  $T$  é temperatura e,

$S_{sup}$  corresponde à entropia de superfície do líquido.

Há, portanto, uma tensão superficial ideal do líquido que se equivale a energia de superfície do material a ser esfoliado capaz de gerar suspensões de maior concentração.

A partir destas conclusões, Coleman *et al.*<sup>[7,70]</sup> realizaram esfoliação em aproximadamente 30 diferentes solventes e observaram que para MoS<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub>, o solvente ideal para a produção de monocamadas por esfoliação líquida possui tensão superficial próxima de 40 mJ/m<sup>2</sup>. Todavia, solventes com tensões superficiais próximas ao ideal produziram dispersões de baixas concentrações. Devido a tais particularidades, o parâmetro de Hildebrand, que relaciona intensidade das forças secundárias entre sólido e líquido foi utilizado como alternativa para compreensão dos resultados, porém pouca correlação foi obtida. Outros modelos, como os parâmetros de solubilidade de Hansen<sup>[70]</sup>, tentam explicar este comportamento, também sem completo sucesso. Assim, apesar de não ser o parâmetro de estudo ideal para o processo, a tensão superficial é uma propriedade de fácil acesso que possibilita uma busca inicial por solventes adequados para esfoliação líquida de materiais em camadas.

Dentre os solventes testados, a N-Metil-2-pirrolidona (NMP) se destaca como solvente puro para esfoliação e dispersão de TMDs<sup>[7,64,70-74]</sup> e grafeno<sup>[3,75-78]</sup>. Controlando o tempo de ultrassom e demais parâmetros foi possível, por exemplo, obtenção de suspensões de MoS<sub>2</sub> com concentrações de até 40 mg/mL.

#### **3.3.4.2 Mistura de solventes**

A partir das conclusões obtidas na esfoliação com solventes puros, foi constatado que seria possível através de uma mistura de diferentes solventes obter um sistema com tensão superficial ideal para esfoliação de grafeno, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> e BN<sup>[4,78,79]</sup>. Também conhecida como exfoliação em co-solventes, esta técnica propicia que monocamadas possam ser obtidas com solventes mais baratos através de misturas em determinadas proporções que resultam em uma tensão superficial otimizada.

Através de medidas de ângulo de contato de misturas de solventes sobre monocristal de MoS<sub>2</sub> e grafite, foi possível prever a estabilidade termodinâmica do par solventes-material<sup>[79]</sup>. Para tal, a equação de Young (Equação 3.3) pode ser utilizada:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} - \gamma_{lg} \cdot \cos\theta$$

Equação 3.3

Onde:  $\gamma_{sl}$  é a energia interfacial sólido-líquido;

$\gamma_{sg}$  representa a energia interfacial entre sólido e a atmosfera;

$\gamma_{sg}$  é a tensão superficial do solvente (ou mistura de solventes) e,

$\theta$  é o ângulo de contato entre o líquido e o sólido.

Para que a mistura entre solventes e o material em camadas seja termodinamicamente estável, é necessário que o fator  $\gamma_{sl}$  seja minimizado, e conseqüentemente o fator  $(\gamma_{lg} \cdot \cos\theta)$  seja maximizado. Foi observado que o mínimo  $\gamma_{sl}$  (ou o máximo de  $(\gamma_{lg} \cdot \cos\theta)$ ) ocorre em tensões superficiais em torno de 30 a 35  $\text{mJ/m}^2$  tanto para o  $\text{MoS}_2$  quanto para o grafite, Figura 3.25 a e b, respectivamente.

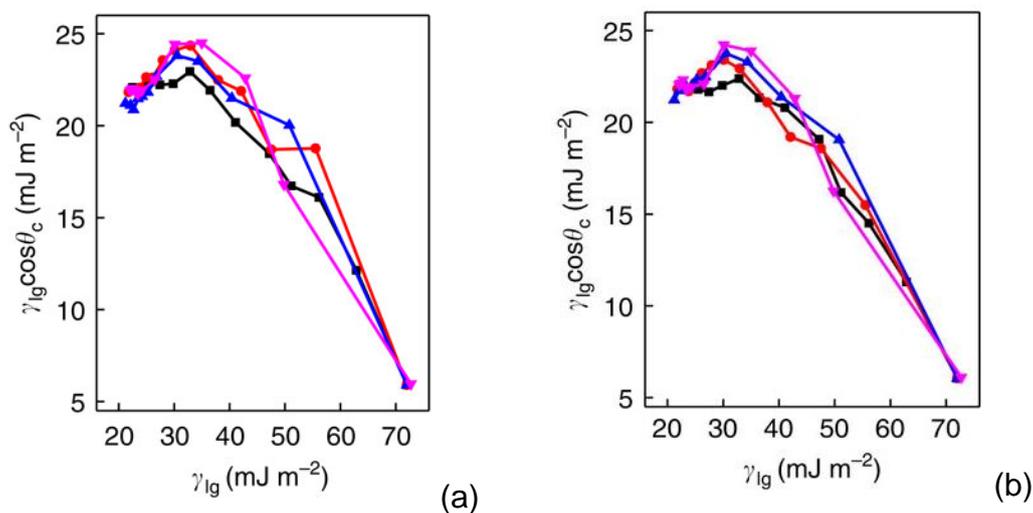


Figura 3.25. Estabilidade termodinâmica (representada por  $(\gamma_{lg} \cdot \cos\theta)$ ) em diferentes misturas de solventes: a)  $\text{MoS}_2$  e b) grafite (adaptado de Halim *et al.*<sup>[79]</sup>).

Foi observado também a possível influência do tamanho molecular do solvente, ou raio hidrodinâmico, na esfoliação com experimentos utilizando solventes de tamanhos gradualmente maiores<sup>[79,80]</sup>. Em ensaios realizados<sup>[80]</sup> para a esfoliação líquida de MoS<sub>2</sub> em uma mistura de álcoois (metanol, etanol, isopropanol e terc-butanol) e água foi observado que há uma tendência de que maior tamanho molecular do álcool utilizado resulta em valores de absorções mais elevados (Figura 3.26.a). Segundo os autores, moléculas de maior tamanho são capazes de separar as camadas do material superando as forças de van der Waals, enquanto solventes menores são expelidos pois não separam as camadas acima de uma certa distância crítica (Figura 3.26.b e c).

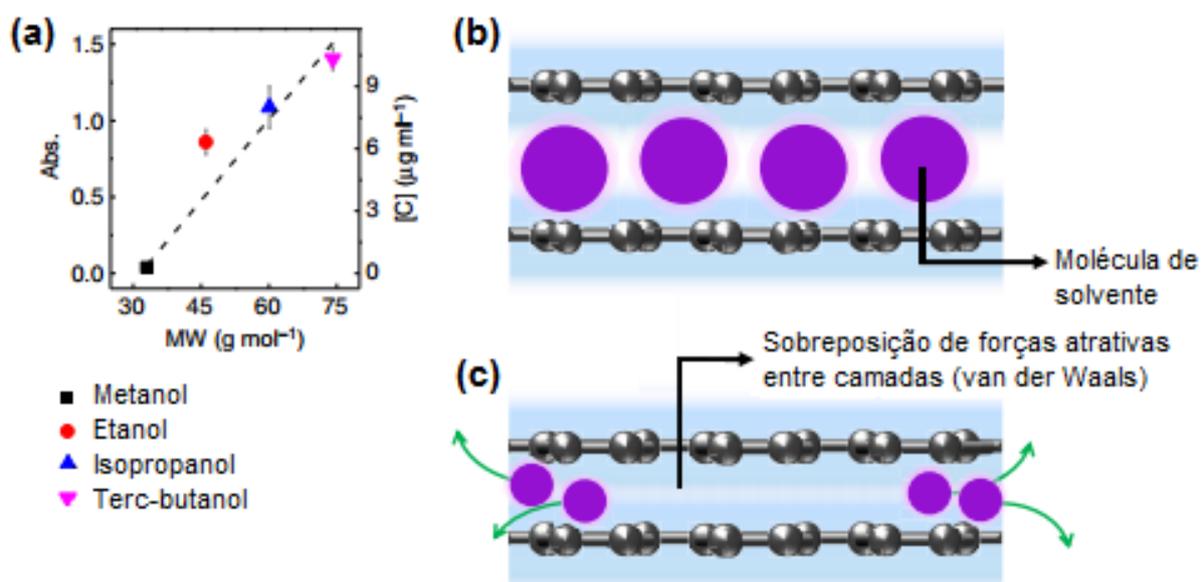


Figura 3.26. Efeito do tamanho molecular do solvente na esfoliação de MoS<sub>2</sub>. (a) máximos de absorbância de misturas entre álcoois e água em relação ao tamanho molecular, analisado como massa molecular. (b) moléculas de solvente de maior tamanho separam camadas superando forças de van der Waals. (c) moléculas pequenas de solvente são expelidas devido atração entre camadas. (adaptada de Halim *et al*<sup>[79]</sup>).

### **3.3.4.3 Soluções aquosas com surfactante**

Como alternativa à esfoliação em solventes puros e em mistura de solventes, é possível produzir monocamadas de TMDs com soluções aquosas com surfactante. Neste sistema, surfactantes iônicos<sup>[81]</sup> ou não-iônicos<sup>[63]</sup> podem ser utilizados para estabilizar as monocamadas, evitando a sedimentação.

Referente à concentração de surfactante utilizado para maximizar a eficiência do processo, atualmente há divergências. Sabe-se que a quantidade de surfactante adsorvido na interface água-sólido se mantém aproximadamente constante em concentrações acima da concentração micelar crítica (CMC)<sup>[82]</sup>. Por outro lado, recentes estudos indicam concentrações ideais, para diversos tipos de surfactantes, acima da CMC, sugerindo que a quantidade de surfactante na superfície do material não é a única responsável pelo máximo na concentração das dispersões e sim, alterações estruturais na camada de surfactante adsorvida que alterariam a habilidade de manter as partículas estabilizadas<sup>[63]</sup>.

Recentemente, foi observado que os surfactantes são fracamente ligados nas monocamadas de TMDs, ocorrendo alternância entre o surfactante ligado e o que se encontra livre, não em forma micelar, na dispersão<sup>[83]</sup>. Analogamente, a adição contínua de surfactantes durante a etapa de ultrassom tende a otimizar o processo ao dispor novas cadeias para estabilização de faces expostas devido recente esfoliação<sup>[84]</sup>.

### **3.3.4.4 Aplicações de dispersões obtidas por esfoliação líquida**

Dispersões de material com poucas camadas e monocamadas obtidas por esfoliação líquida podem ser utilizadas em uma série de aplicações, incluindo compósitos<sup>[7]</sup>, fotocatalise para tratamento de água<sup>[8]</sup>, eletrodos para baterias e impressão de dispositivos<sup>[9,66,68]</sup> (Figura 3.27).

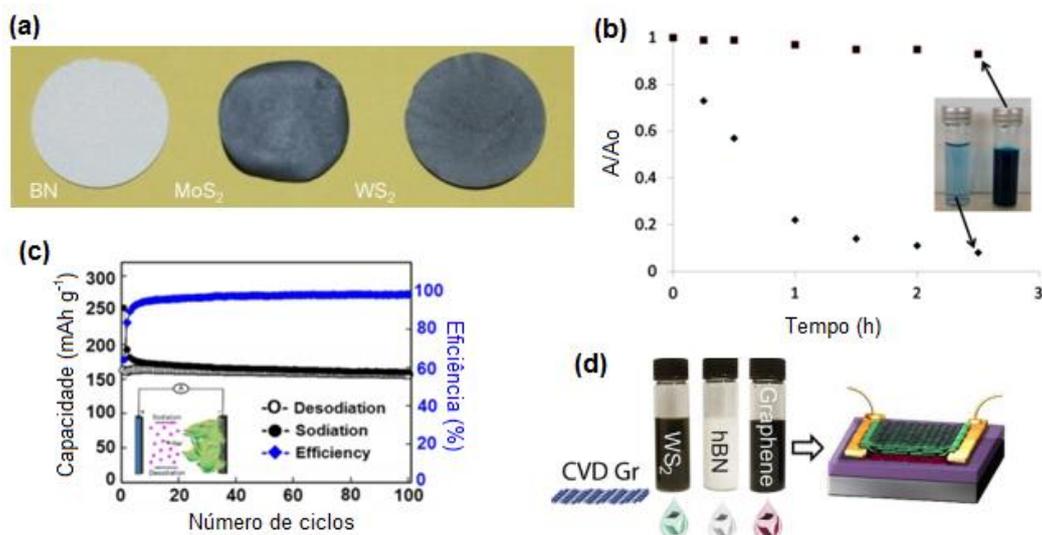


Figura 3.27. Exemplos de aplicações de materiais produzidos por esfoliação líquida: (a) materiais compósitos; (b) degradação fotocatalítica de corante<sup>[8]</sup>; (c) eletrodos para baterias íon-sódio; (d) impressão de dispositivos<sup>[9,66,68]</sup>.

Demonstrou-se recentemente a possibilidade de realizar a impressão com alta resolução para produção de dispositivos eletrônicos flexíveis com a técnica de estêncil<sup>[85,86]</sup>, onde uma máscara é empregada para formação de padrões (Figura 3.28). Alternativamente, a impressão pode ser realizada por jato de tinta, utilizando um cabeçote semelhante à impressoras convencionais<sup>[68]</sup>, sendo já demonstrado a fabricação de dispositivos por essa técnica<sup>[66]</sup>.

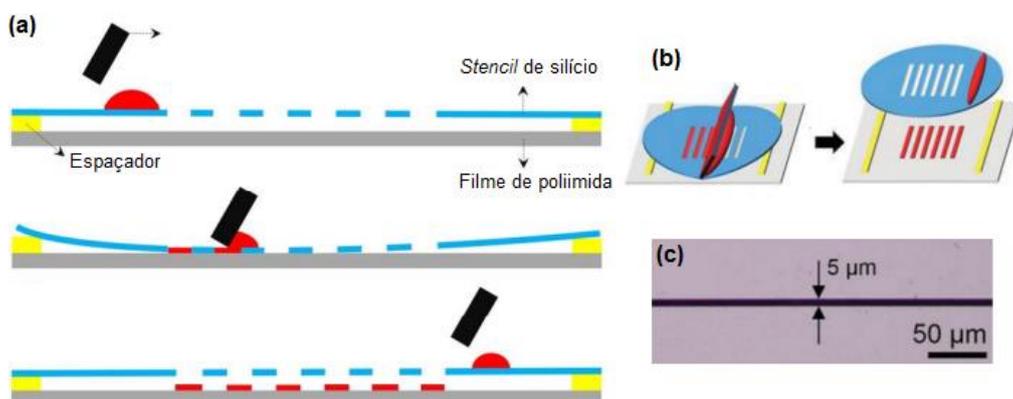


Figura 3.28. Utilização de estêncil para impressão de dispositivos: (a) vista lateral; (b) vista superior; (c) impressão com resolução de 5 μm<sup>[85]</sup>.

Estes recentes avanços demonstram a capacidade de aplicação prática na indústria da técnica de esfoliação líquida de materiais em camadas<sup>[76]</sup>.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais e solventes utilizados

Neste trabalho, foi utilizado o disseleneto de tungstênio ( $WSe_2$ ) 99,8% de pureza (Alfa Aesar). Os solventes utilizados foram água deionizada, acetona (99,5%, Dinâmica), metanol (99,8%, Química Moderna), etanol (99,5%, Dinâmica), isopropanol (99,5%, Nuclear) e N-Metil-2-Pirrolidona (99%, Sigma-Aldrich). O surfactante aniônico selecionado foi o dodecil sulfato de sódio (SDS, 98,5%, Sigma-Aldrich). Estes solventes foram escolhidos devido sua acessibilidade, preço, e resultados obtidos em outros trabalhos<sup>[7]</sup>.

### 4.2 Procedimento experimental

O fluxograma da Figura 4.1 exemplifica a metodologia utilizada para obtenção de monocamadas de  $WSe_2$  a partir da esfoliação líquida e o estudo da influência do solvente neste processo.

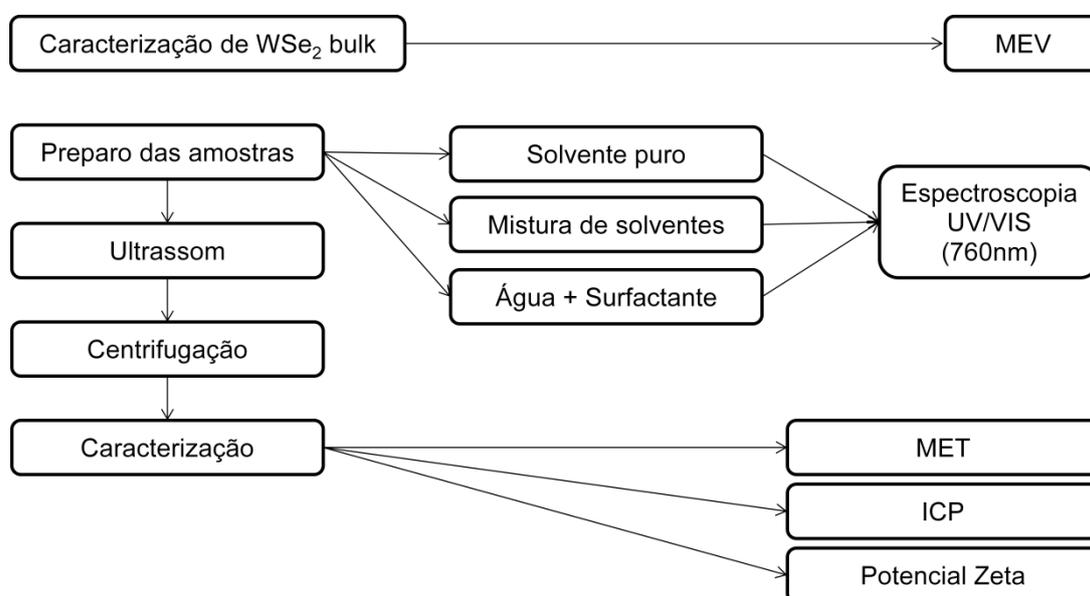


Figura 4.1. Fluxograma do procedimento experimental empregado neste trabalho.

#### **4.2.1 Preparo das amostras**

Uma amostra de 5 mg de  $WSe_2$  em pó foi adicionada a um frasco com volume de 7 mL. Em seguida, foram adicionados 5 mL de solvente (puro ou mistura de solventes ou água com surfactante), resultando em uma mistura de concentração de 1 mg/mL. Todas amostras foram esfoliadas nesta concentração de partículas, determinada em pré-testes.

#### **Solventes puros**

Para avaliação de solventes puros na esfoliação líquida de  $WSe_2$ , foram utilizados os solventes água deionizada, Acetona, Metanol, Etanol, Isopropanol e N-metil-2-pirrolidona assim como recebidos pelo fornecedor.

#### **Co-solvente**

Para mistura de solventes, os álcoois metanol, etanol ou isopropanol foram misturados com água deionizada em proporções variando de 0% a 100% sobre constante agitação e foram por fim armazenados em frascos fechados para evitar evaporação. Os dados de tensão superficial das misturas foram aqueles determinados por Vazquez *et al.*<sup>[87]</sup>

#### **Água e surfactante**

Para avaliação do sistema água e surfactante, o surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) foi misturado com água deionizada na concentração de 2,0 g/L, logo abaixo da CMC, sob agitação até completa dissolução.

#### **4.2.2 Esfoliação**

Para esfoliação, a amostra da mistura previamente preparada foi colocada em ultrassom tipo sonda (Ultrasonic Processor 500 W, Cole-Parmer, amplitude

20%) por 30 minutos, seguindo um programa cíclico de 20 segundos ligado e 1 segundo desligado. Durante esta etapa, a amostra foi acondicionada em um banho de água e gelo para manter a temperatura baixa durante o processo e assim evitar ao máximo a evaporação dos solventes utilizados. Todas as amostras foram esfoliadas com mesmos parâmetros de processo (concentração, tempo, potência, programa, posicionamento da ponteira, distância da ponteira ao fundo do recipiente) a fim de possibilitar a posterior comparação de resultados.

### **4.2.3 Centrifugação e separação do sobrenadante**

Após a etapa de esfoliação, todo o volume do frasco foi transferido para tubos tipo falcon e uma centrífuga basculante (Quimis Q-222T204) foi utilizada para isolar o material esfoliado no sobrenadante, deixando no precipitado as multicamadas. Em todas amostras, a centrifugação ocorreu por 20 minutos a 7000 RPM. Após isso, 60% do sobrenadante foi coletado com pipeta e armazenado para posterior análise.

### **4.2.4 Caracterização**

O pó inicial de  $WSe_2$  foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As dispersões finais de  $WSe_2$  após centrifugação foram analisadas pelas seguintes técnicas: espectroscopia UV/VIS, microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) e potencial Zeta.

#### **4.2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O pó de  $WSe_2$  foi analisado por MEV (JSM-6060, JEOL), operando a 20 kV. Para a análise, uma pequena quantidade de pó foi depositada sobre *wafer* de silício previamente limpo com isopropanol, acetona e água deionizada. Com o objetivo de alcançar boa definição de imagem, a amostra analisada foi metalizada com ouro através do processo de *sputtering*.

O estudo dimensional do pó inicial foi realizado a partir das imagens obtidas por MEV, utilizando o *software* de análise de imagens ImageJ<sup>®</sup>. Para tal, foram feitas linhas de 100 µm de comprimento em partes aleatórias de imagens com diferentes ampliações (Anexo I). A dimensão de maior tamanho das partículas que são interceptadas pelas linhas foi anotada, realizando tal procedimento para 100 partículas. É importante ressaltar que o tamanho inicial observado é apenas uma estimativa, visto que podem ocorrer distorções devido a diferentes profundidades e inclinações de partículas.

#### 4.2.4.2 Determinação da relação entre Absorbância e Concentração

A análise quantitativa da concentração da suspensão foi realizada por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES, PerkinElmer). Esta técnica consiste na utilização de plasma em altas temperaturas para excitar átomos e íons de uma amostra nebulizada, que emitem radiação característica e podem então ser identificados. Com este equipamento, amostras líquidas podem ser analisadas para identificação de concentração precisa de elementos metálicos variados. Para evitar entupimentos do sistema nebulizador do equipamento, é necessário que todo o sólido presente na amostra seja dissolvido. O procedimento para preparo da amostra para análise ICP e determinação da correlação entre absorbância e concentração do esfoliado está descrito na Figura 4.2.

De maneira geral, foram coletados 3 mL da suspensão esfoliada de WSe<sub>2</sub> em 30% isopropanol, que teve seu valor de absorbância previamente medido, e então diluído com 10 mL de água deionizada. Sob 2 horas de aquecimento a 120°C, foram adicionados 3 mL de HCl (Química Moderna, 37%) e 3 mL de HNO<sub>3</sub> (Neon, 65%) para realização de ataque ácido, em que ocorre a dissolução de WSe<sub>2</sub> em seus respectivos íons metálicos até que a solução se torne límpida. Esta solução foi misturada com água destilada até que a amostra final contivesse 50 mL. A concentração de íons de selênio foi então analisada por ICP-AES. A partir do valor da concentração do íon de selênio, foi possível determinar a concentração de WSe<sub>2</sub> na solução original. Este procedimento foi adaptado de Chou *et al*<sup>[88]</sup>.

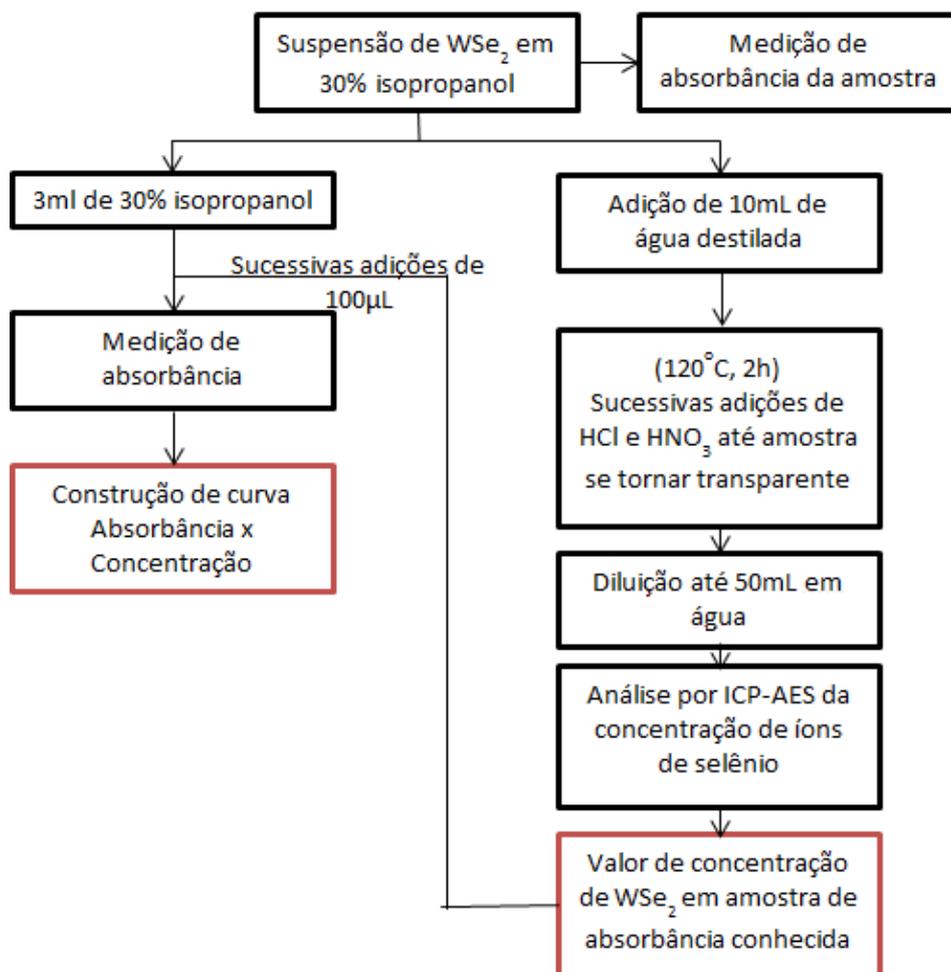


Figura 4.2. Procedimento para construção de curva relacionando absorvância e concentração.

De maneira geral, foram coletados 3 mL da suspensão esfoliada de  $WSe_2$  em 30% isopropanol, que teve seu valor de absorvância previamente medido, e então diluído com 10 mL de água deionizada. Sob 2 horas de aquecimento a  $120^\circ C$ , foram adicionados 3 mL de HCl (Química Moderna, 37%) e 3 mL de  $HNO_3$  (Neon, 65%) para realização de ataque ácido, em que ocorre a dissolução de  $WSe_2$  em seus respectivos íons metálicos até que a solução se torne límpida. Esta solução foi misturada com água destilada até que a amostra final contivesse 50 mL. A concentração de íons de selênio foi então analisada por ICP-AES. A partir do valor da concentração do íon de selênio, foi possível determinar a concentração de  $WSe_2$  na solução original.

Uma curva de calibração para definição da relação entre concentração e absorvância foi realizada seguindo-se o seguinte procedimento: a partir de uma amostra de 3 mL de 30% isopropanol em água, utilizada como linha de base, foram adicionadas alíquotas de precisos 100 µL da solução de absorvância e concentração conhecida pela análise de ICP. Após cada adição, a amostra teve seu valor de absorvância medido e assim foi construída uma curva de absorvância por concentração de WSe<sub>2</sub> esfoliado em suspensão. Tal procedimento foi realizado em triplicata.

#### 4.2.4.3 Espectroscopia UV/VIS

Um método simples para avaliar a quantidade de material esfoliado resultante do processo é a espectroscopia UV/VIS. A partir de medidas de absorvância das amostras, é possível identificar a suspensão de WSe<sub>2</sub> mais concentrada. Tal observação é válida segundo a lei de Lambert-Beer, onde o valor de absorvância medido é proporcional a concentração da amostra (Equação 4.1)<sup>[7]</sup>.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:  $A$  é o valor de absorvância medido no equipamento;

$\varepsilon$  é a absorbtividade (mL/cm.mg);

$l$  o caminho óptico que a luz percorre na amostra (cm) e,

$C$  a concentração das partículas na solução (mg/mL).

Assim, o sistema de solventes que possuir as melhores condições que propiciem a esfoliação de WSe<sub>2</sub> em maior concentração terá seu valor de absorvância mais elevado.

Para estas medidas, foi utilizado o espectrofotômetro UV/VIS (Cary 7000, Agilent Technologies, com acessório UMA) utilizando cubetas de PMMA de 1 cm de

caminho óptico. Fez-se o branco com o respectivo solvente puro e em seguida aproximadamente 2,5 mL de suspensão foram coletados e analisados.

#### 4.2.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises morfológicas foram realizadas por microscopia eletrônica por transmissão (MET, JEM2010, JEOL) operando em 200 kV. Uma gota da suspensão a ser analisada foi coletada e depositada sobre *grid* de cobre com filme de carbono (CF200-CU, Electron Microscopy Sciences) para análise. Estudos de tamanho de partícula foram realizados utilizando o *software* ImageJ<sup>®</sup> a partir de uma amostragem aleatória de 50 partículas.

#### 4.2.4.5 Estabilidade das suspensões

A medida de potencial Zeta (Zetasizer NanoZ, Malvern) reflete a estabilidade das partículas em suspensão. As amostras foram analisadas assim como coletadas, utilizando dados de índice de refração, absorção, viscosidade e densidade obtidos da literatura<sup>[89,90]</sup> (Tabela 4.1) e utilizando o banco de dados do próprio equipamento.

Tabela 4.1. Dados utilizados para análise de potencial Zeta<sup>[89,90]</sup>.

<b>WSe<sub>2</sub></b> Índice de refração: 3,00	<b>NMP</b> Viscosidade: 1,65 cp Densidade: 1,027 g/mL Índice de refração: 1,47
--	---

Também para a análise da estabilidade das suspensões, amostras utilizando como solvente NMP, 30% isopropanol e água com SDS tiveram seus valores de absorbância medidos após uma semana. Para tal, 5 mg de WSe<sub>2</sub> foi misturado aos sistemas de solventes, e em seguida as etapas de ultrassom e centrifugação são realizadas seguindo os procedimentos anteriormente descritos. O sobrenadante coletado é analisado por espectroscopia UV/VIS após a esfoliação e depois de uma semana em repouso.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise morfológica do pó de $WSe_2$

Para que seja possível uma análise dos efeitos da esfoliação líquida sobre o pó de  $WSe_2$ , foi necessário realizar caracterização morfológica do pó original do material e assim comparar suas dimensões iniciais e após esfoliação.

A partir das imagens de MEV, foi possível constatar que o pó de  $WSe_2$  antes de qualquer processamento se encontra em formato irregular (Figura 5.1). Devido ao descontrole sobre esta característica, não é possível prever o formato do material após o processo de esfoliação, que conseqüentemente gerará formas variadas. É possível também que certos formatos de partícula sejam mais propícios a serem esfoliados, elevando a variabilidade do procedimento, porém tal fator não foi avaliado neste estudo.

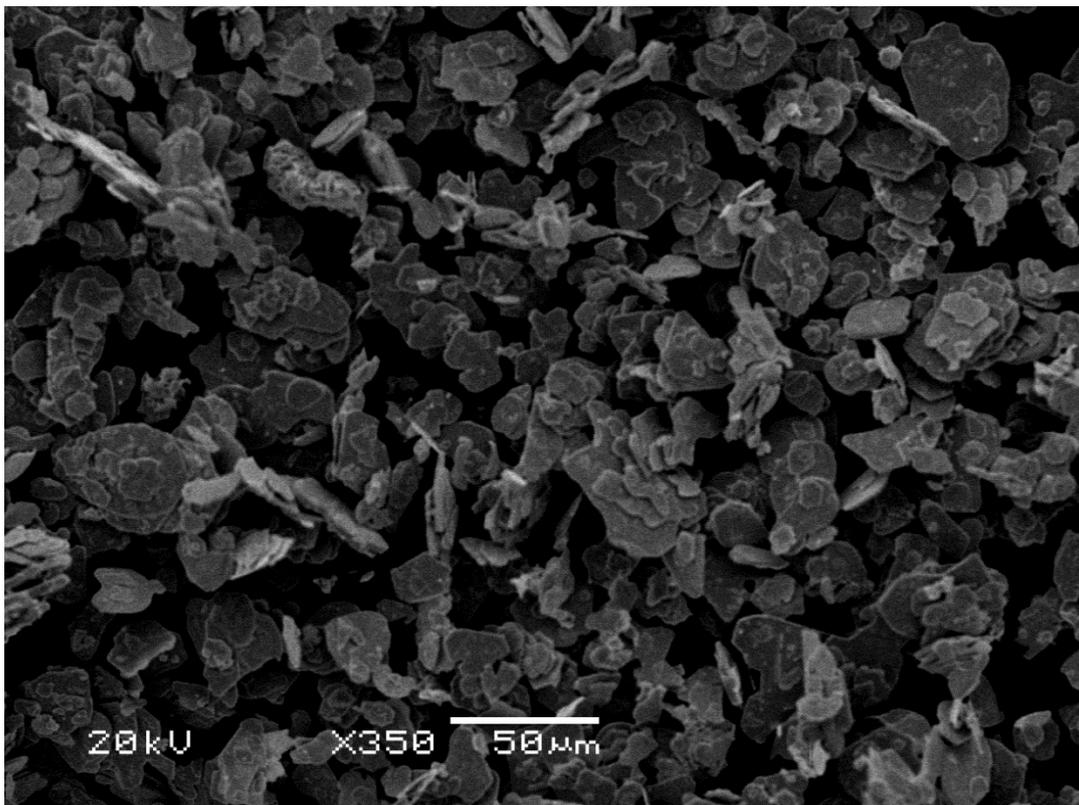


Figura 5.1. Microscopia eletrônica de varredura do pó de  $WSe_2$  (Alfa Aesar) antes da esfoliação.

Outra característica particular do material utilizado é a distribuição de tamanhos de partículas. Devido ao formato irregular do pó (Figura 5.1), foram medidos o valor da maior dimensão de 100 diferentes partículas. Variando de 3  $\mu\text{m}$  a 58  $\mu\text{m}$ , o tamanho médio das partículas, em termos de sua maior dimensão longitudinal, foi de aproximadamente 21  $\mu\text{m}$  (Figura 5.2). A maioria, 83% do total de partículas analisadas, possui tamanho inferior a 36  $\mu\text{m}$  e apenas 5% se encontra acima de 47  $\mu\text{m}$ .

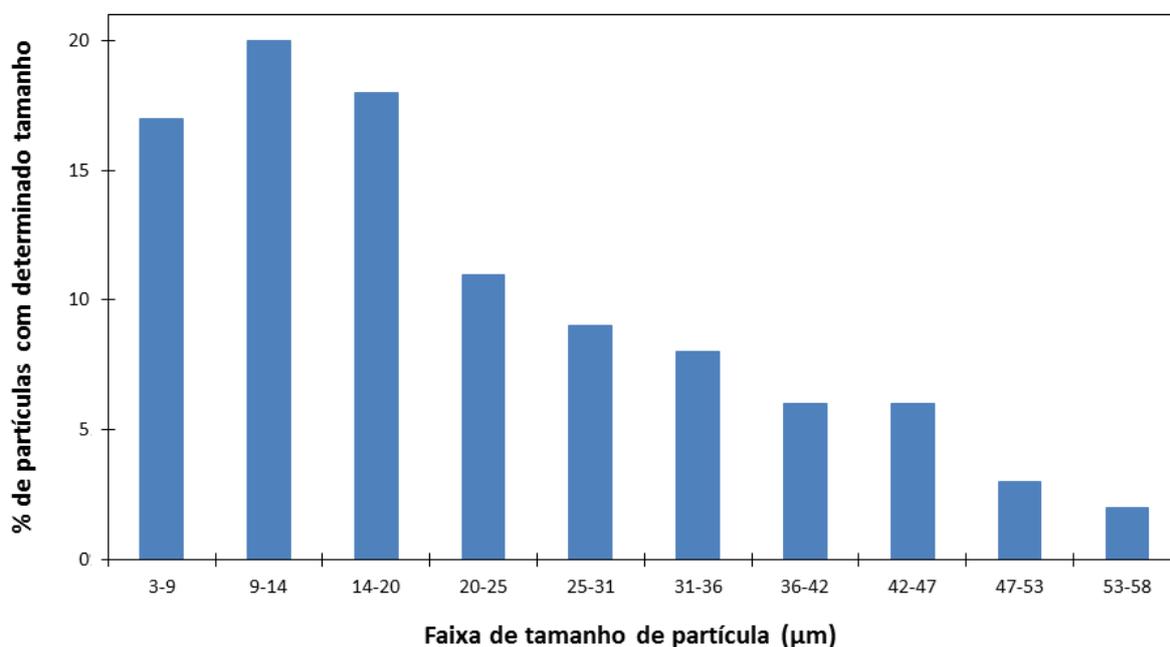


Figura 5.2. Distribuição do tamanho das partículas de  $\text{WSe}_2$  em termos de sua maior dimensão. Baseado nas imagens do Anexo I.

A estrutura em camadas deste material fica evidente em algumas imagens obtidas por MEV (Figura 5.3). Visto que segundo a literatura uma monocamada de  $\text{WSe}_2$  possui em torno de 0,75 nm, é preciso ressaltar que estas camadas que são visíveis na Figura 5.3, contendo aproximadamente 0,2  $\mu\text{m}$  de espessura, não são monocamadas, sendo constituídas de fato por centenas de monocamadas.

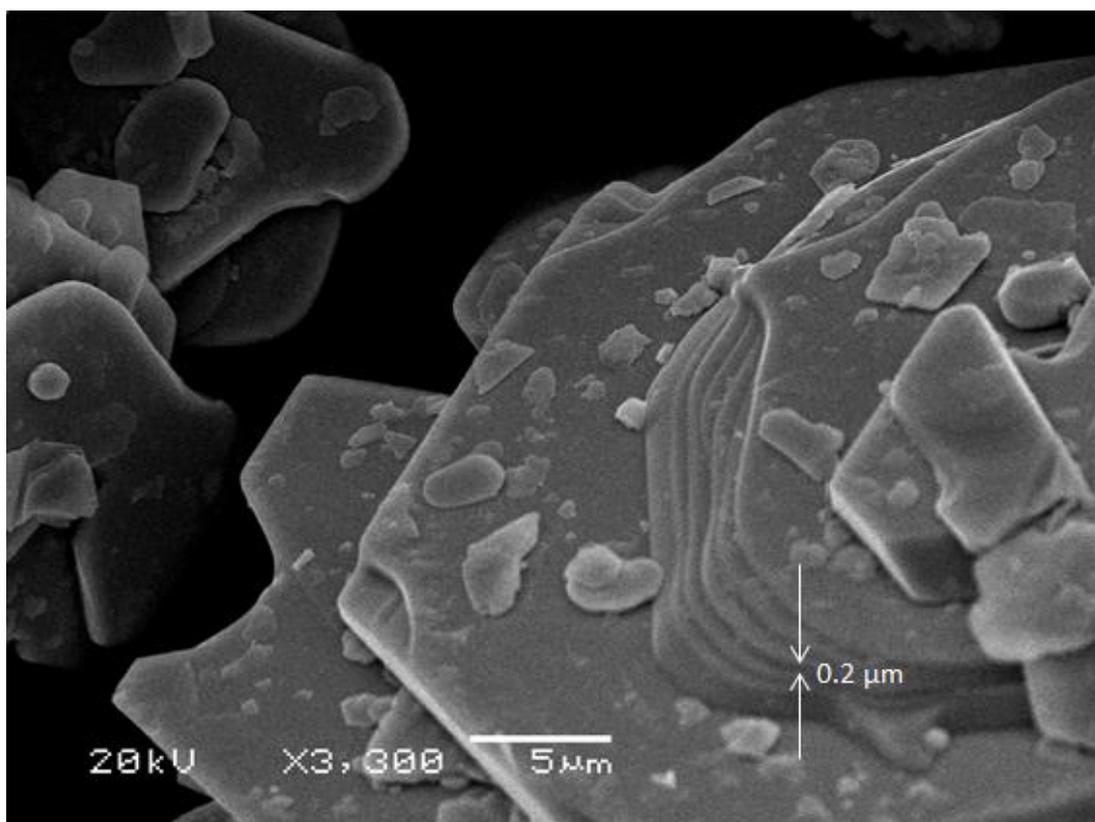


Figura 5.3. Imagem de MEV evidenciando estrutura em camadas do pó inicial de  $WSe_2$ .

## 5.2 Espectroscopia UV/VIS

Um típico espectro resultante da análise absorvância por espectroscopia UV/VIS de uma dispersão contendo partículas esfoliadas de  $WSe_2$  contém dois picos: o pico A, presente em comprimentos de onda de 760 nm e; o pico B em 600 nm, exemplificados na Figura 5.4, como resultado da medida de uma dispersão em mistura de 30% isopropanol em água. Estes picos provém de transições eletrônicas diretas e são característicos deste material<sup>[19]</sup>. Para a expressão dos resultados nos experimentos seguintes, os valores de absorvância medidos referem-se pico associado ao comprimento de onda de 760 nm, pela facilidade de identificação se comparado ao pico em 600 nm, que é mais suave e em dispersões muito diluídas se torna muito sutil.

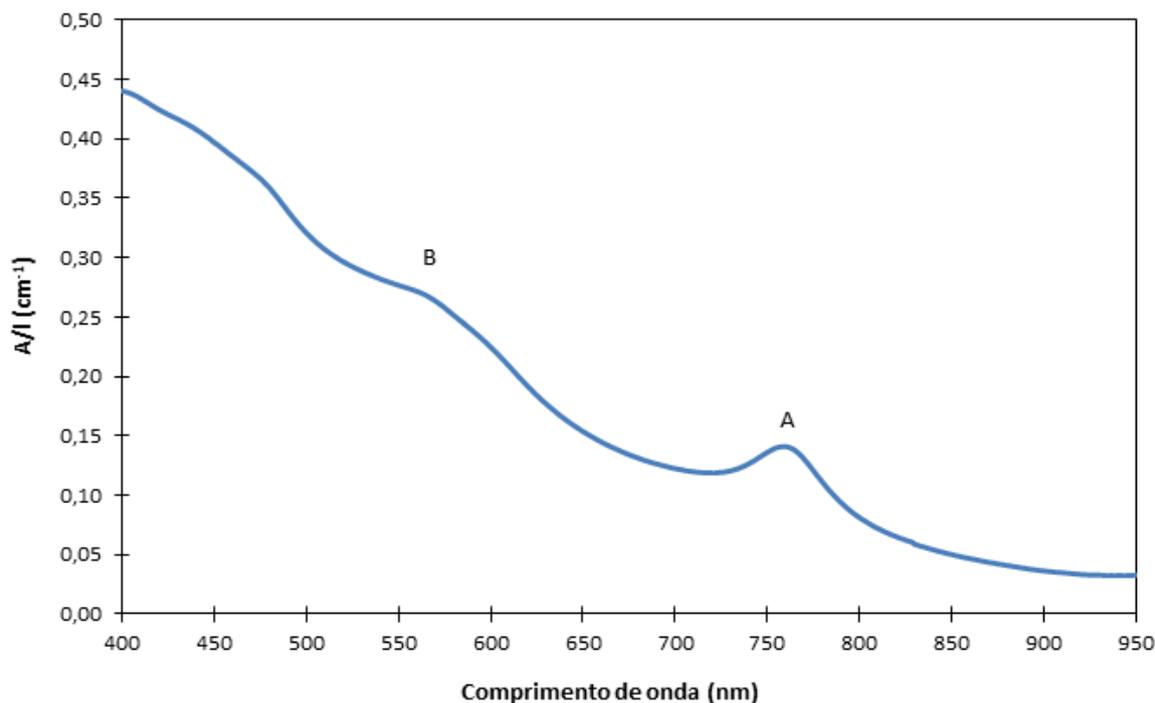


Figura 5.4: Espectro de absorvância típico de dispersão de  $WSe_2$  em 30% isopropanol em água.

### 5.3 Determinação da relação entre absorvância e concentração

Uma amostra de  $WSe_2$  esfoliada conforme detalhado na seção de materiais e métodos em solução de 30% isopropanol em água de concentração desconhecida teve seu valor de absorvância medido em 760 nm, onde há o pico mais intenso de absorvância desta suspensão, obtendo o valor de 0,12287. Após ataque ácido, esta amostra foi analisada por ICP. Segundo o laudo UFRGS-034/2015, emitido pelo Laboratório de Solos da UFRGS, a amostra analisada contém 0,2 g/L de selênio, o que corresponde a 0,43 g/L de  $WSe_2$  nos 50 mL resultantes do ataque ácido e diluição. Como foram utilizados 3 mL para a realização do ataque ácido, a amostra original possuía concentração de 0,007215 mg/mL, referente a absorvância de 0,12287 em 760 nm.

A partir de consecutivas adições de um volume fixo (100  $\mu$ L) desta amostra de concentração conhecida em uma solução de 3 mL de 30% isopropanol (Tabela 5.1), pode-se construir a curva de relação entre a concentração de  $WSe_2$  esfoliado e a absorvância da suspensão (Figura 5.5).

Tabela 5.1. Dados para geração de curva absorvância x concentração.

Volume adicionado (mL)	Média absorvância	Desvio Padrão absorvância	Volume total (mL)	Massa (mg)	Concentração (mg/mL)
0	0	0	3	0	0
0,1	0,010671	0,003231	3,1	0,000721519	0,000233
0,2	0,013584	0,001805	3,2	0,001443038	0,000451
0,3	0,019182	0,005058	3,3	0,002164557	0,000656
0,4	0,022468	0,004372	3,4	0,002886076	0,000849
0,5	0,02511	0,003808	3,5	0,003607595	0,001031
0,6	0,031009	0,008098	3,6	0,004329114	0,001203
0,7	0,034374	0,007953	3,7	0,005050633	0,001365
0,8	0,037811	0,003336	3,8	0,005772152	0,001519
0,9	0,041951	0,005644	3,9	0,006493671	0,001665

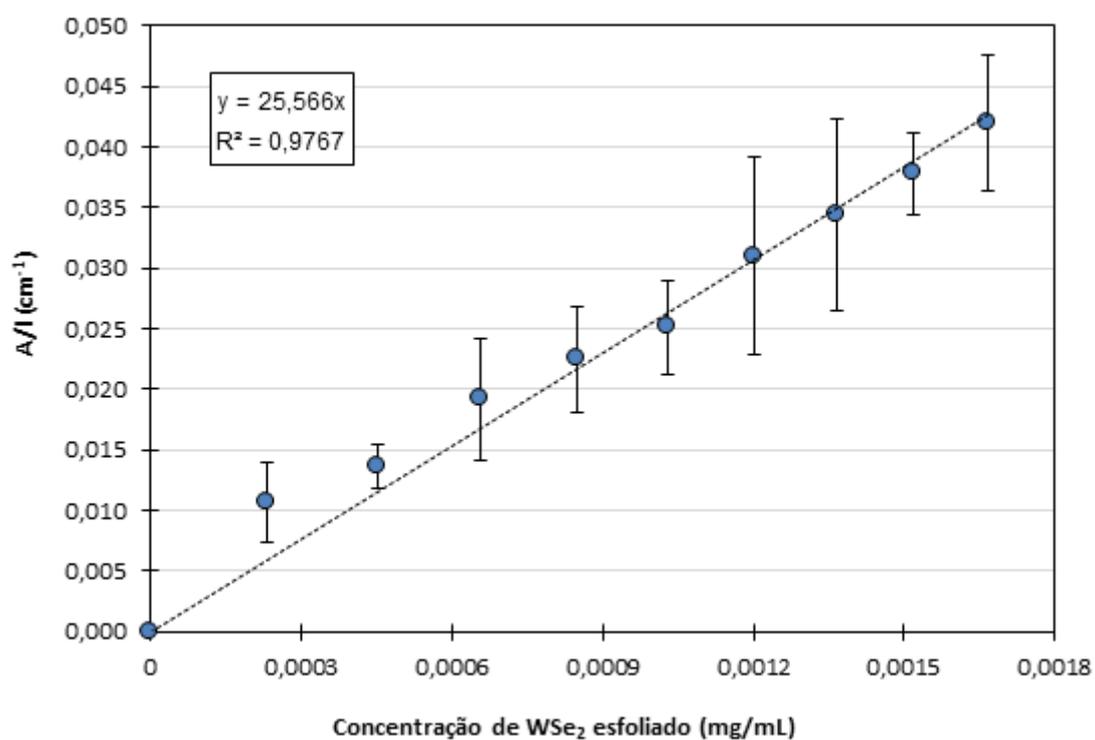


Figura 5.5. Curva relacionando a absorvância da suspensão com a concentração de WSe<sub>2</sub> presente nesta suspensão.

A partir desta curva, foi possível estimar a concentração (C) de suspensões de WSe<sub>2</sub> medindo apenas a absorvância (A), conhecendo a lei de Lambert-Beer:

$$A = \alpha \cdot l \cdot C \quad \text{Equação 5.1}$$

Ou:

$$\frac{A}{l} = \alpha \cdot C \quad \text{Equação 5.2}$$

Uma vez que a cubeta utilizada para medidas de absorvância possui 1 cm de caminho óptico (l), e o valor de  $\alpha$  é a inclinação da reta da Figura 5.5 (25,566 mL/mg/cm), conclui-se que a Equação 5.3 pode ser utilizada para se determinar a concentração de WSe<sub>2</sub> nas diferentes dispersões.

$$C = \frac{A}{25,566} \quad \text{Equação 5.3}$$

### 5.3.1 Efeito de solventes puros

Para determinar o solvente mais adequado para a esfoliação de WSe<sub>2</sub>, foram testados 6 diferentes solventes com os quais o pó de seleneto de tungstênio foi misturado na concentração 1 mg/mL. A água foi escolhida como primeiro candidato, devido sua disponibilidade, custo e baixa periculosidade, entretanto após o processo de esfoliação observou-se que a maior parte do pó se encontrou na superfície água/ar. Após a centrifugação, o precipitado continha próximo da totalidade do pó inicialmente utilizado, resultando em valores baixos de absorvância na análise de espectroscopia UV/VIS. Com pouco material no sobrenadante, observou-se que a água foi incapaz de esfoliar WSe<sub>2</sub>, possivelmente devido a sua alta tensão superficial (72 mN.m<sup>-1</sup> em condições padrão) o que dificulta a molhabilidade das camadas, impede que a água se infiltre entre as camadas e torna qualquer camada removida instável.

Outros solventes de fácil acesso foram também testados sob mesmas condições: acetona, metanol, etanol e isopropanol. Após a centrifugação, obteve-se soluções de coloração escura, próximo ao marrom, indicando a presença de material disperso (Figura 5.6).

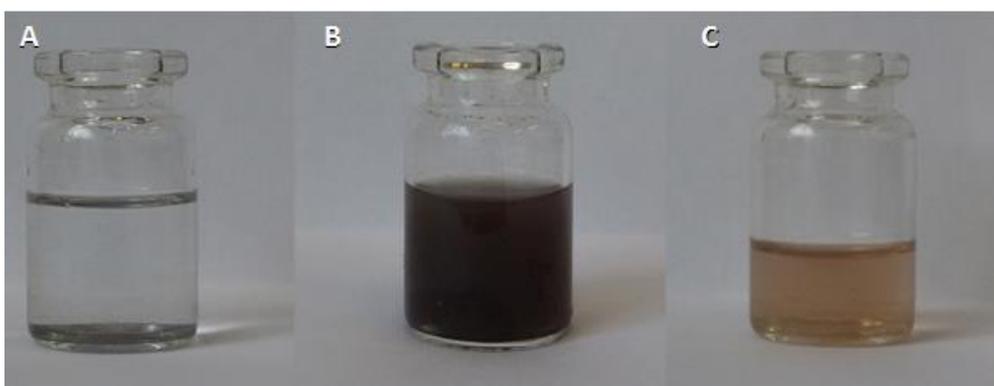


Figura 5.6. Aspecto das dispersões de  $WSe_2$  em NMP. a) após mistura de  $WSe_2$  com o solvente; b) após a etapa de ultrassom, suspensão de  $WSe_2$  contendo mistura de multicamadas e monocamadas; c) sobrenadante coletado após centrifugação.

Acetona e metanol obtiveram comportamentos semelhantes, resultando em absorvâncias próximas porém com baixo valor (Tabela 5.2). Maiores concentrações no sobrenadante foram obtidas com etanol e isopropanol (Tabela 5.2), este último obtendo a maior absorvância (logo maior concentração de partículas esfoliadas) entre os solventes puros testados.

O solvente NMP foi então utilizado para esfoliação de  $WSe_2$ . Confirmando seu bom desempenho observado previamente com nanotubos de carbono<sup>[91]</sup>, grafeno<sup>[3]</sup> e outros TMDs<sup>[7]</sup>, a esfoliação com NMP gerou a maior concentração de  $WSe_2$  no sobrenadante, alcançando o maior valor de absorvância entre os solventes utilizados. Comparado ao segundo melhor solvente testado, o isopropanol, a absorvância do sobrenadante esfoliado com NMP atingiu valores 50% maiores (Tabela 5.2).

Tabela 5.2. Comparação entre solventes puros na esfoliação de  $WSe_2$ . Absorbâncias do sobrenadante são medidas em relação ao maior valor encontrado.

<b>Solvente</b>	<b>Absorbância relativa</b>	<b>Concentração (mg/mL)</b>
NMP	100%	$0,00367 \pm 0,00043$
Isopropanol	66,29%	$0,00243 \pm 0,00010$
Etanol	36,26%	$0,00133 \pm 0,00018$
Metanol	20,19%	$0,00074 \pm 0,00025$
Acetona	17,59%	$0,00065 \pm 0,00010$
Água	4,16%	$0,00015 \pm 0,00001$

### 5.3.2 Mistura de solventes

O NMP, apesar de ter apresentado um melhor desempenho como solvente na esfoliação de  $WSe_2$ , é um produto considerado tóxico e agressivo<sup>[92]</sup>, implicando na necessidade de cuidados mais rigorosos durante seu manuseio. Se comparado aos demais solventes testados, o NMP possui alto ponto de ebulição ( $202^\circ\text{C}$ ), gerando por exemplo, um aumento de custos de processamento pela necessidade de aquecimento para a remoção do solvente durante a fabricação de dispositivos. Assim, visando obter-se uma alternativa a este solvente, foi também realizada a esfoliação de  $WSe_2$  em mistura de álcoois e água. Para tal, metanol, etanol ou isopropanol foram misturados com água em proporções 0% (100% água) a 100% (0% água), seguindo os mesmos parâmetros experimentais utilizados para solventes puros.

Nos três casos de mistura de solventes estudados, houve um máximo de absorbância a 760 nm em uma determinada proporção da mistura álcool-água, superando os valores obtidos nos solventes puros (Figura 5.7). É possível então, com dois solventes de baixo desempenho, obter um resultado sinérgico em uma proporção ideal.

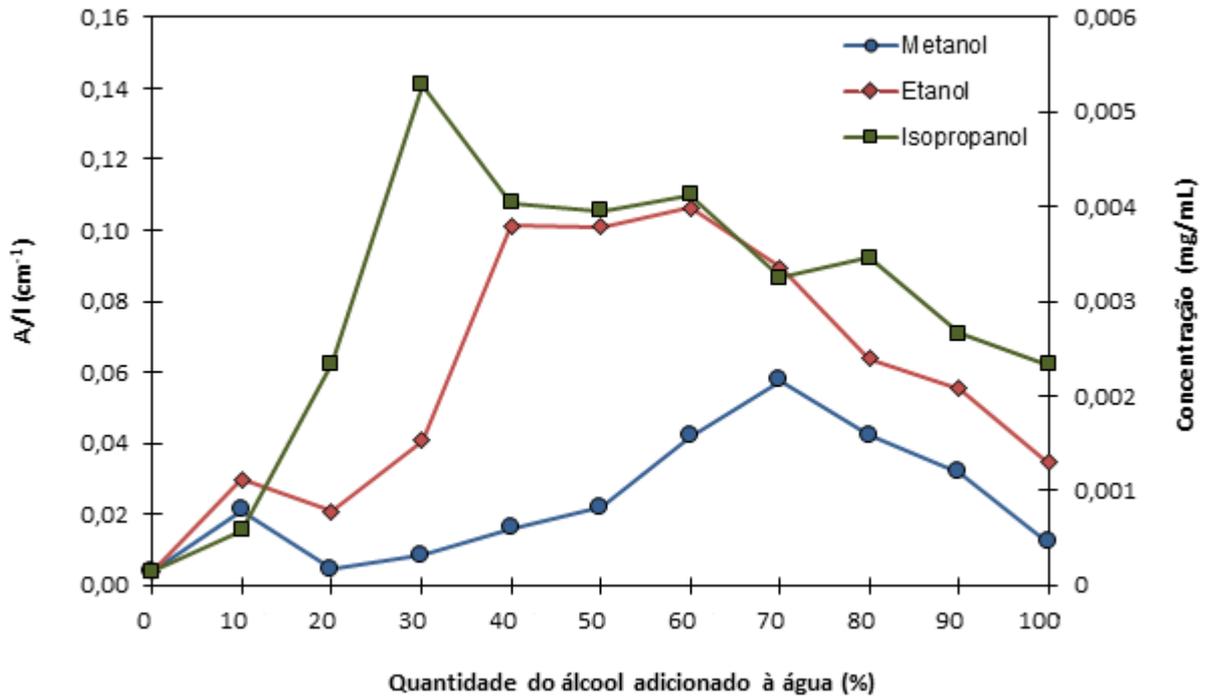


Figura 5.7. Variação da absorvância (ou concentração de  $WSe_2$ ) do sobrenadante em misturas com diferentes teores de diferentes álcoois e água.

Para o metanol, a proporção de 70% metanol em água obteve seu máximo, já para etanol e isopropanol os valores foram de 60% e 30%, respectivamente. De maneira geral, comparando os três álcoois entre si, o isopropanol promoveu uma maior concentração de  $WSe_2$  no sobrenadante, seguido de etanol e metanol.

Para compreender este comportamento, pode ser levado em conta a tensão superficial dos solventes utilizados. Conforme Coleman *et al.*, a esfoliação se torna mais eficiente quando a energia de superfície do líquido, diretamente relacionada com a tensão superficial, é próxima a energia de superfície do material a ser processado, havendo assim uma tensão superficial ideal do solvente para a esfoliação<sup>[3]</sup>.

A água possui tensão superficial alta ( $72,01 \text{ mN.m}^{-1}$ ) se comparada ao metanol ( $22,51 \text{ mN.m}^{-1}$ ), etanol ( $21,82 \text{ mN.m}^{-1}$ ) e isopropanol ( $21,22 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Devido ao fato de haver um máximo de absorvância em um meio com tensão superficial entre os dos componentes da mistura, conclui-se que o valor de tensão superficial equivalente a energia de superfície de  $WSe_2$  encontra-se entre esses

valores. Isto fica evidente plotando-se os valores de absorvância por tensão superficial, onde é possível observar a tendência de maiores valores de absorvância em um valor de tensão superficial próximo de 28  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (Figura 5.8).

Comparando as misturas com seus solventes puros, houve um acréscimo aproximado de 350, 330 e 200% para os valores de absorvância do  $\text{WSe}_2$  em metanol, etanol e isopropanol, respectivamente. Como, pela lei de Beer, a absorvância é proporcional a concentração de material no líquido, a estratégia de co-solventes contribuiu para consideráveis aumentos na concentração de material esfoliado se comparado com os álcoois puros. Tal método é capaz de produzir material esfoliado com solventes de baixo custo, baixa periculosidade, e de baixo ponto de ebulição, facilitando posterior fabricação de dispositivos.

Apesar das misturas de solventes possuírem tensões superficiais próximas ( $\approx 28 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) correspondentes aos máximos de concentração das partículas esfoliadas em suspensão, suas absorvâncias têm valores distintos para cada álcool utilizado (Figura 5.8).

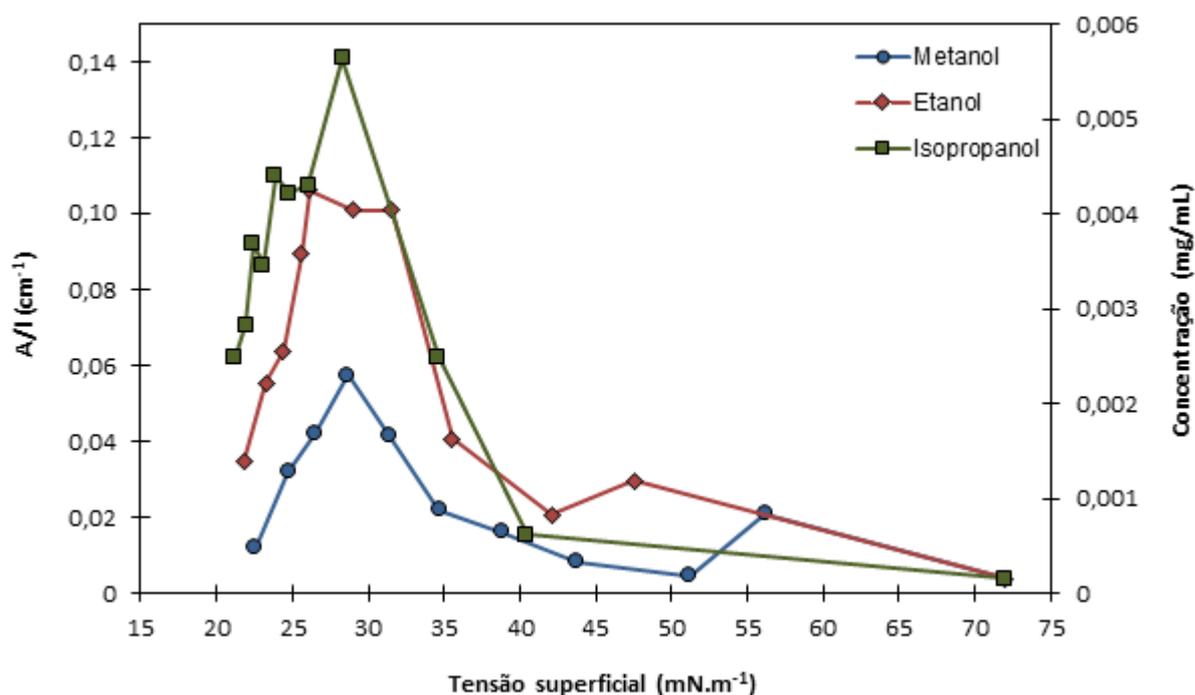


Figura 5.8. Valores de absorvância de dispersões (ou concentração de  $\text{WSe}_2$ ) em diferentes proporções de água e álcoois, relacionados aos valores de tensão superficial destas misturas de solventes<sup>[87]</sup>.

Isso provavelmente indica que há outros parâmetros que influenciam o rendimento do processo de esfoliação por solventes além da tensão superficial, como por exemplo, o tamanho molecular do solvente utilizado. Durante a separação de camadas, as moléculas de solvente ficam aprisionadas entre as camadas, gerando uma repulsão estérica que inibe o retorno da monocamada junto ao material *bulk*<sup>[79,80]</sup>. Forças de atração de van der Waals dominam as forças entre camadas quando a distância entre elas é menor que um certo valor crítico, levando a repulsão de moléculas de solvente com pequeno tamanho<sup>[79]</sup>. Por outro lado, grandes moléculas de solvente aumentam a distância entre camadas acima do valor crítico e assim contribuem para uma esfoliação de  $WSe_2$  com maior eficiência<sup>[93,94]</sup>. A massa molar do solvente é um parâmetro de fácil determinação e proporcional ao tamanho da molécula de álcool. Associando-se a absorvância das melhores misturas de solvente com a massa molar dos álcoois utilizados (Figura 5.9), observa-se que há uma tendência de maiores valores de absorvância ser medidos para álcoois de maior massa molar.

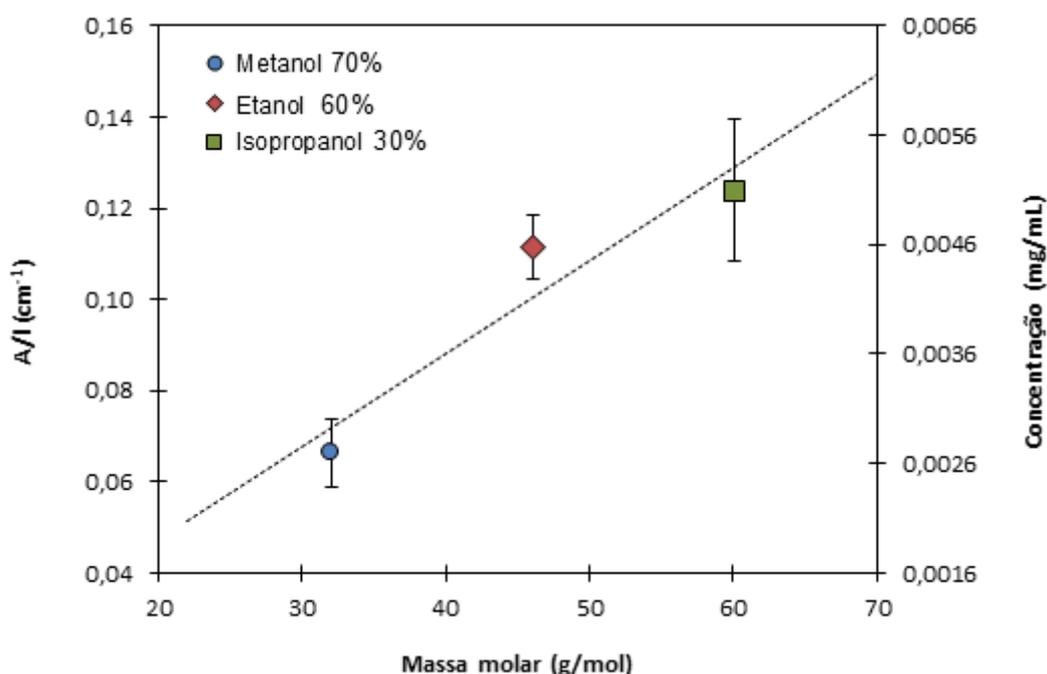


Figura 5.9. Relação entre o tamanho da molécula do solvente, expressa por massa molar, e a absorvância e concentração de dispersões de  $WSe_2$  esfoliadas.

Considerando o efeito da tensão superficial e do tamanho da molécula do solvente, é interessante o caso da acetona, que como solvente puro se apresentou como a segunda pior alternativa à esfoliação ao se considerar a concentração de  $WSe_2$  no sobrenadante (0,0006 mg/mL), a frente apenas da água que proporcionou apenas 0,0001 mg/mL do TMD em suspensão (Tabela 5.2). A acetona possui tensão superficial de  $25 \text{ mN.m}^{-1}$ , próximo ao valor considerado ideal como observado na mistura de álcoois e água (Figura 5.10) e possui massa molar de 58 g/mol, próximo ao valor do isopropanol. Entretanto, mesmo com parâmetros tão desejáveis, seu desempenho como solvente puro para esfoliação de  $WSe_2$  não foi representativo. Supõe-se que provavelmente, além da tensão superficial e tamanho molecular, a estrutura química do solvente também exerce alguma influência sobre o rendimento do processo, porém são necessários mais estudos sobre a atuação da estrutura química na esfoliação para comprovar tal suposição.

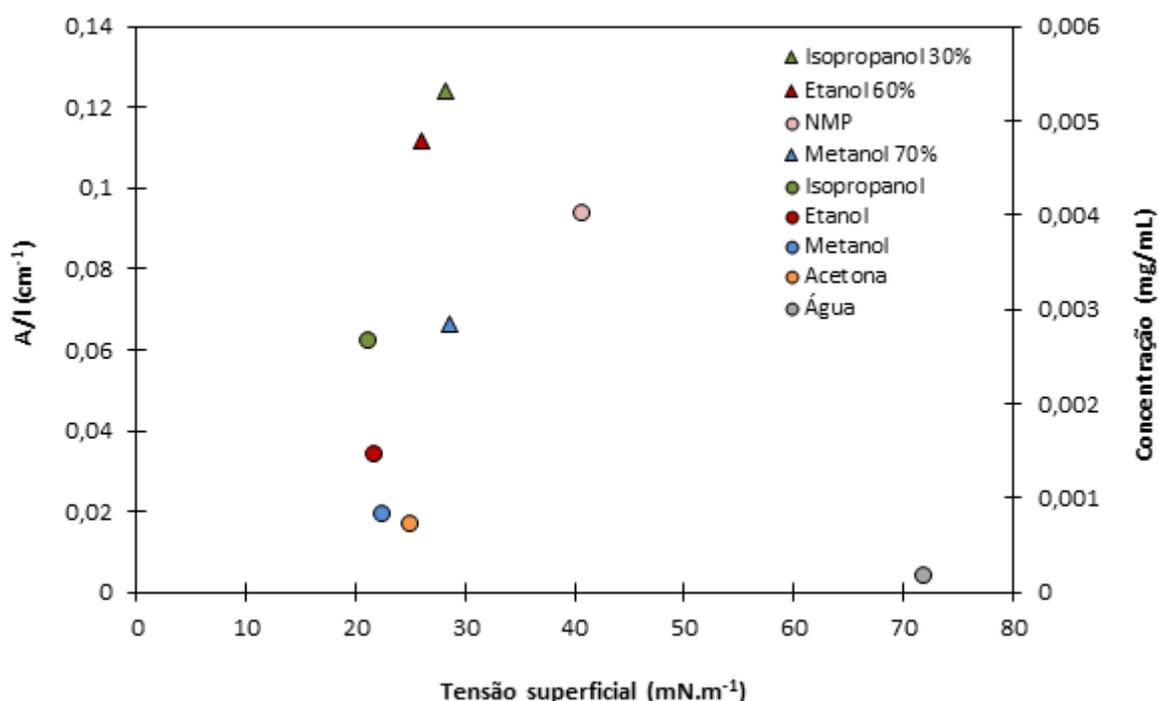


Figura 5.10. Valores de absorção e concentração médios de  $WSe_2$  em diferentes solventes após esfoliação.

### 5.3.3 Água e surfactante

Como outra alternativa para evitar o uso de NMP, um sistema de água e surfactante aniônico foi testado como solventes para esfoliação de  $WSe_2$ . A cadeia apolar do surfactante tende a se ligar às monocamadas do material, enquanto a extremidade polar fica em contato com a água, gerando uma repulsão estérica e eletrostática entre monocamadas e consequente estabilização da suspensão formada<sup>[93]</sup>.

O sistema foi preparado misturando-se água com SDS na concentração de 2,0 g/L. Visto que a quantidade de surfactante adsorvido permanece aproximadamente constante acima da concentração micelar crítica (CMC), formando micelas com o excesso de surfactante, utilizou-se a concentração de surfactante logo abaixo deste valor, que para o SDS é 2,36 g/L<sup>[95]</sup>.

O SDS tornou possível a esfoliação de altas concentrações de  $WSe_2$  em água, que sozinha foi incapaz de realizar tal tarefa com desempenho adequado (Figura 5.11).

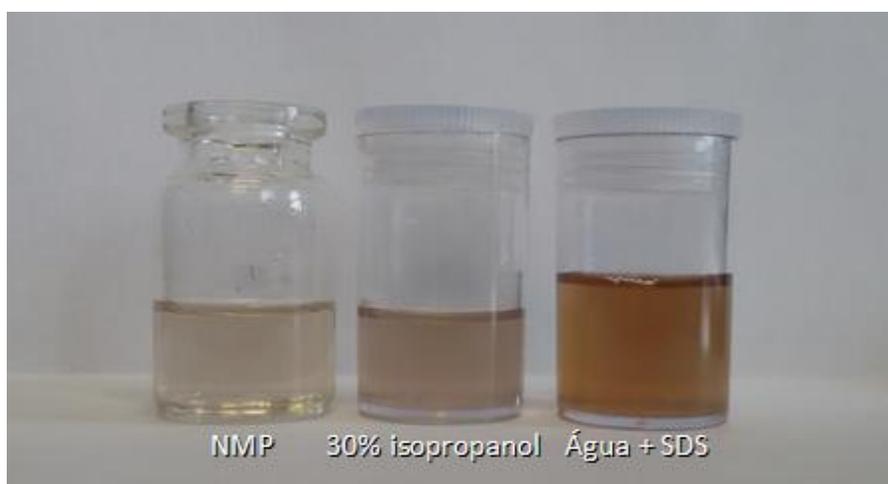


Figura 5.11. Fotografia indicando as diferenças de coloração (concentração) de suspensões de  $WSe_2$  em NMP, 30% isopropanol e, água + SDS.

Comparado aos demais solventes testados, o sistema água + surfactante (SDS) obteve os maiores valores de absorvância no sobrenadante, superando o NMP e até mesmo as misturas de solventes (Figura 5.12).

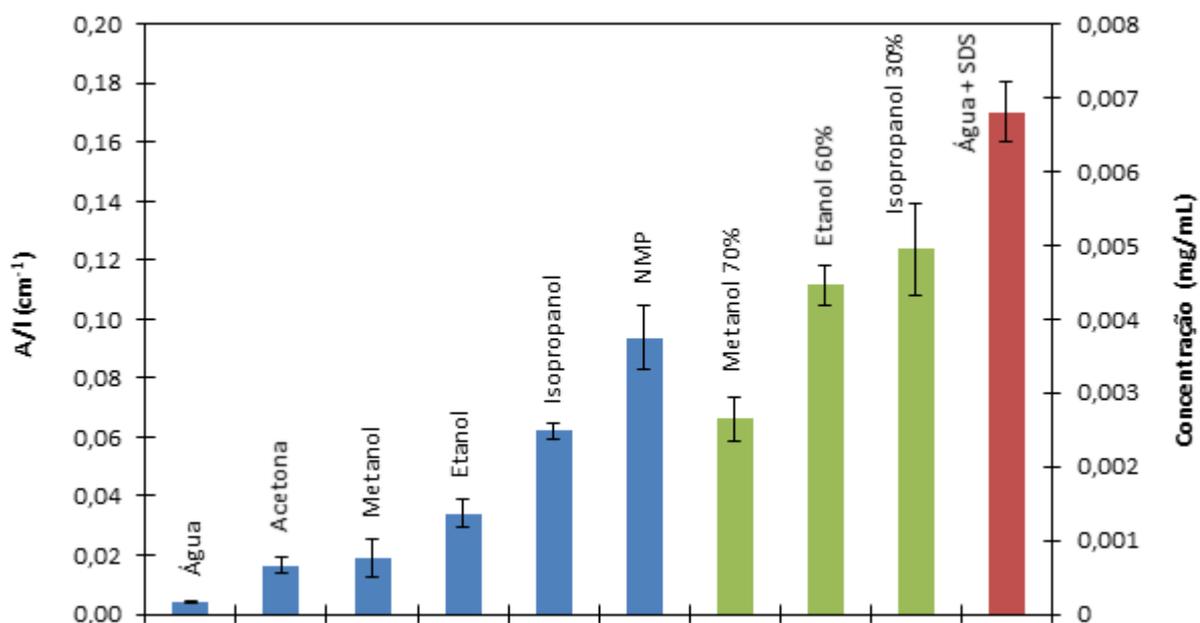


Figura 5.12. Absorvância e concentração das suspensões de  $WSe_2$  geradas na esfoliação com solventes puros (azul), mistura de solventes (verde) e em água com surfactante (vermelho).

Provavelmente durante a esfoliação, o surfactante tende a se ligar às camadas assim que removidas e as separam estérica e eletrostaticamente do resto do material não esfoliado, gerando concentrações mais elevadas de material na suspensão. Mas, apesar do ótimo desempenho no processo de esfoliação de  $WSe_2$  do sistema com surfactante, é preciso removê-lo por completo para a posterior aplicação em dispositivos. Esta tarefa não é facilmente realizada, pois para isso necessita-se por exemplo, de diversas lavagens com água, o que pode acarretar aumento de custos de produção.

#### 5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para identificação de efeitos do processamento no material foi realizado MET de partículas de  $WSe_2$  obtidas por esfoliação líquida em uma solução 30% isopropanol e água. Esta análise foi realizada com este sistema, e não com água e surfactante, pois este necessitaria de lavagens em água para remoção do surfactante adsorvido, o que gera maior dificuldade no preparo da amostra para MET.

A partir de imagens de MET, observa-se que as partículas de  $WSe_2$  se encontram em uma variedade de formas e tamanhos, mas não ultrapassando 300 nm de comprimento na sua maior dimensão (Figura 5.13).

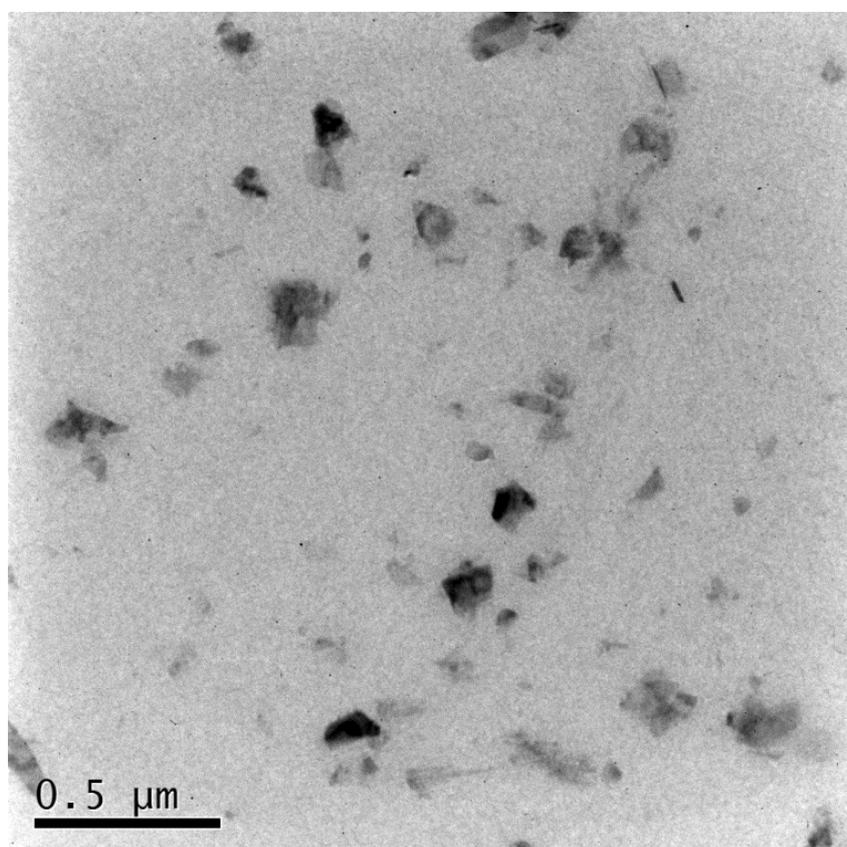


Figura 5.13. Imagem obtida por MET das partículas de  $WSe_2$  esfoliado presentes no sobrenadante de uma dispersão em 30% isopropanol e água.

A distribuição de tamanho das partículas após esfoliação foi estudada a partir da análise de 50 diferentes partículas observadas por MET com o objetivo de identificar o efeito do processo na redução do tamanho das partículas. Devido seu

formato irregular, torna-se inviável a identificação de suas áreas, assim foram medidos os tamanhos referente a maior dimensão de cada partícula. As partículas resultantes da esfoliação apresentam tamanhos que variam entre 15 e 300 nm, tendo em média 88 nm. A maioria das partículas apresentaram tamanho inferior a 135 nm, representando 84% do total, e apenas 4% continham sua maior dimensão com valores superiores a 195 nm. (Figura 5.14).

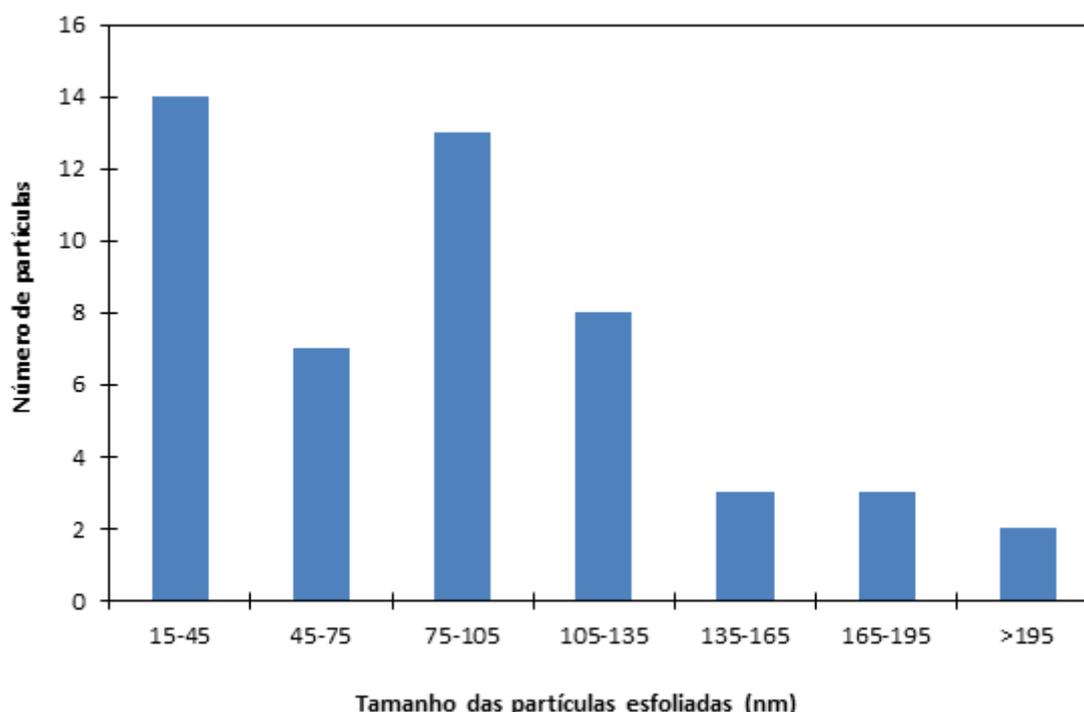


Figura 5.14. Distribuição de tamanho de partículas de  $WSe_2$  após esfoliação a partir de imagens obtidas por MET.

Comparativamente aos resultados da análise de MEV do material de partida, o  $WSe_2$  possuía em média um tamanho de partícula de 21  $\mu m$  e, após a esfoliação ocorreu uma drástica redução de tamanho, resultando em uma média de 88 nm. Isto tem como causa dois possíveis fatores: primeiramente, a utilização de ultrassom como método para separação das camadas resulta em uma quebra das partículas, ocorrendo uma redução inevitável do tamanho do material<sup>[96]</sup> e por fim, a utilização de altas velocidades de centrifugação (7000 RPM) pode ter levado partículas esfoliadas de grande área, apesar de possuírem poucas camadas e consequente reduzida espessura, a migrarem para o precipitado junto ao material não esfoliado. Esta última se comprova em estudos realizados com esfoliação de outros TMDs,

onde é possível selecionar área lateral do material esfoliado a partir da velocidade de centrifugação empregada no processo<sup>[64]</sup>.

Em relação ao número de camadas, a maioria do material resultante do processamento se encontrou parcialmente esfoliado. Uma grande quantidade de  $WSe_2$  com poucas camadas foi encontrado, representando a maioria do material analisado, podendo ser identificadas com MET (Figura 5.15).

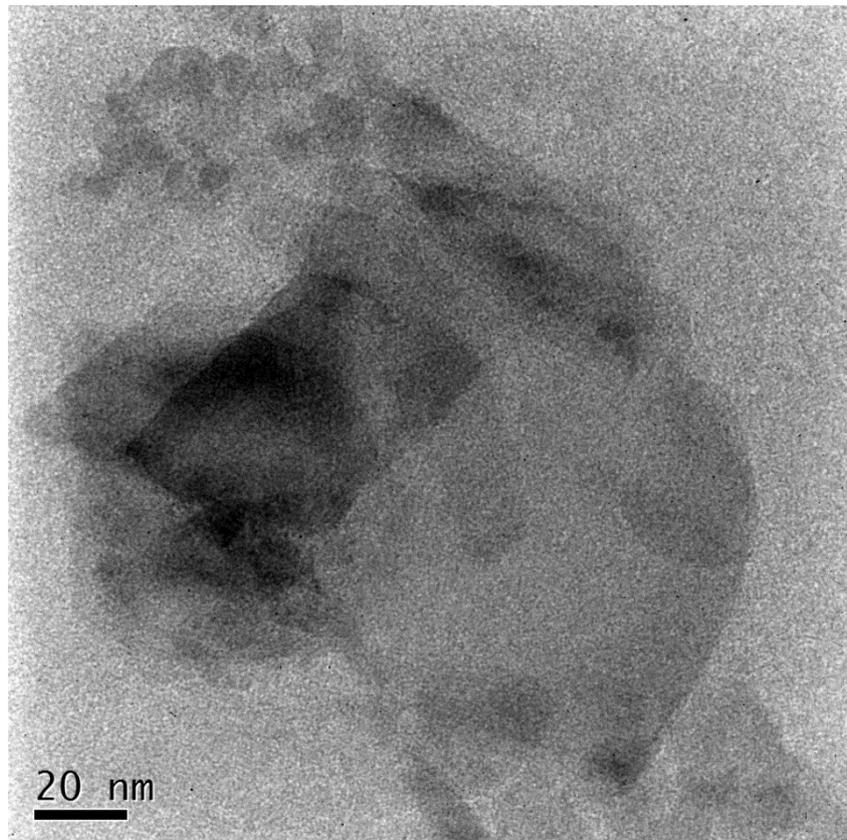


Figura 5.15.  $WSe_2$  parcialmente esfoliado observado por MET.

Apenas uma pequena parcela da amostra conteve um número elevado de camadas, indicando material não esfoliado. Como observa-se na Figura 5.16 a, há a presença de  $WSe_2$  com espessura de aproximadamente 16 nm, equivalente a aproximadamente 21 monocamadas. É possível identificar com clareza também a espessura de uma monocamada de  $WSe_2$ , medida através da imagem como 0,75 nm (Figura 5.16 b).

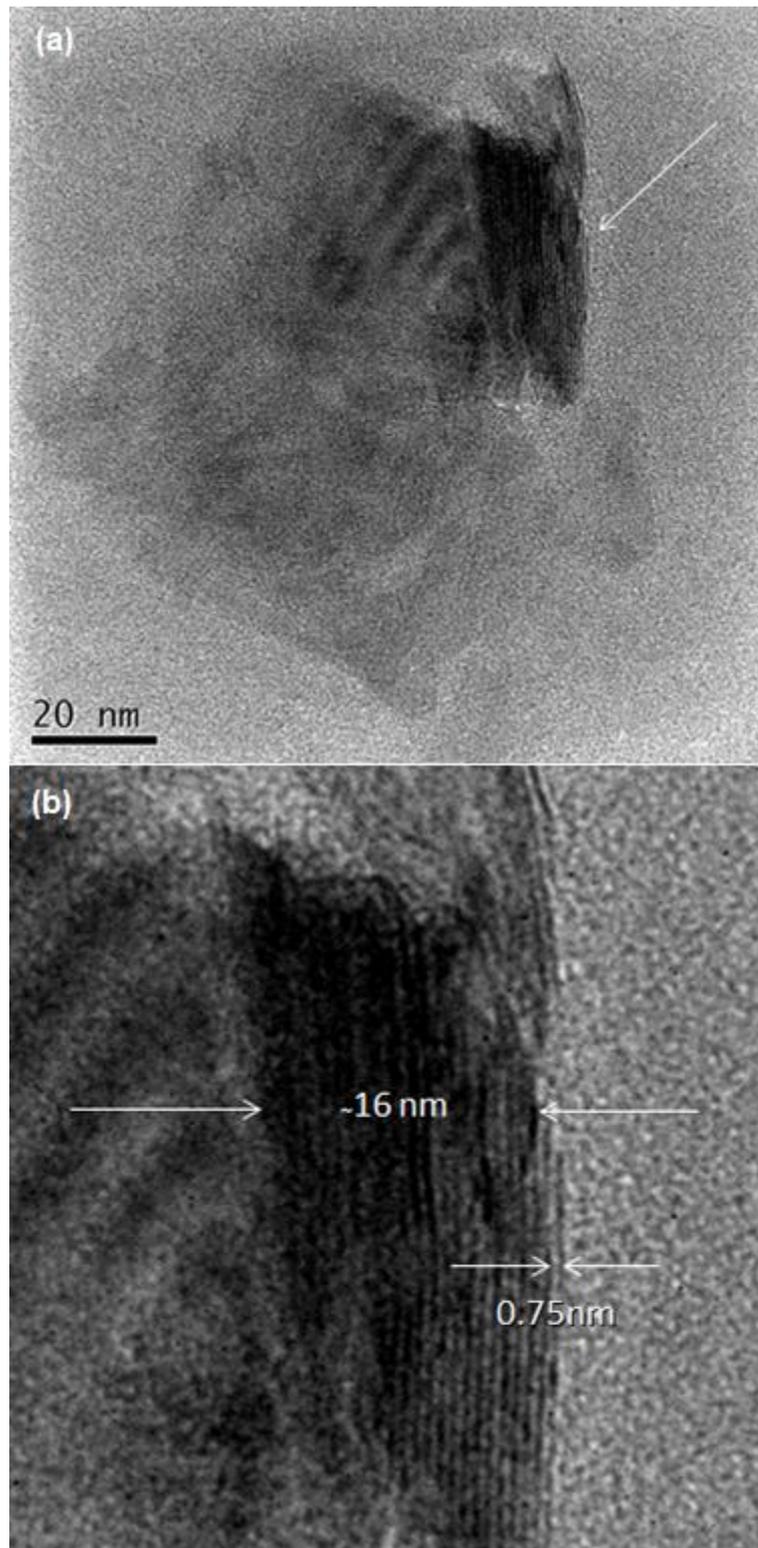


Figura 5.16. Partículas de  $WSe_2$  após esfoliação observadas por MET: (a) material parcialmente esfoliado com a presença de  $WSe_2$  com diversas camadas; (b) detalhe da imagem com indicativos de espessura das camadas e sua distância interlamelar.

Monocamadas de  $\text{WSe}_2$  foram obtidas com o método utilizado com tamanho variando entre dezenas (Figura 5.17) a centenas (Figura 5.18) de nanômetros em sua maior dimensão. Entretanto, estas se encontram normalmente acompanhada de material com poucas camadas.

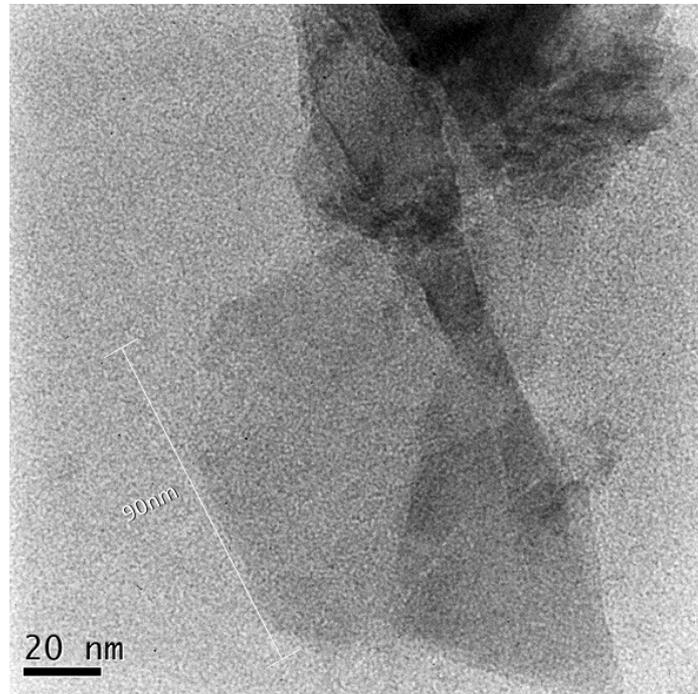


Figura 5.17. Monocamada de  $\text{WSe}_2$  com aproximadamente 90 nm em sua maior dimensão.

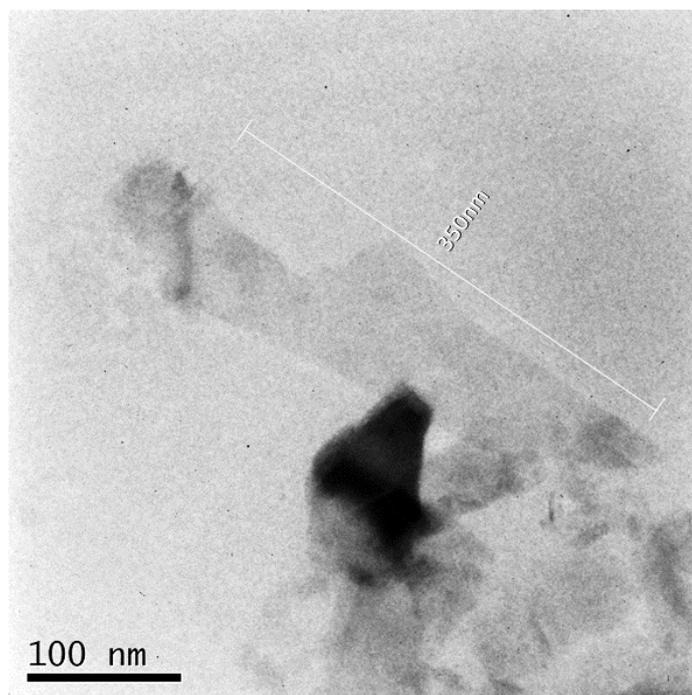


Figura 5.18. Monocamada com aproximadamente 350 nm de comprimento.

Comprova-se assim, que esta técnica, que pode ser utilizada para produção de nanomateriais, é capaz de gerar monocamadas e poucas camadas de  $WSe_2$ .

## 5.5 Estabilidade das suspensões

A estabilidade da suspensão de  $WSe_2$  nos sistemas de solventes que originaram as maiores concentrações de partículas no sobrenadante (água com SDS, 30% isopropanol em água e NMP) foi estimada através de medidas de potencial Zeta.

De acordo com outros trabalhos<sup>[83]</sup>, valores de potencial Zeta menores que -30 mV ou maiores que +30mV indicam estabilidade da suspensão, visto que ocorrerá repulsão eletrostática entre as partículas impedindo a reaglomeração.

O resultado da análise em triplicata do sistema água com surfactante resultou em valores de -47,7 mV, -49 mV e -49,6 mV, tendo como média -48,8 mV e desvio padrão de 1,89 mV. Tal resultado, medido no pH em que se encontra a suspensão após esfoliação e centrifugação, sem ajuste, indica que o  $WSe_2$  esfoliado neste sistema de solventes encontra estabilidade elevada. Como consequência, a suspensão de  $WSe_2$  nanoestruturada obtida por este método resulta em baixa precipitação com o tempo, podendo ser armazenada por longos períodos de tempo sem diminuição de sua concentração.

Para o melhor sistema de mistura de solventes, 30% isopropanol, os valores de potencial Zeta foram de -31,3 mV, -32,8 mV e -31 mV, com média de -31,7 mV e desvio padrão de 1,86 mV. Encontrando-se próximo ao limite de -30mV, referente a estabilidade coloidal, este sistema é estável, entretanto é possível que ocorra pequena precipitação e consequente redução na concentração de  $WSe_2$  em suspensão com o tempo.

Durante a análise da suspensão com NMP, o equipamento apresentou medidas instáveis. Após a remoção da cubeta de análise, observou-se que esta foi degradada pelo solvente utilizado, como pode-se observar na Figura 5.19, impossibilitando a medida de potencial Zeta para amostras utilizando NMP como

solvente. Assim, ressalta-se a importância de alternativas ao NMP, o melhor solvente puro para esfoliação de TMDs, que por ser um solvente forte acaba por interagir com outros materiais de maneira indesejada.



Figura 5.19. Cubetas utilizadas na análise de potencial Zeta. À esquerda, recipiente degradado pelo solvente NMP impossibilitando a medida; à direita, a fim de comparação, uma cubeta antes do uso.

Como foi inviável a análise de potencial Zeta de suspensões com NMP no equipamento utilizado, foi analisado o decaimento dos valores de absorbância de amostras de  $WSe_2$  esfoliadas nos três sistemas em um prazo de 7 dias no escuro. O resultado pode ser observado na Figura 5.20.

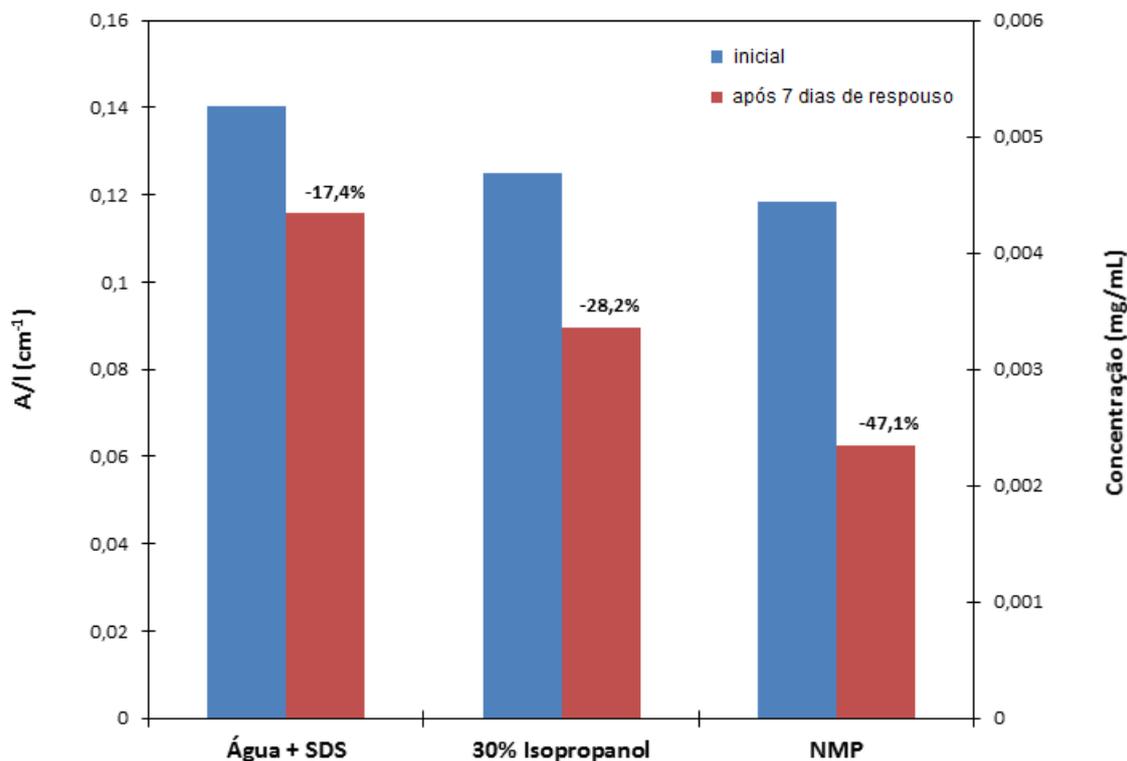


Figura 5.20. Redução da concentração (absorbância) de  $WSe_2$  nas suspensões devido à precipitação nos sistemas de água com surfactante, 30% isopropanol e NMP. À esquerda (em azul) medida logo após a esfoliação e centrifugação; à direita (em vermelho) após 7 dias de repouso.

Como estimada pelos valores de potencial Zeta, a esfoliação de  $WSe_2$  em água com surfactante possuiu maior estabilidade, ocorrendo a precipitação e redução da concentração em 17,4%. Para a amostra esfoliada em 30% isopropanol, a precipitação reduziu os valores de concentração das partículas em 28,2%. Para o NMP, utilizado em uma vasta quantidade de trabalhos anteriores como melhor solvente para esfoliação de TMDs<sup>[7,64,70-74]</sup> a precipitação ocorreu em maior magnitude, reduzindo os valores de concentração das partículas em 47,1%. Desta maneira, desenvolveu-se uma alternativa à esfoliação de TMDs, em especial de  $WSe_2$ , utilizando-se solventes pouco agressivos, de baixo custo e amplamente disponíveis, que promove alta concentração de partículas esfoliadas em suspensão por um período de tempo considerável.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi utilizada a técnica de esfoliação líquida para obtenção de nanocamadas de  $\text{WSe}_2$ .

A utilização de NMP, solvente amplamente utilizado na literatura para esfoliação de outros TMDs, gerou valores mais elevados de concentração de partículas esfoliadas entre os solventes puros testados. Estudos com misturas de diferentes álcoois e água indicaram que valores de tensão superficial próximos de  $28 \text{ mN.m}^{-1}$  favorecem esfoliação de  $\text{WSe}_2$ . Nestes casos, o sistema contendo 30% isopropanol em água resultou em maiores concentrações de material esfoliado, seguido pelas misturas de 60% etanol e 70% metanol. Foi então proposto que o tamanho molecular do solvente, abordado como massa molar, impacta no desempenho da esfoliação. Foi possível também realizar a esfoliação de  $\text{WSe}_2$  em água, utilizando SDS como surfactante. A partir de análises de MET foram observadas monocamadas de  $\text{WSe}_2$ , bem como material parcialmente esfoliado com poucas camadas de espessura.

Foi constatado que a utilização dos sistemas 60% etanol, 30% isopropanol e solução aquosa com surfactante resultam em sobrenadantes com maior concentração se comparados à esfoliação em NMP. Essas alternativas de baixo custo, toxicidade e pontos de ebulição oferecem boas condições para utilização em dispositivos semicondutores impressos e outras aplicações. Ensaio de potencial Zeta e experimentos de estabilidade com tempo revelaram que as alternativas propostas ao NMP oferecem menor precipitação com o tempo.

A realização da esfoliação líquida em diferentes sistemas de solventes sob mesmos parâmetros de produção permitiu adequada comparação entre métodos e apontou alternativas mais eficientes que as difundidas atualmente na literatura para esfoliação de outros TMDs.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros, referente aos parâmetros do processo, não há estudos sobre o efeito da potência do ultrassom na diminuição do tamanho das partículas, formato ideal do recipiente em que ocorre a esfoliação e utilização de mais de uma ponteira para produção em maior escala.

É necessário estudo da influência de grupos funcionais dos solventes na esfoliação do material, bem como consequências da utilização de diferentes surfactantes na esfoliação líquida de  $\text{WSe}_2$ .

Também, aplicações de  $\text{WSe}_2$  esfoliado pelo método utilizado neste trabalho requerem estudos, assim como a influência de surfactantes nas propriedades elétricas em aplicações.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, "The structure of suspended graphene sheets.," *Nature*, vol. 446, no. 7131, pp. 60–3, Mar. 2007.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films.," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–9, Oct. 2004.
- [3] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 9, pp. 563–8, Sep. 2008.
- [4] K.-G. Zhou, N.-N. Mao, H.-X. Wang, Y. Peng, and H.-L. Zhang, "A Mixed-Solvent Strategy for Efficient Exfoliation of Inorganic Graphene Analogues," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 46, pp. 10839–10842, Nov. 2011.
- [5] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, and J. N. Coleman, "Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 10, pp. 3611–20, Mar. 2009.
- [6] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam, "Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides.," *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1102–20, Feb. 2014.
- [7] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, and V. Nicolosi, "Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials.," *Science*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–71, Feb. 2011.
- [8] M. D. J. Quinn, N. H. Ho, and S. M. Notley, "Aqueous Dispersions of Exfoliated Molybdenum Disulfide for Use in Visible-Light Photocatalysis," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 23, pp. 12751–12756, Dec. 2013.
- [9] E. B. Secor and M. C. Hersam, "Emerging Carbon and Post-Carbon Nanomaterial Inks for Printed Electronics," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 620–626, Feb. 2015.
- [10] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene.," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–91, Mar. 2007.
- [11] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, "Honeycomb carbon: a review of graphene.," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 132–45, Jan. 2010.
- [12] C. N. R. Rao, H. S. S. Ramakrishna Matte, and U. Maitra, "Graphene

- Analogues of Inorganic Layered Materials,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, no. 50, pp. 13162–13185, Dec. 2013.
- [13] E. Gibney, “The super materials that could trump graphene,” *Nature*, vol. 522, no. 7556, pp. 274–276, Jun. 2015.
- [14] X. Duan, C. Wang, A. Pan, R. Yu, and X. Duan, “Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges,” *Chem. Soc. Rev.*, Oct. 2015.
- [15] C. Ataca, H. Şahin, and S. Ciraci, “Stable, Single-Layer MX<sub>2</sub> Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 16, pp. 8983–8999, Apr. 2012.
- [16] C. Tan and H. Zhang, “Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 9, pp. 2713–2731, Apr. 2015.
- [17] K. K. Kam and B. A. Parkinson, “Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VI<sup>B</sup> transition metal dichalcogenides,” *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 4, pp. 463–467, Feb. 1982.
- [18] A. Pospischil, M. M. Furchi, and T. Mueller, “Solar-energy conversion and light emission in an atomic monolayer p-n diode,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 4, pp. 257–61, Apr. 2014.
- [19] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan, and G. Eda, “Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 1, pp. 791–797, Jan. 2013.
- [20] W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, and J. D. Lee, “Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te),” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 3, p. 033305, Jan. 2012.
- [21] A. Kumar and P. K. Ahluwalia, “Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 85, no. 6, p. 186, Jun. 2012.
- [22] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, Nov. 2012.
- [23] S. Das, R. Gulotty, A. V Sumant, and A. Roelofs, “All two-dimensional, flexible, transparent, and thinnest thin film transistor,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 2861–6, May 2014.
- [24] J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. Li, and J. Wu, “Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 1, p. 012111, Jan. 2013.
- [25] D. G. Kvashnin and P. B. Sorokin, “Effect of Ultrahigh Stiffness of Defective Graphene from Atomistic Point of View,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 12,

- pp. 2384–2387, Jun. 2015.
- [26] J. S. Ross, P. Klement, A. M. Jones, N. J. Ghimire, J. Yan, D. G. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Kitamura, W. Yao, D. H. Cobden, and X. Xu, “Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe<sub>2</sub> p-n junctions.,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 4, pp. 268–72, Apr. 2014.
- [27] B. W. H. Baugher, H. O. H. Churchill, Y. Yang, and P. Jarillo-Herrero, “Optoelectronic devices based on electrically tunable p-n diodes in a monolayer dichalcogenide.,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 4, pp. 262–7, Apr. 2014.
- [28] R. Bratschitsch, “Optoelectronic devices: monolayer diodes light up.,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 4, pp. 247–8, Apr. 2014.
- [29] H. L. Zhuang and R. G. Hennig, “Computational Search for Single-Layer Transition-Metal Dichalcogenide Photocatalysts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 40, pp. 20440–20445, Oct. 2013.
- [30] J. M. Velazquez, F. H. Saadi, A. P. Pieterick, J. M. Spurgeon, M. P. Soriaga, B. S. Brunshwig, and N. S. Lewis, “Synthesis and hydrogen-evolution activity of tungsten selenide thin films deposited on tungsten foils,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 716, pp. 45–48, Mar. 2014.
- [31] X. X. Ekaterina Vasilyeva, Albert Nasibulin, Oleg Tolochko, Andrey Rudskoy, Anil Sachdev, “Application of WSe<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation Method for Li-Ion Battery Anodes,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 229, no. 9, pp. 1429–1437, 2015.
- [32] F. Chen, J. Wang, B. Li, C. Yao, H. Bao, and Y. Shi, “Nanocasting synthesis of ordered mesoporous crystalline WSe<sub>2</sub> as anode material for Li-ion batteries,” *Mater. Lett.*, vol. 136, pp. 191–194, Dec. 2014.
- [33] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, and J. N. Coleman, “Liquid Exfoliation of Layered Materials,” *Science (80-. )*, vol. 340, no. 6139, pp. 1226419–1226419, Jun. 2013.
- [34] H. Li, J. Wu, Z. Yin, and H. Zhang, “Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> nanosheets.,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 4, pp. 1067–75, Apr. 2014.
- [35] H. Li, J. Wu, X. Huang, G. Lu, J. Yang, X. Lu, Q. Xiong, and H. Zhang, “Rapid and reliable thickness identification of two-dimensional nanosheets using optical microscopy.,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 11, pp. 10344–53, Nov. 2013.
- [36] H. Li, G. Lu, Y. Wang, Z. Yin, C. Cong, Q. He, L. Wang, F. Ding, T. Yu, and H. Zhang, “Mechanical exfoliation and characterization of single- and few-layer nanosheets of WSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, and TaSe<sub>2</sub>.,” *Small*, vol. 9, no. 11, pp. 1974–81, Jun. 2013.
- [37] M. M. Benameur, B. Radisavljevic, J. S. Héron, S. Sahoo, H. Berger, and A. Kis, “Visibility of dichalcogenide nanolayers.,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 12, p. 125706, Mar. 2011.

- [38] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, and A. Javey, "High-performance single layered WSe<sub>2</sub> p-FETs with chemically doped contacts.," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3788–92, Jul. 2012.
- [39] H.-J. Chuang, X. Tan, N. J. Ghimire, M. M. Perera, B. Chamlagain, M. M.-C. Cheng, J. Yan, D. Mandrus, D. Tománek, and Z. Zhou, "High mobility WSe<sub>2</sub> p- and n-type field-effect transistors contacted by highly doped graphene for low-resistance contacts.," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 6, pp. 3594–601, Jun. 2014.
- [40] H. Fang, M. Tosun, G. Seol, T. C. Chang, K. Takei, J. Guo, and A. Javey, "Degenerate n-doping of few-layer transition metal dichalcogenides by potassium.," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 5, pp. 1991–5, May 2013.
- [41] S. Das and J. Appenzeller, "WSe<sub>2</sub> field effect transistors with enhanced ambipolar characteristics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 10, p. 103501, Sep. 2013.
- [42] W. Liu, J. Kang, D. Sarkar, Y. Khatami, D. Jena, and K. Banerjee, "Role of metal contacts in designing high-performance monolayer n-type WSe<sub>2</sub> field effect transistors.," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 5, pp. 1983–90, May 2013.
- [43] P. Joensen, R. F. Frindt, and S. R. Morrison, "Single-layer MoS<sub>2</sub>," *Mater. Res. Bull.*, vol. 21, no. 4, pp. 457–461, Apr. 1986.
- [44] A. H. Loo, A. Bonanni, Z. Sofer, and M. Pumera, "Exfoliated transition metal dichalcogenides (MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>): An electrochemical impedance spectroscopic investigation," *Electrochem. commun.*, vol. 50, pp. 39–42, Jan. 2015.
- [45] C. C. Mayorga-Martinez, A. Ambrosi, A. Y. S. Eng, Z. Sofer, and M. Pumera, "Transition metal dichalcogenides (MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>) exfoliation technique has strong influence upon their capacitance," *Electrochem. commun.*, vol. 56, pp. 24–28, Jul. 2015.
- [46] H. S. S. R. Matte, B. Plowman, R. Datta, and C. N. R. Rao, "Graphene analogues of layered metal selenides.," *Dalton Trans.*, vol. 40, no. 40, pp. 10322–5, Oct. 2011.
- [47] Z. Zeng, T. Sun, J. Zhu, X. Huang, Z. Yin, G. Lu, Z. Fan, Q. Yan, H. H. Hng, and H. Zhang, "An effective method for the fabrication of few-layer-thick inorganic nanosheets.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 51, no. 36, pp. 9052–6, Sep. 2012.
- [48] J. Zheng, H. Zhang, S. Dong, Y. Liu, C. T. Nai, H. S. Shin, H. Y. Jeong, B. Liu, and K. P. Loh, "High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide.," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 2995, Jan. 2014.
- [49] Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, and H. Zhang, "Single-layer semiconducting nanosheets: high-yield preparation and device fabrication.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 50, no. 47, pp. 11093–7, Nov. 2011.
- [50] Y. Ma, B. Liu, A. Zhang, L. Chen, M. Fathi, C. Shen, A. N. Abbas, M. Ge, M.

- Mecklenburg, and C. Zhou, "Reversible Semiconducting-to-Metallic Phase Transition in Chemical Vapor Deposition Grown Monolayer WSe<sub>2</sub> and Applications for Devices.," *ACS Nano*, vol. 9, no. 7, pp. 7383–91, Jul. 2015.
- [51] J. Huang, L. Yang, D. Liu, J. Chen, Q. Fu, Y. Xiong, F. Lin, and B. Xiang, "Large-area synthesis of monolayer WSe<sub>2</sub> on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate and its device applications.," *Nanoscale*, vol. 7, no. 9, pp. 4193–8, Mar. 2015.
- [52] J.-K. Huang, J. Pu, C.-L. Hsu, M.-H. Chiu, Z.-Y. Juang, Y.-H. Chang, W.-H. Chang, Y. Iwasa, T. Takenobu, and L.-J. Li, "Large-area synthesis of highly crystalline WSe(2) monolayers and device applications.," *ACS Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 923–30, Jan. 2014.
- [53] W. Zhang, M.-H. Chiu, C.-H. Chen, W. Chen, L.-J. Li, and A. T. S. Wee, "Role of metal contacts in high-performance phototransistors based on WSe<sub>2</sub> monolayers.," *ACS Nano*, vol. 8, no. 8, pp. 8653–61, Aug. 2014.
- [54] S. M. Eichfeld, L. Hossain, Y.-C. Lin, A. F. Piasecki, B. Kupp, A. G. Birdwell, R. A. Burke, N. Lu, X. Peng, J. Li, A. Azcatl, S. McDonnell, R. M. Wallace, M. J. Kim, T. S. Mayer, J. M. Redwing, and J. A. Robinson, "Highly scalable, atomically thin WSe<sub>2</sub> grown via metal-organic chemical vapor deposition.," *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 2080–7, Feb. 2015.
- [55] G. Clark, S. Wu, P. Rivera, J. Finney, P. Nguyen, D. H. Cobden, and X. Xu, "Vapor-transport growth of high optical quality WSe<sub>2</sub> monolayers a," *APL Mater.*, vol. 2, no. 10, p. 101101, Oct. 2014.
- [56] H. Zhou, C. Wang, J. C. Shaw, R. Cheng, Y. Chen, X. Huang, Y. Liu, N. O. Weiss, Z. Lin, Y. Huang, and X. Duan, "Large area growth and electrical properties of p-type WSe<sub>2</sub> atomic layers.," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 1, pp. 709–13, Jan. 2015.
- [57] B. Mukherjee, W. Sun Leong, Y. Li, H. Gong, L. Sun, Z. Xiang Shen, E. Simsek, and J. T. L. Thong, "Raman analysis of gold on WSe<sub>2</sub> single crystal film," *Mater. Res. Express*, vol. 2, no. 6, p. 065009, Jun. 2015.
- [58] T. H. Ly, M.-H. Chiu, M.-Y. Li, J. Zhao, D. J. Perello, M. O. Cichocka, H. M. Oh, S. H. Chae, H. Y. Jeong, F. Yao, L.-J. Li, and Y. H. Lee, "Observing grain boundaries in CVD-grown monolayer transition metal dichalcogenides.," *ACS Nano*, vol. 8, no. 11, pp. 11401–8, Nov. 2014.
- [59] J. N. Coleman, "Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 23, pp. 3680–3695, Dec. 2009.
- [60] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, and J. N. Coleman, "Liquid Exfoliation of Layered Materials," *Science (80-. )*, vol. 340, no. 6139, pp. 1226419–1226419, Jun. 2013.
- [61] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, and J. N. Coleman, "High-concentration solvent exfoliation of graphene.," *Small*, vol. 6, no. 7, pp. 864–71, Apr. 2010.
- [62] D. GERCHMAN, "Obtenção de estruturas bidimensionais de seleneto de tungstênio a partir da esfoliação em solvente," *Trabalho de conclusão de*

curso (*Engenharia de Materiais - UFRGS*). 2013.

- [63] L. Guardia, J. I. Paredes, R. Rozada, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, "Production of aqueous dispersions of inorganic graphene analogues by exfoliation and stabilization with non-ionic surfactants," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 27, p. 14115, Mar. 2014.
- [64] A. O'Neill, U. Khan, and J. N. Coleman, "Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS<sub>2</sub> with Increased Flake Size," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 12, pp. 2414–2421, Jun. 2012.
- [65] R. C. T. Howe, G. Hu, Z. Yang, and T. Hasan, "Functional inks of graphene, metal dichalcogenides and black phosphorus for photonics and (opto)electronics," in *SPIE Nanoscience + Engineering*, 2015, p. 95530R.
- [66] F. Withers, H. Yang, L. Britnell, A. P. Rooney, E. Lewis, A. Felten, C. R. Woods, V. Sanchez Romaguera, T. Georgiou, A. Eckmann, Y. J. Kim, S. G. Yeates, S. J. Haigh, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and C. Casiraghi, "Heterostructures produced from nanosheet-based inks.," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 7, pp. 3987–92, Jul. 2014.
- [67] L. Huang, Y. Huang, J. Liang, X. Wan, and Y. Chen, "Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors," *Nano Res.*, vol. 4, no. 7, pp. 675–684, Mar. 2011.
- [68] D. J. Finn, M. Lotya, G. Cunningham, R. J. Smith, D. McCloskey, J. F. Donegan, and J. N. Coleman, "Inkjet deposition of liquid-exfoliated graphene and MoS<sub>2</sub> nanosheets for printed device applications," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 5, pp. 925–932, Jan. 2014.
- [69] K. B. Ricardo, A. Sendekci, and H. Liu, "Surfactant-free exfoliation of graphite in aqueous solutions.," *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 50, no. 21, pp. 2751–4, Mar. 2014.
- [70] G. Cunningham, M. Lotya, C. S. Cucinotta, S. Sanvito, S. D. Bergin, R. Menzel, M. S. P. Shaffer, and J. N. Coleman, "Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds.," *ACS Nano*, vol. 6, no. 4, pp. 3468–80, Apr. 2012.
- [71] N. Liu, P. Kim, J. H. Kim, J. H. Ye, S. Kim, and C. J. Lee, "Large-Area Atomically Thin MoS<sub>2</sub> Nanosheets Prepared Using Electrochemical Exfoliation," *ACS Nano*, vol. 8, no. 7, pp. 6902–6910, Jul. 2014.
- [72] E. Varrla, C. Backes, K. R. Paton, A. Harvey, Z. Gholamvand, J. McCauley, and J. N. Coleman, "Large-Scale Production of Size-Controlled MoS<sub>2</sub> Nanosheets by Shear Exfoliation," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 3, pp. 1129–1139, Feb. 2015.
- [73] S. Xu, D. Li, and P. Wu, "One-Pot, Facile, and Versatile Synthesis of Monolayer MoS<sub>2</sub> / WS<sub>2</sub> Quantum Dots as Bioimaging Probes and Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25,

- no. 7, pp. 1127–1136, Feb. 2015.
- [74] K. Wang, J. Wang, J. Fan, M. Lotya, A. O'Neill, D. Fox, Y. Feng, X. Zhang, B. Jiang, Q. Zhao, H. Zhang, J. N. Coleman, L. Zhang, and W. J. Blau, "Ultrafast saturable absorption of two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanosheets.," *ACS Nano*, vol. 7, no. 10, pp. 9260–7, Oct. 2013.
- [75] J. N. Coleman, "Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 14–22, Jan. 2013.
- [76] K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O'Brien, E. K. McGuire, B. M. Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, and J. N. Coleman, "Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids.," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 6, pp. 624–30, Jun. 2014.
- [77] S. Barwich, J. N. Coleman, and M. E. Möbius, "Yielding and flow of highly concentrated, few-layer graphene suspensions.," *Soft Matter*, vol. 11, no. 16, pp. 3159–64, Apr. 2015.
- [78] U. Khan, H. Porwal, A. O'Neill, K. Nawaz, P. May, and J. N. Coleman, "Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration.," *Langmuir*, vol. 27, no. 15, pp. 9077–82, Aug. 2011.
- [79] U. Halim, C. R. Zheng, Y. Chen, Z. Lin, S. Jiang, R. Cheng, Y. Huang, and X. Duan, "A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid-solid interaction.," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2213, Jan. 2013.
- [80] K. L. Marsh, M. Souliman, and R. B. Kaner, "Co-solvent exfoliation and suspension of hexagonal boron nitride.," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 51, no. 1, pp. 187–90, Jan. 2015.
- [81] R. J. Smith, P. J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A. O'Neill, G. S. Duesberg, J. C. Grunlan, G. Moriarty, J. Chen, J. Wang, A. I. Minett, V. Nicolosi, and J. N. Coleman, "Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 34, pp. 3944–3948, Sep. 2011.
- [82] S. Paria and K. C. Khilar, "A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface.," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 110, no. 3, pp. 75–95, Aug. 2004.
- [83] A. Gupta, V. Arunachalam, and S. Vasudevan, "Water Dispersible, Positively and Negatively Charged MoS<sub>2</sub> Nanosheets: Surface Chemistry and the Role of Surfactant Binding.," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 739–44, Feb. 2015.
- [84] S. M. Notley, "Highly concentrated aqueous suspensions of graphene through ultrasonic exfoliation with continuous surfactant addition.," *Langmuir*, vol. 28, no. 40, pp. 14110–3, Oct. 2012.

- [85] W. J. Hyun, E. B. Secor, M. C. Hersam, C. D. Frisbie, and L. F. Francis, "High-resolution patterning of graphene by screen printing with a silicon stencil for highly flexible printed electronics.," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 109–15, Jan. 2015.
- [86] E. B. Secor, S. Lim, H. Zhang, C. D. Frisbie, L. F. Francis, and M. C. Hersam, "Gravure printing of graphene for large-area flexible electronics.," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 26, pp. 4533–8, Jul. 2014.
- [87] G. Vazquez, E. Alvarez, and J. M. Navaza, "Surface Tension of Alcohol Water + Water from 20 to 50 .degree.C," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, no. 3, pp. 611–614, May 1995.
- [88] S. S. Chou, B. Kaehr, J. Kim, B. M. Foley, M. De, P. E. Hopkins, J. Huang, C. J. Brinker, and V. P. Dravid, "Chemically exfoliated MoS<sub>2</sub> as near-infrared photothermal agents.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 52, no. 15, pp. 4160–4, Apr. 2013.
- [89] S. M. Eichfeld, C. M. Eichfeld, Y.-C. Lin, L. Hossain, and J. A. Robinson, "Rapid, non-destructive evaluation of ultrathin WSe<sub>2</sub> using spectroscopic ellipsometry," *APL Mater.*, vol. 2, no. 9, p. 092508, Sep. 2014.
- [90] *The Merck Index*, vol. 12th ed. p. 6197.
- [91] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, and M. Korobov, "Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 38, pp. 8911–8915, Sep. 2000.
- [92] K. Sitarek and J. Stetkiewicz, "Assessment of reproductive toxicity and gonadotoxic potential of N-methyl-2-pyrrolidone in male rats.," *Int. J. Occup. Med. Environ. Health*, vol. 21, no. 1, pp. 73–80, Jan. 2008.
- [93] C.-J. Shih, S. Lin, M. S. Strano, and D. Blankschtein, "Understanding the stabilization of liquid-phase-exfoliated graphene in polar solvents: molecular dynamics simulations and kinetic theory of colloid aggregation.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 41, pp. 14638–48, Oct. 2010.
- [94] S. Lin, C.-J. Shih, M. S. Strano, and D. Blankschtein, "Molecular insights into the surface morphology, layering structure, and aggregation kinetics of surfactant-stabilized graphene dispersions.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 32, pp. 12810–23, Aug. 2011.
- [95] K. Kakaei, "One-pot electrochemical synthesis of graphene by the exfoliation of graphite powder in sodium dodecyl sulfate and its decoration with platinum nanoparticles for methanol oxidation," *Carbon N. Y.*, vol. 51, pp. 195–201, Jan. 2013.
- [96] L. Muscuso, S. Cravanzola, F. Cesano, D. Scarano, and A. Zecchina, "Optical, Vibrational, and Structural Properties of MoS<sub>2</sub> Nanoparticles Obtained by Exfoliation and Fragmentation via Ultrasound Cavitation in Isopropyl Alcohol," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 7, pp. 3791–3801, Feb. 2015.



## ANEXO I

Imagens de MEV do pó de  $WSe_2$  bulk.

Linhas de 100  $\mu m$  traçadas para medição de tamanho de 100 diferentes partículas que as interceptam em diferentes ampliações e regiões da amostra.

