



## **ESFOLIAÇÃO DOS POLIMORFOS DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA SOLAR DE PEROVSKITA**

### *Exfoliation of Molybdenum Disulfide polytypes for Perovskite Solar Cells application*

Julia Maria Silva<sup>1</sup>, Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
silvaj.2024@alunos.utfpr.edu.br

Dr. Helder Scapin Anizelli<sup>2</sup>, Universidade Estadual de Londrina,  
helder.anizelli@uel.br

Dr. Fernando Wypych<sup>1,3</sup>, Universidade Federal do Paraná, wypych@ufpr.br

Dr. Sidney Alves Lourenço<sup>4</sup>, Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
lourenco-sidney@hotmail.com

**RESUMO:** Neste trabalho, a delaminação/esfoliação dos polimorfos semicondutor (2H) e metálico (1T) do MoS<sub>2</sub>, foram obtidas utilizando o método de esfoliação física e química, respectivamente, para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. A obtenção da fase 1T envolveu um processo de duas etapas: a reação com n-Butil-Lítio para a redução do molibdênio e intercalação dos cátions lítio. Em seguida oxidação parcial de molibdênio e consequente hidratação do lítio intercalado, obtendo-se idealmente o composto com a composição 1T-Li<sub>0.33</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.66</sub>MoS<sub>2</sub>. Partículas da fase comercial 2H-MoS<sub>2</sub> foram delaminadas/esfoliadas usando um banho de ultrassom utilizando-se como solvente a n-metil-2-pirrolidona. A caracterização estrutural e óptica confirmou a presença de nanopartículas bidimensionais em ambas as fases. Estes materiais visam superar defeitos na interface em dispositivos fotovoltaicos híbridos orgânicos-inorgânicos de Perovskita, almejando aumentar a eficiência do dispositivo.

**Palavras-chave:** Célula Solar de Perovskita; Engenharia de Interface; Dissulfeto de Molibdênio.

**ABSTRACT:** In this work, the delamination/exfoliation of the semiconductor (2H) and metallic (1T) polymorphs of MoS<sub>2</sub>, were obtained using the physical and chemical exfoliation method, respectively, for application in photovoltaic devices. The achievement of the 1T phase involved a two-step process: the reaction with n-Butyl-Lithium for the reduction of molybdenum and intercalation of the lithium cations. Then partial oxidation of molybdenum and consequent hydration of the intercalated lithium, ideally obtaining the compound with the composition 1T-Li<sub>0.33</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.66</sub>MoS<sub>2</sub>. Particles of the commercial phase 2H-MoS<sub>2</sub> were delaminated/exfoliated using an ultrasound bath using m-methyl-2-pyrrolidone as a solvent. The structural and optical characterization confirmed the presence of two-dimensional nanoparticles in both cases. These materials aim to overcome interface defects in Perovskite organic-inorganic hybrid photovoltaic devices, increasing the efficiency of the device.

**Keywords:** Perovskite Solar Cell; Interfacing Engineering; Molybdenum Disulfide.

## **1. INTRODUÇÃO**

<sup>1</sup> Mestranda no Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Londrina (UTFPR-LD).

<sup>2</sup> Doutor em Física pela Universidade Estadual de Londrina (UEL).

<sup>3</sup> Professor visitante titular sênior no PPGCEM da UTFPR-LD.

<sup>4</sup> Membro permanente no PPGCEM da UTFPR-LD.



O polimorfo 2H do Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) possui estrutura hexagonal, onde as lamelas bidimensionais são obtidas pela ligação de prismas trigonais, nos quais o molibdênio no estado de oxidação 4+ está coordenado a seus ânions sulfeto. As lamelas são mantidas ligadas por ligações de van der Waals, forças que podem ser rompidas pelo método de esfoliação física ou química, resultando idealmente na dispersão das monolamelas. O *band gap* característico da fase 2H- $\text{MoS}_2$  é dependente da quantidade de lamelas empilhadas, variando de 1,3 eV a 1,8 eV com a diminuição dessa quantidade. (LUKIANOV, 2020).

A intercalação do 2H- $\text{MoS}_2$  com metais alcalinos pode transformar a coordenação do molibdênio de trigonal prismática para octaédrica. A fase recém-formada, conhecida como 1T, exibe propriedades metálicas devido à distorção estrutural, permitindo a ocupação de novos estados eletrônicos na banda de condução. (MOREIRA PINTO; *et al*, 2025)

A aplicação da fase semicondutora em Células Solares de Perovskita (PSC), como camada auxiliar no transporte de buraco, aumentou significativamente a estabilidade do dispositivo de acordo com LIANG *et al.* (2020). Com isso, a delaminação/esfoliação dos polimorfos 2H e 1T do  $\text{MoS}_2$  foi realizada no presente trabalho, visando a aplicação dos materiais em PSC como auxiliares no transporte de buracos e elétron, respectivamente. A caracterização dos materiais foi realizada através de difração de raio-X e espectroscopia de absorção.

## 2. METODOLOGIA

Para a delaminação/esfoliação da fase  $\text{MoS}_2$ , 1 g do pó comercial foi adicionado em 2 mL de n-metil-2-pirrolidona (NMP). A dispersão foi submetida a um processo de sonicação por 5 horas utilizando-se um sonicador de ponteira, no ciclo 7 segundos *on* e 5 segundos *off*.

A dispersão foi centrifugada pela primeira vez a 2.000 rpm por 30 minutos para separação do material não delaminado/esfoliado. O sobrenadante recolhido foi centrifugado novamente a 10.000 rpm por 1 hora para sedimentação do material delaminado/esfoliado, sendo o sobrenadante descartado e a fase sólida redispersa em



álcool isopropílico (IPA), utilizando-se um banho ultrassônico, por um período de 10 minutos, sendo o processo repetido 3 vezes.

Após a última centrifugação, o material coletado foi secado à temperatura ambiente, resultando em 0,3 g de 2H-MoS<sub>2</sub> delaminado/esfoliado.

O polimorfo 1T foi sintetizado reagindo-se 0,5 g de 2H-MoS<sub>2</sub> e 2 ml da solução de n-Butil-Lítio (0,8M em hexano), por 7 dias em atmosfera inerte. A esfoliação química ocorreu quando o composto LiMoS<sub>2</sub> foi disperso em água MilliQ, na presença do banho de ultrassom. A fase hidratada Li<sub>0,33</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0,66</sub>MoS<sub>2</sub> foi centrifugada a 10.000 rpm por 10 minutos, sendo sobrenadante descartado e o sólido redisperso em água MilliQ em banho ultrassônico por 10 minutos. O processo de lavagem foi realizado por três vezes e após a última centrifugação, o sólido foi secado em um dessecador à temperatura ambiente resultando em 0,354 g material.

Previamente, uma solução de 0,5M de cloreto de propilamínio foi produzida através da reação da propilamina com ácido clorídrico. Do composto Li<sub>0,33</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0,66</sub>MoS<sub>2</sub>, 0,2 g foram reagidos com 6,9 mL da solução de cloreto de propilamínio, para troca do cátion lítio pela amina protonada.

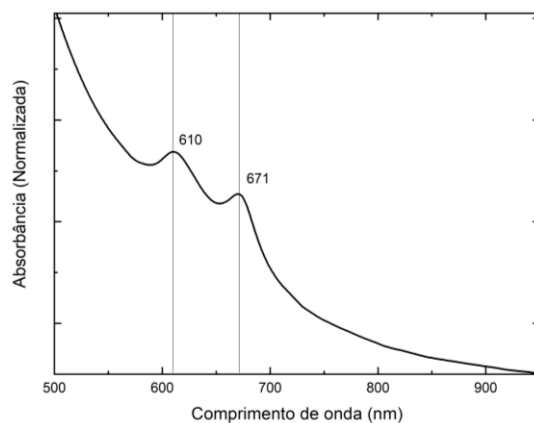
A dispersão foi submetida ao sonicador de ponteira por 10 minutos e passou pelo processo de lavagem e centrifugação, com troca de água MilliQ, por três vezes. Após a última centrifugação, o material foi secado em um dessecador em temperatura ambiente, resultando no composto com fórmula ideal (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>0,33</sub>MoS<sub>2</sub>.yH<sub>2</sub>O.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização da fase 2H-MoS<sub>2</sub> foi realizada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, mostrada na Figura 1(a). As excitações eletrônicas principais do material foram observadas em 610 e 670 nm, essas são referentes as duas energias de excitação que ocorrem na fase semicondutora delaminada/esfoliada. (LUKIANOV, 2020)



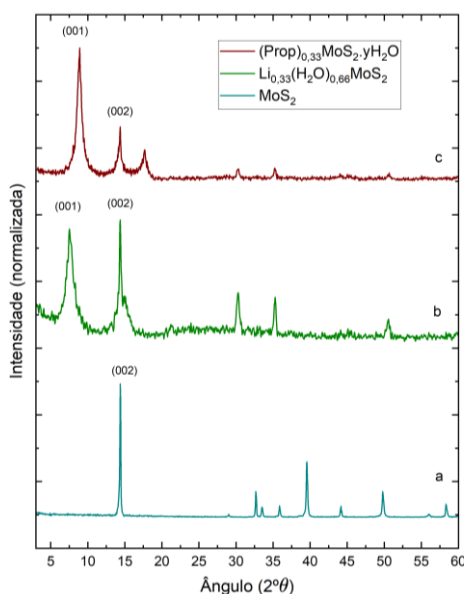
Figura 1 – Espectro de absorvância na região do UV-Vis do polimorfo 2H-MoS<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria própria.

Para a confirmação no processo de intercalação dos cátions, utilizou-se a difração de raio-X, mostrado na Figura 2, onde é possível observar o deslocamento dos picos de difração basais após cada etapa de reação.

Figura 2 – Difratogramas de raio-X das fases 2H-MoS<sub>2</sub>, Li<sub>0,33</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0,66</sub>MoS<sub>2</sub> e (Prop)<sub>0,33</sub>MoS<sub>2</sub>.yH<sub>2</sub>O.



Fonte: Autoria própria.



O valor da distância basal dos compostos foi calculado a partir da Lei de Bragg, e organizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Distância basal dos diferentes compostos.

Material	Ângulo ( $2^\circ\theta$ )	Distância basal (Å)
MoS <sub>2</sub> ( <i>bulk</i> )	14,37	6,15
Li <sub>0,33</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0,66</sub> MoS <sub>2</sub>	7,52	11,73
Prop <sub>0,33</sub> MoS <sub>2</sub> .yH <sub>2</sub> O	8,92	9,89

Fonte: Autoria própria.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os polimorfos 2H e 1T do MoS<sub>2</sub> foram esfoliados pelos físicos e químicos, respectivamente, sendo na fase 1T na forma do composto contendo lítio hidratado intercalado. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis e difração de raios X. Os próximos passos do projeto consistem na aplicação dos materiais obtidos em Células Solares de Perovskita para verificação da melhoria da eficiência e estabilidade dos dispositivos.

#### REFERÊNCIAS

MOREIRA PINTO, Felipe; DE ALMEIDA LA PORTA, Felipe; WYPYCH, Fernando. 1T-MoS<sub>2</sub>: UMA BREVE REVISÃO DAS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DESTE POLIMORFO METÁLICO DO DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO. *Química nova*, 2025.

LIANG, Meiyong *et al.* Improving stability of organometallic-halide perovskite solar cells using exfoliation two-dimensional molybdenum chalcogenides. *npj 2D materials and applications*, v. 4, n. 1, 2020.

LUKIANOV, Mikhail Y. *et al.* Photoluminescence of two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanosheets produced by liquid exfoliation. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, v. 13, n. 13, p. 1982, 2023.