



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

Guilherme Martins

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE MoS<sub>2</sub>**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2**

**Brasília - DF**

**1º/2022**

Guilherme Martins

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE MoS<sub>2</sub>**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte das atividades para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

**Brasília - DF**

**1º/2022**

## RESUMO

O dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), um dicalcogeneto de metal de transição, tem atraído grande interesse da comunidade científica em função de suas características únicas. Em particular, este composto em sua forma física de pontos quânticos dá origem a fenômenos singulares que podem ter aplicações tecnológicas, especialmente em eletrônica, conversão de energia e sensores. Nesse trabalho, propomos obter pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ -QD) e sua possível aplicação em sensores fluorescentes. Para tanto, foi empregado um método da literatura do tipo *top-down*, que consiste na esfoliação química de  $\text{MoS}_2$  em pó com peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio. O produto obtido na forma de uma solução foi caracterizado por espectroscopias de absorção no UV-Vis, Raman e fluorescência (estado estacionário), e pela determinação do rendimento quântico de fluorescência. Os resultados obtidos indicaram a formação de um material fluorescente, mas à base de óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_x$ ) e cuja emissão tem baixo rendimento quântico ( $\sim 0,01\%$ ). Associado à análise dessas medidas espectroscópicas, foi desenvolvida uma discussão com o intuito de elucidar o possível mecanismo de reação e a sua viabilidade na produção de nanomateriais fluorescentes.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	5
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	6
2.1. Dissulfeto de Molibdênio (MoS <sub>2</sub> ) .....	6
2.2. Pontos Quânticos de MoS <sub>2</sub> .....	8
2.2.1. Propriedades .....	8
2.2.2. Síntese .....	12
2.2.3. Aplicações .....	13
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	16
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	16
4.1. Materiais .....	16
4.2. Metodologia .....	16
4.2.1. Síntese dos MoS <sub>2</sub> -QDs .....	16
4.2.2. Caracterização espectroscópica dos MoS <sub>2</sub> -QDs .....	17
4.2.3. Rendimento quântico .....	17
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	19
5.1. Monitoramento da reação .....	19
5.1.1. Medidas espectroscópicas .....	19
5.1.2. Cinética da reação .....	21
5.2. Caracterização do produto por medidas espectroscópicas .....	23
5.2.1. Espectro Raman .....	23
5.2.2. Espectros de absorção e fluorescência .....	24
5.3. Rendimento quântico .....	27
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	29
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	30

# 1. INTRODUÇÃO

O dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) é um dos dicalcogenetos de metal de transição (TMDC: *transition metal dichalcogenide*) que tem atraído bastante atenção de laboratórios de pesquisa ao redor do mundo, devido à sua alta disponibilidade na natureza e propriedades físico-químicas singulares. Por meio de técnicas como a esfoliação em fase líquida, esfoliação por intercalação de átomos de lítio, epitaxia por feixe molecular, entre outras, é possível obtê-lo na forma de monocamadas em escala atômica[1], na qual o  $\text{MoS}_2$  passa a apresentar um *band gap* direto em sua estrutura eletrônica, possibilitando sua aplicação como material semicondutor em chips, sensores, dispositivos optoeletrônicos, dispositivos eletrônicos flexíveis e muitos outros[2].

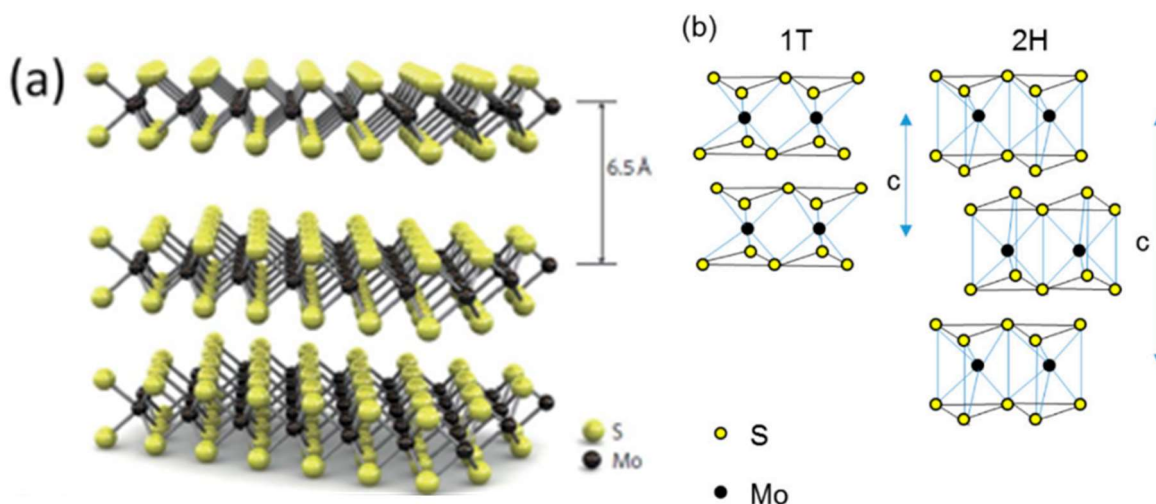
Pontos quânticos (QD: *Quantum Dots*) de  $\text{MoS}_2$ , assim como em sua forma de monocamadas, são nanocristais semicondutores que possuem dimensões planares ultrapequenas (<20 nm[3]). Contudo, enquanto as monocamadas podem ser tratadas como materiais bidimensionais, os pontos quânticos são comumente referidos como um material 0D (zero dimensões). Ao diminuir o tamanho de estruturas cristalinas para estas escalas, algumas propriedades fotofísicas e eletrônicas do material são acentuadas por meio de uma maior susceptibilidade ao confinamento quântico, como a dependência da fotoluminescência no comprimento de onda de excitação[4]; e por efeitos de borda em reações eletroquímicas de evolução de hidrogênio[5]. Portanto, é um nanomaterial interessante sob os pontos de vista fundamental e aplicado.

Este trabalho tem como finalidade sintetizar pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ -QD) a partir de sua forma em *bulk* e caracterizá-los por meio de medidas espectroscópicas de absorção no UV-Vis, Raman e fluorescência (em estado estacionário), avaliando a viabilidade da rota sintética adotada para a obtenção do nanomaterial em questão para desenvolvimento futuro de sensores luminescentes.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

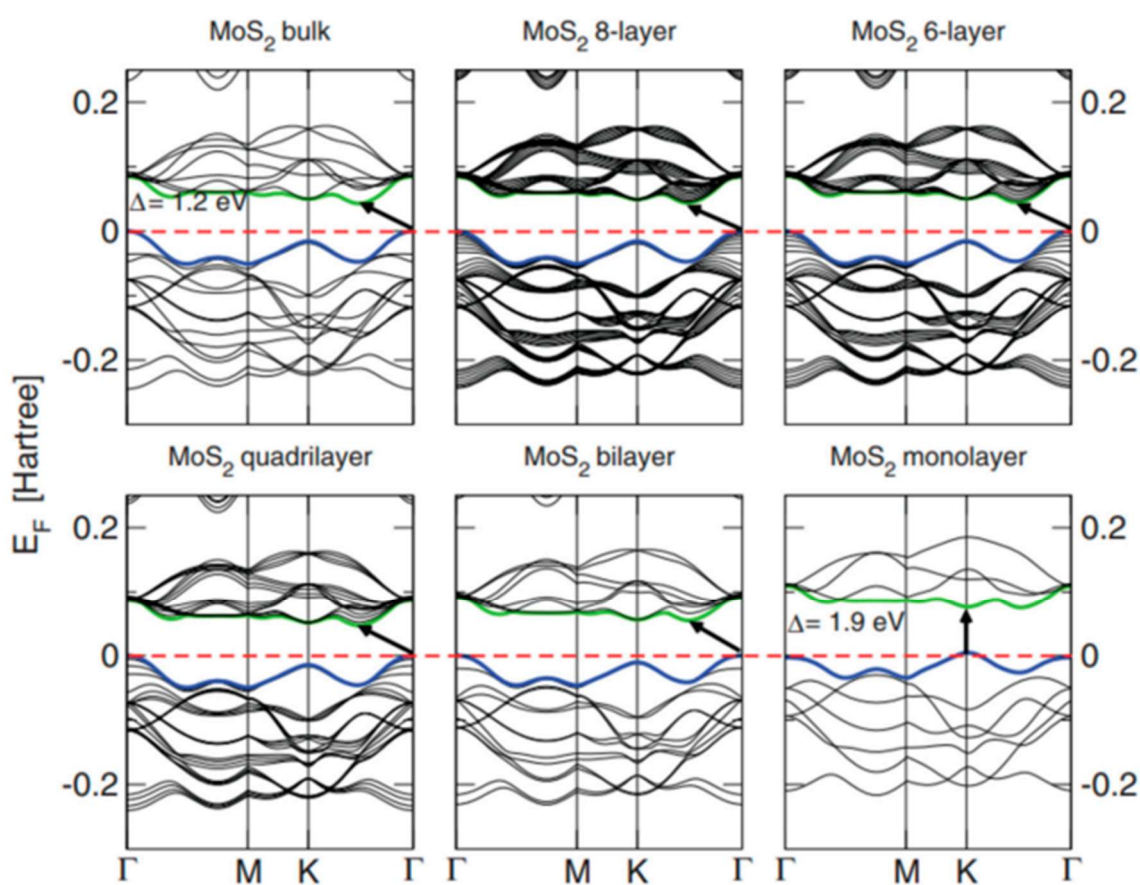
### 2.1. Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ )

O  $\text{MoS}_2$  na sua forma *bulk*, também conhecido como molibdenita, pertence ao sistema cristalino hexagonal (grupo espacial  $P6_3/mmc$ ). Assim como o grafite, sua forma tridimensional (Figura 1a) apresenta uma macroestrutura lamelar, composta de folhas de  $\text{MoS}_2$ . Em particular, possui duas fases estruturais principais de coordenação do metal de transição (Figura 1): a fase de coordenação trigonal prismática, denominada 2H, que tem maior estabilidade termodinâmica e é caracterizada por um empilhamento ABA, em que os átomos de enxofre de diferentes planos se encontram um acima do outro na direção perpendicular à camada; e a fase de coordenação octaédrica, denominada 1T, que pode ser obtida como um estado metaestável em que os átomos da estrutura apresentam um empilhamento ABC. Em sua fase topológica 2H, o  $\text{MoS}_2$  é um semicondutor, devido ao *band gap* presente em sua estrutura eletrônica, distintivamente de sua fase 1T, que possui uma banda de energia parcialmente preenchida e, portanto, apresenta caráter metálico. Contudo, para usufruir de suas propriedades ópticas é necessário obter o 2H- $\text{MoS}_2$  em sua forma de monocamada, em que o *band gap* se torna direto nos pontos críticos K e K' da primeira Zona de Brillouin[2].



**Figura 1.** (a) Representação tridimensional da estrutura do dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), com 6,5 Å de distância entre as camadas[6] e (b) Ilustração esquemática das estruturas 1T e 2H do  $\text{MoS}_2$ [7].

O fenômeno de transição de um *band gap* indireto para um *band gap* direto pode ser explicado por meio da análise das interações entre os orbitais presentes no MoS<sub>2</sub>. No ponto crítico  $\Gamma$ , as bandas de condução e de valência do material são compostas principalmente pelos orbitais d do molibdênio e pelos orbitais p<sub>z</sub> do enxofre. As interações entre as camadas de MoS<sub>2</sub> se dão por meio de ligações de van der Waals entre os átomos de enxofre. Portanto, conforme o material é transformado de sua forma *bulk* para configurações com um menor número de camadas (nano), o número de orbitais p<sub>z</sub> do enxofre que contribuem para a formação da banda de valência no ponto crítico  $\Gamma$  diminui, aumentando o intervalo de energia entre as bandas. Como a estrutura das bandas no ponto K é composta principalmente por ligações que constituem a parte interna das camadas, a energia das bandas, nesse ponto, sofre apenas alterações mínimas. Ao atingir a forma de monocamada, o ponto crítico K assume o topo da banda de valência, transformando o material com um *band gap* indireto, em *bulk*, para um nanomaterial de *band gap* direto no ponto K[7] (Figura 2).



**Figura 2.** Estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> de sua forma em *bulk* para, progressivamente, sua forma em monocamada[8].

A viabilidade de um nanomaterial bidimensional em aplicações dependentes do transporte quântico é determinada por sua mobilidade de carga, parâmetro que pode ser modulado pelo grau de desordem da rede cristalina, fontes de espalhamento de carga ou dopagem eletrostática e química. O 2H-MoS<sub>2</sub> foi reportado na literatura como um semicondutor do tipo-n[9], e sua forma em monocamada possui uma mobilidade teórica entre 10 e 1000 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> à temperatura ambiente e na ordem de 10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> em baixas temperaturas. A mobilidade medida do MoS<sub>2</sub> em *bulk* é de duas ordens de grandeza maiores do que a mobilidade em monocamada, devido a menor sensibilidade a fatores externos decorrentes da diminuição da razão entre superfície e volume do material. Por meio da dopagem química do MoS<sub>2</sub> com átomos de nióbio é possível obter semicondutores do tipo-p, e dopagem com átomos de ouro ou rênio dão origem a semicondutores do tipo-n. Como descrito anteriormente, o MoS<sub>2</sub> em sua forma de monocamada exibe *band gap* direto, o que permite a ocorrência de fenômenos ópticos de interesse tecnológico. A sua capacidade de absorver e emitir fótons, junto de sua característica semicondutora, permite sua aplicação em células fotovoltaicas, LED's, bio e quimiosensores à base de fluorescência e também como supressor de fluorescência.

## 2.2. Pontos Quânticos de MoS<sub>2</sub>

### 2.2.1. Propriedades

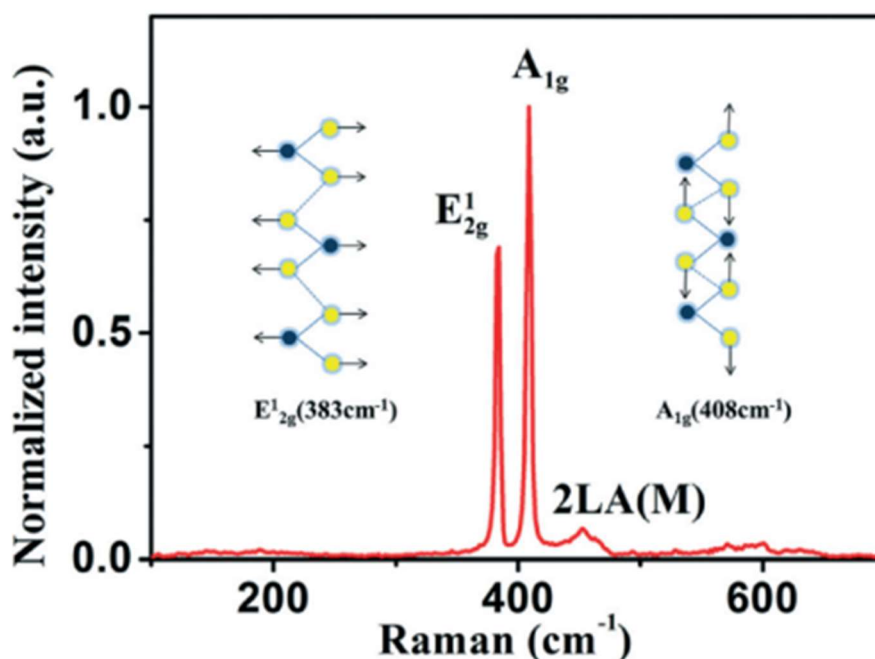
A redução do tamanho de TMDC's bidimensionais para a escala de “zero dimensões”, da ordem de grandeza entre ~2 e 20 nm[3,4], origina estruturas chamadas de pontos quânticos. A dimensionalidade dessas partículas acentua efeitos físicos como os de confinamento quântico e efeitos de borda já presentes no material em sua forma de monocamada bidimensional. Em particular, pontos quânticos de MoS<sub>2</sub> (MoS<sub>2</sub>-QDs) apresentam características interessantes para aplicações tecnológicas, tais como baixa toxicidade[10], alta estabilidade[11] e abundância[2].

Em virtude da acentuação do efeito de confinamento quântico, MoS<sub>2</sub>-QDs apresentam um *band gap* direto com valor de >3,2 eV[12], maior do que em sua forma de monocamadas bidimensionais, igual a 1,71 eV[2]. Este fenômeno de aumento do valor do *band gap* do material em função da diminuição do tamanho das partículas também pode ser atribuído às interações orbitais do material: a análise dos dados de densidades de estados do MoS<sub>2</sub> afirma que a banda de valência do material é

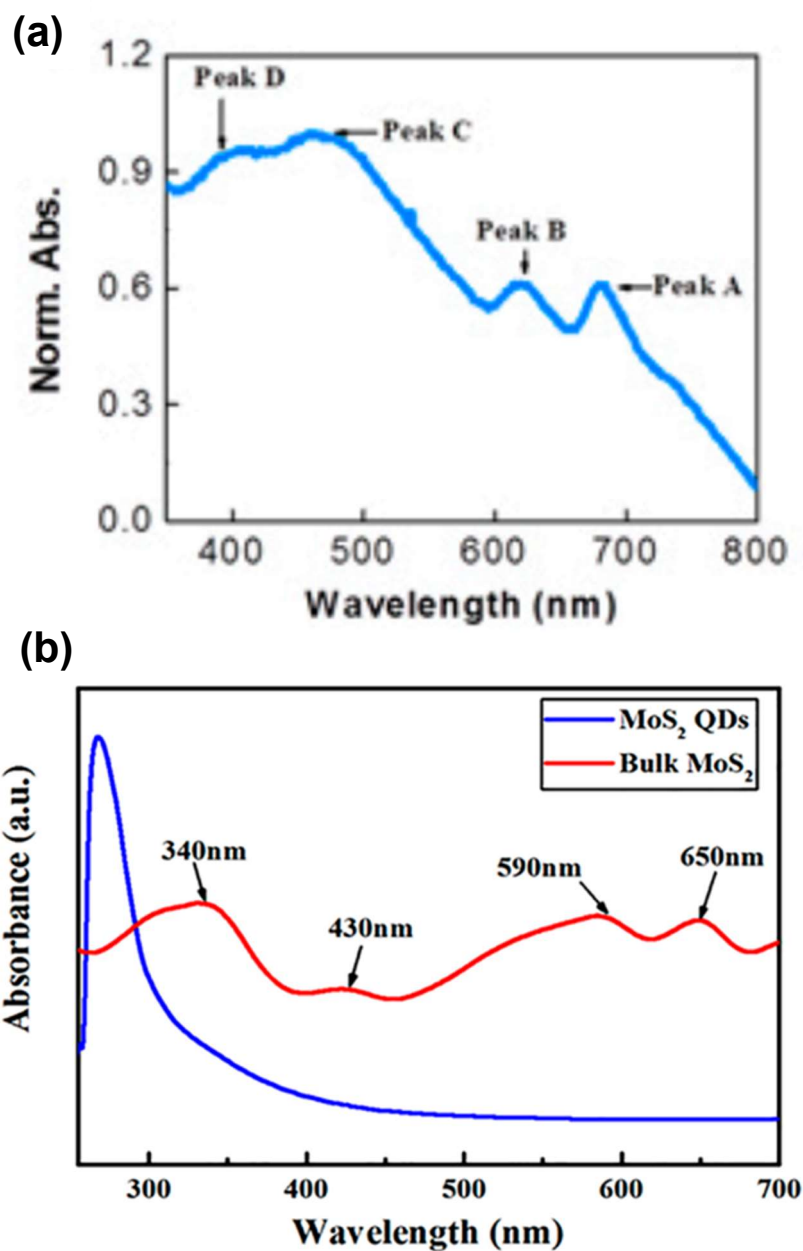


composta pelo orbital preenchido  $d_z^2$  do molibdênio sobreposta aos orbitais  $p_z$  dos átomos de enxofre, enquanto a banda de condução é composta pelos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$ , degenerados em função do desdobramento característico dos orbitais d de um composto de coordenação trigonal prismática ( $2H-MoS_2$ ), sobrepostos aos orbitais antiligantes  $p_z$  dos átomos de enxofre. No ponto crítico K, os estados do topo da banda valência e da parte inferior da banda de condução são compostos principalmente pelos orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  do molibdênio, os quais são responsáveis pelas ligações que compõem o interior das monocamadas. Ao diminuir as dimensões laterais do  $MoS_2$  a contribuição desses orbitais internos às camadas do material também diminui, aumentando o intervalo de energia entre as bandas de condução e de valência, assim como no fenômeno de transição de um *band gap* indireto para um *band gap* direto.

É reportado na literatura que  $MoS_2$ -QDs são Raman-ativos, apresentando picos característicos em  $383\text{ cm}^{-1}$ , correspondente às vibrações no plano ( $E_{2g}^1$ ), e em  $408\text{ cm}^{-1}$ , correspondente às vibrações fora do plano ( $A_{1g}$ )[13] (Figura 3). Além disso, espectros de absorção no UV-Vis apresentam picos característicos em  $\sim 680$ ,  $\sim 618$ ,  $\sim 460$  e  $\sim 395\text{ nm}$ , diferentemente de sua forma em *bulk* que apresenta picos de absorção aos  $\sim 650$ ,  $\sim 590$ ,  $\sim 430$  e  $\sim 340\text{ nm}$ [7] (Figura 4).



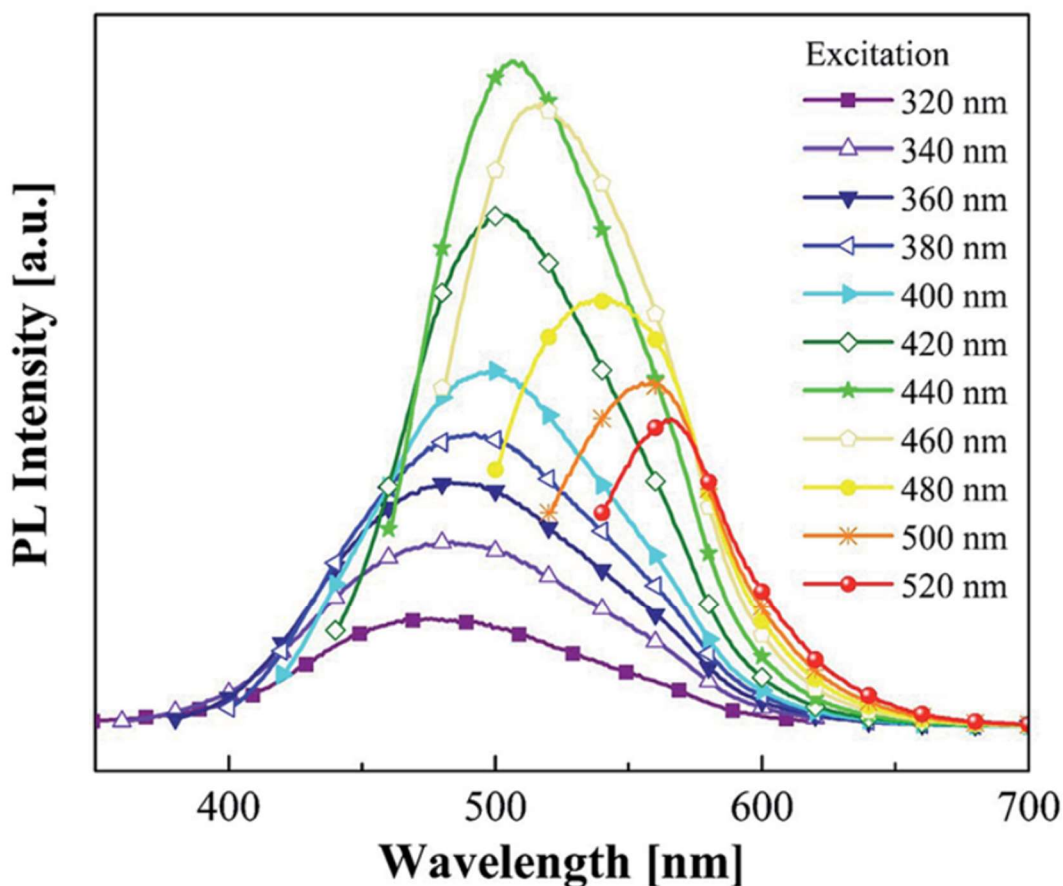
**Figura 3.** Espectro Raman de  $MoS_2$ -QDs indicando seus picos característicos e os respectivos modos de vibração[13].



**Figura 4.** (a) Espectro de absorção de MoS<sub>2</sub>-QDs com picos característicos em ~680 (A), ~618 (B), ~460 (C) e ~395 (D) nm[7]; (b) Comparação entre os espectros de absorção de MoS<sub>2</sub>-QDs e o material em *bulk*[14].

É reportado na literatura que o MoS<sub>2</sub> com poucas camadas possui um rendimento quântico (QY: *quantum yield*) de fotoluminescência na ordem de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-6</sup>, o que dificulta a detecção e impede a utilização prática desta propriedade. Como a energia de confinamento aumenta com a diminuição do tamanho da partícula por meio da obtenção dos pontos quânticos, é possível observar um aumento considerável da intensidade de fotoluminescência quando MoS<sub>2</sub>-QDs são produzidos, elevando o valor

de rendimento quântico para cerca de 2%[15] e possibilitando sua aplicação[16]. Além do efeito de confinamento quântico, observa-se que o comprimento de onda de emissão é menor com partículas de tamanhos menores (emissão de maior energia), e maior com partículas de tamanhos maiores (emissão de menor energia)[17]. Devido a esta característica, um novo fenômeno é notado: suspensões contendo uma distribuição de tamanhos de MoS<sub>2</sub>-QDs também apresentam emissão em função do comprimento de onda de excitação (Figura 5).



**Figura 5.** Espectros de emissão de MoS<sub>2</sub>-QDs em função do comprimento de onda de excitação[18].

Outra propriedade interessante dos MoS<sub>2</sub>-QDs é sua atividade catalítica, que decorre de átomos de Mo e S localizados nas bordas que atuam como sítios ativos para a ocorrência de reações em sua superfície, como, por exemplo, evolução de H<sub>2</sub>[19].

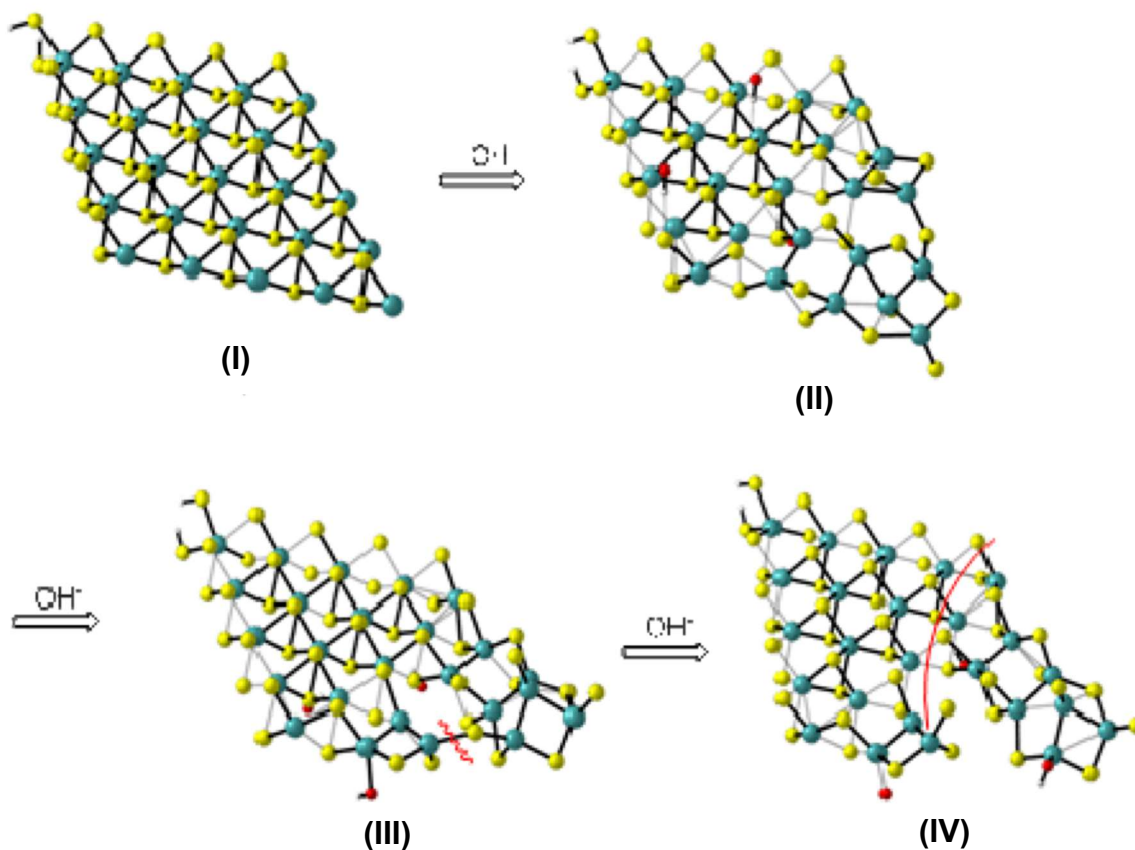
## 2.2.2. Síntese de nanomateriais de TMDC's

Com a grande atenção que TMDC's tem recebido pela comunidade científica, diversos métodos foram desenvolvidos para a obtenção de suas formas em monocamada e como pontos quânticos. Esses métodos podem ser classificados em dois grandes grupos: métodos *bottom-up*, em que unidades a níveis moleculares são agregados para formar estruturas nanométricas; e métodos *top-down*, em que materiais de escala macro são reduzidos de tamanho de tal maneira para obter os nanomateriais desejados. A escolha de abordagem dependerá do objetivo final de utilização dos nanomateriais sintetizados, métodos *bottom-up* tendem a permitir um maior controle sobre as características físicas do produto, como tamanho e composição atômica, enquanto métodos *top-down* podem ser mais acessíveis em questão de investimento energético e de não necessitar de equipamentos profundamente especializados.

Dentre os métodos *bottom-up*, podem ser citados como exemplo os métodos de síntese hidrotermal, em que é utilizado um pequeno reator contendo as matérias primas necessárias para síntese é submetido a temperaturas além de 100 °C para cristalizar as estruturas desejadas[7]; e o método de epitaxia por feixe molecular, em que fontes de diferentes elementos são vaporizadas em conjunto no interior de uma câmara a vácuo possibilitando um controle extremamente preciso dos cristais formados[2]. Alguns métodos *top-down* comumente utilizados são a esfoliação em fase líquida, na qual macropartículas do material são submetidas a um banho ultrassônico em que o colapso de bolhas de vácuo formadas a partir das ondas sonoras movimentam o material de tal maneira que as forças de van der Waals que unem as monocamadas sejam superadas, desintegrando os aglomerados em suspensão e os estabilizando com uma mistura de solventes adequada[1,20]; e a esfoliação assistida por intercalação de íons, que possui o mesmo princípio do método de esfoliação em fase líquida, porém utiliza a inserção de íons ( $\text{Li}^{3+}$  e  $\text{Na}^+$  são os mais comuns) entre as monocamadas do TMDC para auxiliar a separação das camadas do material durante o processo de sonicação.

Neste trabalho, será utilizado o método *top-down* de esfoliação química. Este método de fabricação dos  $\text{MoS}_2$ -QDs consiste na adição de uma fonte de íons  $\text{OH}^-$  para separar as monocamadas do material e clivar as ligações químicas que compõem as folhas individuais, formando os pontos quânticos. Dong *et. al* (2016, Ref.

[21]) propõe um mecanismo em que íons  $\text{OH}^-$  formam uma ligação entre enxofre-hidrogênio ( $\text{S-H-O}$ ) causando uma aproximação entre o oxigênio e os átomos de molibdênio da estrutura, o que acarreta no distanciamento da ligação  $\text{Mo-S}$ , de  $\sim 2,4$  Å para  $>3,5$  Å. Então, o ataque subsequente de um outro íon  $\text{OH}^-$  a um átomo de Mo adjacente causa a clivagem da ligação  $\text{Mo-S}$  e a fragmentação da estrutura bidimensional por meio da reação em cadeia deste mecanismo de clivagem (Figura 6).



**Figura 6.** Mecanismo de clivagem das folhas de  $\text{MoS}_2$  com  $\text{OH}^-$ . Em (I) está representada uma monocamada de  $\text{MoS}_2$ , em (II) é ilustrada a ligação  $\text{S-H-O}$  e o distanciamento das ligações  $\text{Mo-S}$ ; em (III) a ruptura da ligação de Mo e S; em (IV) é mostrada a reação em cadeia do mecanismo de clivagem[21].

### 2.2.3. Aplicações

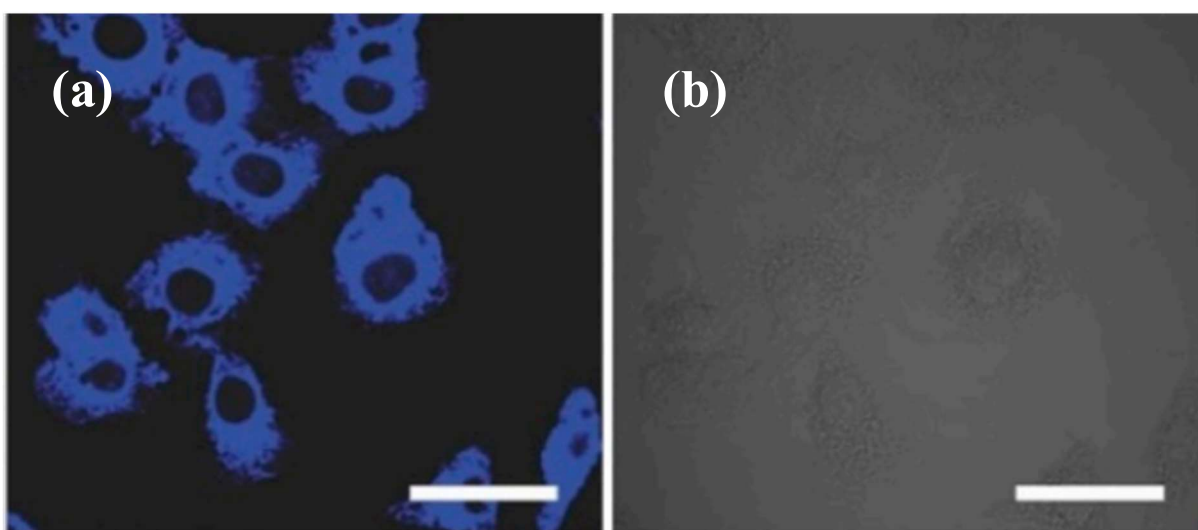
Devido às suas propriedades optoeletrônicas, é possível empregar  $\text{MoS}_2$ -QDs em um grande número de aplicações diferentes, nominalmente nas áreas de energia, dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, biomedicina e em sensores químicos.

Uma fonte promissora de energia limpa e renovável é o hidrogênio (H<sub>2</sub>), devido ao seu alto valor calorífico (aproximadamente 142 MJ kg<sup>-1</sup>)[22] e possuindo um processo de combustão cujo único subproduto é a água. É possível aplicar MoS<sub>2</sub>-QDs para a realização do processo fotocatalítico de separação de moléculas de água, visto que este material possui como característica física um alto número de sítios ativos localizados nas bordas das partículas para a catálise dessa reação, o que está diretamente relacionado à razão superfície-volume. É reportado na literatura a utilização de heteroestruturas de MoS<sub>2</sub>-QDs com filmes de grafeno depositados sobre um eletrodo de carbono vítreo como um método promissor para a catálise da reação de evolução de hidrogênio, possuindo ótima estabilidade e atividade catalítica[23]. As propriedades semicondutoras dos MoS<sub>2</sub>-QDs também permitem sua utilização como um dos componentes em células fotovoltaicas para conversão de energia solar em eletricidade. Ao combinar o material com folhas de óxido de grafeno reduzido em células solares de perovskita (PSC: *perovskite solar cell*), foi possível utilizar suas propriedades de transporte de carga para obter uma PSC com capacidade de conversão de energia de até 20%[12].

Além das possibilidades da utilização de MoS<sub>2</sub> para o fornecimento de energia, também é possível utilizá-lo na fabricação de componentes eletrônicos. Monocamadas de MoS<sub>2</sub> foram utilizadas para a fabricação de transistores miniaturizados e integração em circuitos lógicos[24]. MoS<sub>2</sub>-QDs também foram utilizados para a fabricação de transistores de efeito de campo (FET: *Field Effect Transistor*), apresentando mobilidade de efeito de campo de até 1,06 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> e comportamento de tipo-n[25]. Adicionalmente, é possível aplicar as propriedades ópticas deste nanomaterial para a construção de fototransistores e fotodetectores: foi demonstrado que por meio da combinação entre MoS<sub>2</sub>-QDs e filmes de seleneto de índio (InSe) é possível formar uma nanoestrutura híbrida capaz de atuar como o canal condutor de um fotodetector[26].

Dada a biocompatibilidade dos MoS<sub>2</sub>-QDs, uma outra possibilidade de aplicação das propriedades deste material é na detecção e rastreamento de células vivas. Como os MoS<sub>2</sub>-QDs são, geralmente, negativamente carregados devido aos átomos de enxofre em sua superfície, as nanopartículas são capazes de serem facilmente dispersas em fluidos biológicos, formando ligações covalentes com aminoácidos, peptídeos e proteínas[9]. Por meio da incubação de células HeLa em um meio propício (DMEM: *Dulbecco's Modified Eagle Medium*) contendo MoS<sub>2</sub>-QDs,

foi possível investigar a permeabilidade celular para o nanomaterial, e obter imagens das células, utilizando as propriedades fotoluminescentes dos pontos quânticos por meio de um microscópio de escaneamento a laser confocal (CLSM: *Confocal Laser Scanning Microscope*)[27] (Figura 7). Utilizando a mesma propriedade, também foi possível capturar imagens de células tumorais em camundongos, por meio da injeção do nanomaterial na corrente sanguínea destes animais[28].



**Figura 7.** (a) Imagem de CLSM de células HeLa vivas incubadas em meio contendo MoS<sub>2</sub>-QDs, (b) imagem correspondente com a ausência de fotoluminescência.

As propriedades físicas características das folhas de MoS<sub>2</sub> bidimensionais, como alta reatividade e área de superfície, adicionadas à fotoluminescência observada em sua forma de pontos quânticos concede a este material a capacidade de ser utilizado como um sensor químico. Por meio de técnicas de supressão de fluorescência, é possível realizar a detecção de moléculas como o TNP (2, 4, 6-trinitrofenol, ou ácido pícrico), uma substância altamente explosiva assim como o TNT (2, 4, 6,-trinitrotolueno), em que o sensor apresentou uma faixa linear de detecção larga, baixo limite de detecção e também alta seletividade para a molécula de TNP[15]. Também foi reportada a utilização de MoS<sub>2</sub>-QDs para a detecção de glicose, em que é possível determinar a concentração de glicose em uma amostra por meio da intensidade de supressão de fluorescência causada pela concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio, formado a partir do processo de oxidação da glicose pela enzima glicose oxidase[29]. Além da detecção de moléculas, também foi demonstrada a viabilidade

da aplicação de MoS<sub>2</sub>-QDs para a detecção de íons metálicos. MoS<sub>2</sub>-QDs funcionalizados com cisteína apresentaram um incremento significativo da emissão na presença de íons Al(III), e também um comportamento de supressão da fluorescência na presença de íons Fe(III)[30].

### 3. OBJETIVOS

- Síntese de pontos quânticos fluorescentes de dissulfeto de molibdênio utilizando o método *top down* de esfoliação química;
- Caracterização do nanomaterial obtido por espectroscopias de absorção no UV-Vis, Raman, fluorescência e determinação do rendimento quântico;
- Avaliação do potencial do material obtido como elemento sensor fluorescente.

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. Materiais

Os reagentes utilizados assim como recebidos foram o dissulfeto de molibdênio(IV) em pó (99%, Sigma-Aldrich), peróxido de hidrogênio 35% (Neon), hidróxido de amônio 28% P.A. (Vetec), ácido nítrico 95% (Dinâmica), sulfato de quinina em pó (Vetec). A água utilizada nos procedimentos de síntese e de análise do produto foi do tipo ultrapura, produzida por um purificador por osmose reversa da fabricante Merck Millipore (resistividade de 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup>).

#### 4.2. Metodologia

##### 4.2.1. Síntese dos MoS<sub>2</sub>-QDs

Para a obtenção dos pontos quânticos, 10 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio 10% foi adicionada à um béquer contendo 10,0 mg de MoS<sub>2</sub> em pó, que então foi submetida à agitação magnética intensa por 30 minutos à temperatura ambiente. Então, foi adicionado, gota-a-gota, solução de hidróxido de amônio 28% até



que a mistura reacional atingisse pH igual a 6, o que a tornou levemente avermelhada. Para a separação de particulados maiores, a mistura foi centrifugada a 10 000 rpm por 30 minutos (centrífuga da fabricante Hermle, modelo Z 32 HK). Após a centrifugação, a solução sobrenadante foi isolada e depois mantida em repouso à temperatura ambiente sob o abrigo da luz por 24 horas, período em que a solução perdeu sua coloração avermelhada e assumiu cor marrom-pálido.

#### **4.2.2. Caracterização espectroscópica dos MoS<sub>2</sub>-QDs**

O monitoramento da reação foi conduzido por espectros de absorção no UV-Vis, por meio de um espectrofotômetro UV-Vis da fabricante Varian modelo Cary 5000, utilizando faixa do comprimento de onda de 200 a 800 nm, taxa de varredura de 600 nm min<sup>-1</sup>, resolução de 1 nm e cubeta com caminho óptico de 10 mm. O espectro Raman foi registrado com um espectrômetro Renishaw inVia dotado de um microscópio para focalização do *laser* e coleta de dados, utilizando um *laser* de comprimento de onda igual à 633 nm, 5 acumulações de 1 segundo de exposição, a potência do laser de 100%. Para realização da medida, uma gota da amostra obtida foi depositada sobre uma placa de alumínio, polida e devidamente limpa, que então evaporou à temperatura ambiente. Então, uma outra gota da mesma amostra foi depositada no mesmo local da placa para então secar. Este procedimento foi repetido mais uma vez para obter uma quantidade satisfatória de amostra para leitura do espectro Raman do produto. Os espectros de fluorescência (excitação e emissão, foram obtidos em modo estacionário utilizando um espectrofluorímetro Fluorolog, da fabricante HORIBA, especificamente utilizando tempo de integração de 0,2 segundos, incrementos de 1 nm, e abertura das fendas de 5 nm para os espectros de excitação e emissão (Figura 12) e para os espectros de emissão em função do comprimento de onda de excitação (Figura 13).

#### **4.2.3. Rendimento quântico**

O rendimento quântico foi determinado de maneira relativa, em que um fluoróforo que possui rendimento quântico conhecido é utilizado como referência para determinar o QY da amostra. Para tal, é necessário que haja uma boa concordância entre os comprimentos de onda de excitação e emissão ideais da amostra e da

referência. Portanto, foi selecionada como solução de referência sulfato de quinino em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, cujos valores de rendimento quântico e as faixas ideais de excitação e emissão são bem estabelecidos na literatura[31].

À fim de remover efeitos de supressão de fluorescência devido a concentração (*inner-filter effect*), a amostra e a solução de referência foram diluídas de maneira que apresentassem baixos valores de absorvância (entre 0,1 e 0,2 unidades) no comprimento de onda de excitação utilizado para a captura dos espectros de emissão ( $\lambda_{EX} = 370$  nm). A mesma cubeta foi utilizada para todas as leituras à fim de reduzir diferenças de espalhamento da luz em interfaces, e também foi assegurado que a absorvância da amostra e da referência fossem iguais entre si no comprimento de onda de excitação, com a finalidade de assumir que ambas as soluções estejam absorvendo o mesmo número de fótons. Foram utilizados parâmetros instrumentais idênticos para a captura dos espectros de emissão e absorvância da amostra e da referência. Nominalmente, para o espectro de emissão foi utilizado tempo de integração de 0,2 segundos, incrementos de 1 nm, e abertura das fendas de 3 nm; e para o valor de absorvância foi capturado um espectro utilizando as mesmas configurações apresentadas na seção 4.2.2.

Para o cálculo do rendimento quântico foi utilizada a seguinte equação (Ref. [31]):

$$\Phi_a = \left(\frac{F_a}{F_r}\right) \cdot \left(\frac{f_r}{f_a}\right) \cdot \left(\frac{n_a}{n_r}\right)^2 \cdot \Phi_r \quad (\text{Eq. 1})$$

em que os índices “a” e “r” se referem à “amostra” e “referência” respectivamente;  $\Phi$  é o valor de rendimento quântico;  $F$  é a intensidade de fluorescência integrada (área sob a curva de emissão);  $f$  é a fração da luz incidente que é absorvida pela amostra ( $f_x = 1 - 10^{-Ax}$ , em que  $A$  = absorvância); e  $n$  é o índice de refração.

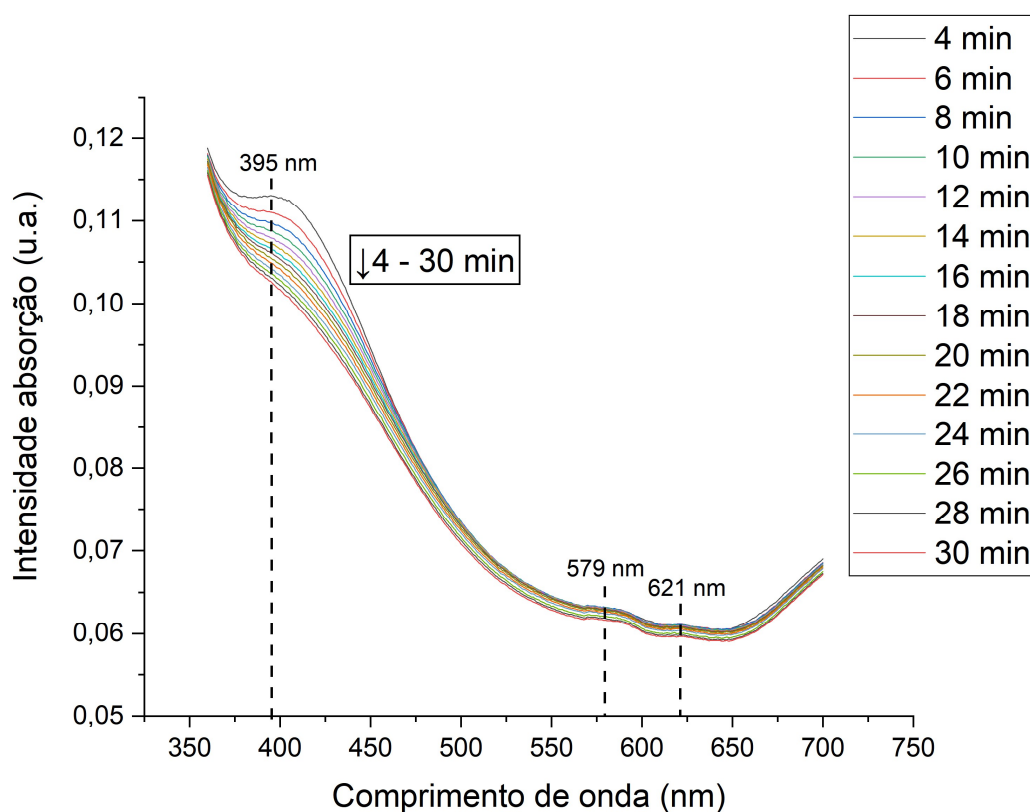
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Monitoramento da reação

#### 5.1.1. Medidas espectroscópicas

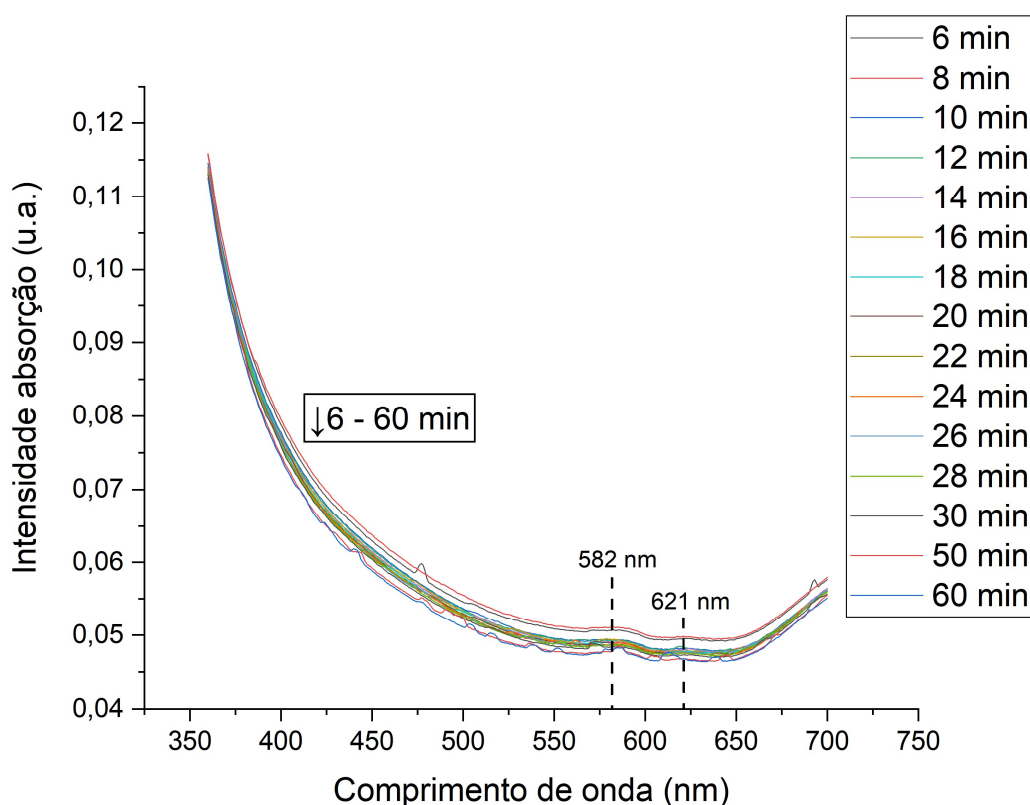
Para a realização do monitoramento da reação de síntese dos MoS<sub>2</sub>-QDs, a mistura reacional foi inicialmente diluída em água ultrapura para 10% e analisada em uma cubeta com caminho ótico de 1 mm, a fim de evitar o estouro da escala de absorbância.

As medidas dos espectros de absorção foram realizadas de 2 em 2 minutos, em um período de tempo de 4 a 30 minutos, após a adição da solução de peróxido de hidrogênio 10%. No gráfico contido na Figura 8, é possível observar um pico de absorção aos 395 nm que se torna menos intenso com o passar do tempo, proveniente da diminuição da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conforme a evolução da reação entre o peróxido de hidrogênio e o dissulfeto de molibdênio[32]. Os picos de absorção em 579 nm e 621 nm também destacados na Figura 8 foram assinalados ao ponto crítico K da Zona de Brillouin do material em *bulk*[14], os quais também apresentam uma diminuição de intensidade de absorção com o passar do tempo indicando que, de fato, a reação utilizada promove a esfoliação química dos aglomerados de MoS<sub>2</sub>.



**Figura 8.** Espectros de absorção no UV-Vis da mistura reacional de MoS<sub>2</sub> em pó com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% em função do tempo de reação, conforme indicado.

Também foram realizadas medidas de absorção do meio reacional após a adição de hidróxido de amônio, passados os 30 minutos após o início da reação entre MoS<sub>2</sub> e peróxido de hidrogênio. Como exposto na Figura 9, é possível observar uma diferença notável do espectro de absorção com o desaparecimento da banda referente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, indicando uma total conversão de suas moléculas para uma outra espécie química, promovida pela adição da amônia. Com a evolução do tempo de reação, as bandas assinaladas ao MoS<sub>2</sub> em *bulk* (~582 e ~621 nm) diminuem de intensidade, indicando que a reação de esfoliação do material continua ocorrendo mesmo após a adição da base. É plausível concluir, portanto, que a banda de absorção a 395 nm possivelmente se refere à formação de espécies químicas do tipo Mo-peróxido e Mo-hidroperóxido[33].



**Figura 9.** Espectros de absorção no UV-Vis da mistura reacional de MoS<sub>2</sub> em pó com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% após a adição de NH<sub>4</sub>OH em função do tempo de reação, conforme indicado.

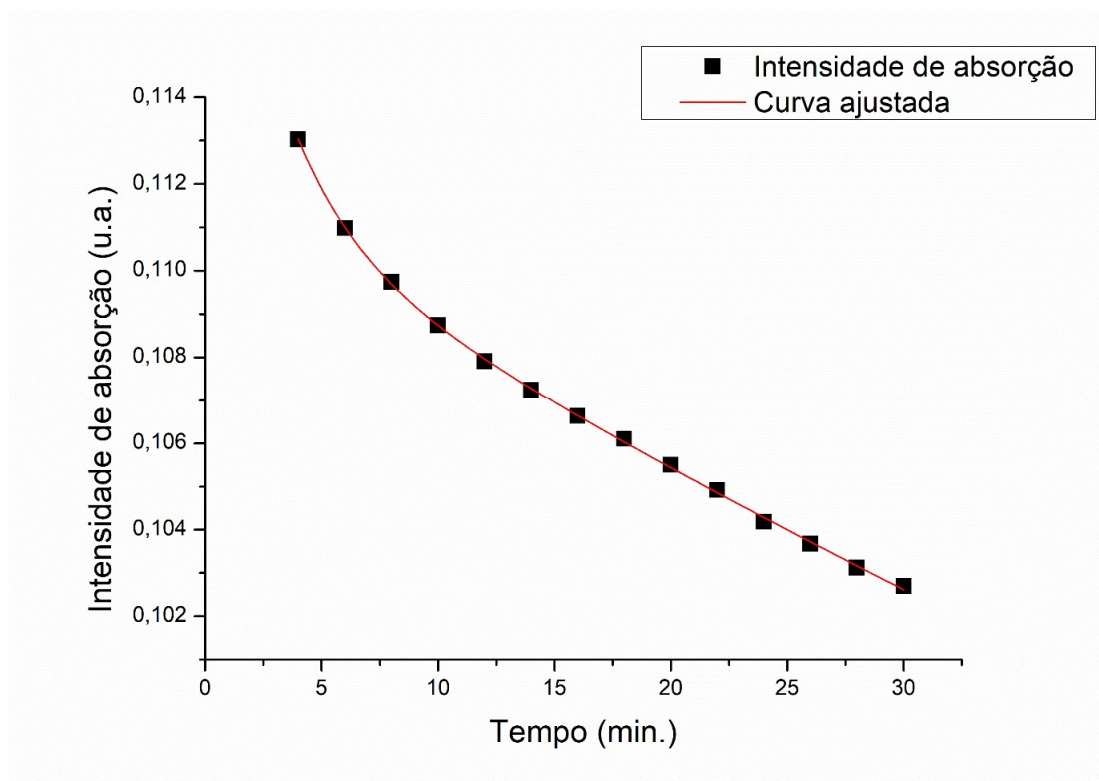
### 5.1.2. Cinética da reação

Utilizando os dados obtidos para a adição do peróxido de hidrogênio ao MoS<sub>2</sub> expostos na Figura 8, foi possível construir uma isoterma de absorção *versus* tempo para extrair informações a respeito da cinética da reação (Figura 10). A isoterma foi obtida realizando ajuste dos dados, em que o melhor resultado foi obtido utilizando uma função de decaimento exponencial do tipo:

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2} \quad (\text{Eq. 2})$$

em que foi obtido um valor de R<sup>2</sup> igual à 0,999. É possível sugerir, então, que a reação entre o peróxido de hidrogênio e o dissulfeto de molibdênio em pó é uma reação de primeira ordem e ocorre em duas etapas, o que é evidenciado pela presença de dois

termos exponenciais. A primeira etapa, caracterizada por um tempo de vida médio  $t_1$  igual à 2,78 min, é mais rápida que a segunda etapa que possui  $t_2$  igual à 158,97 min.



**Figura 10.** Curva cinética para a reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{MoS}_2$ , ajustada pela função de decaimento exponencial em duas etapas.

É possível que a etapa rápida da reação seja caracterizada pela ação do peróxido sobre a estrutura em *bulk* do  $\text{MoS}_2$ , atacando as bordas das estruturas lamelares por meio do mecanismo proposto por Dong *et. al* de alongamento das ligações entre Mo e S[21]. Dessa maneira, é possível que se inicie uma separação entre as camadas pelas bordas, possibilitando uma maior penetração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre as estruturas bidimensionais e separando-as por completo umas das outras. Após a dispersão das folhas no meio, passa a ocorrer majoritariamente a segunda etapa do mecanismo, que possivelmente consiste na clivagem das ligações Mo-S que compõem as monocamadas por meio do mecanismo descrito na seção 2.2.2 deste trabalho.

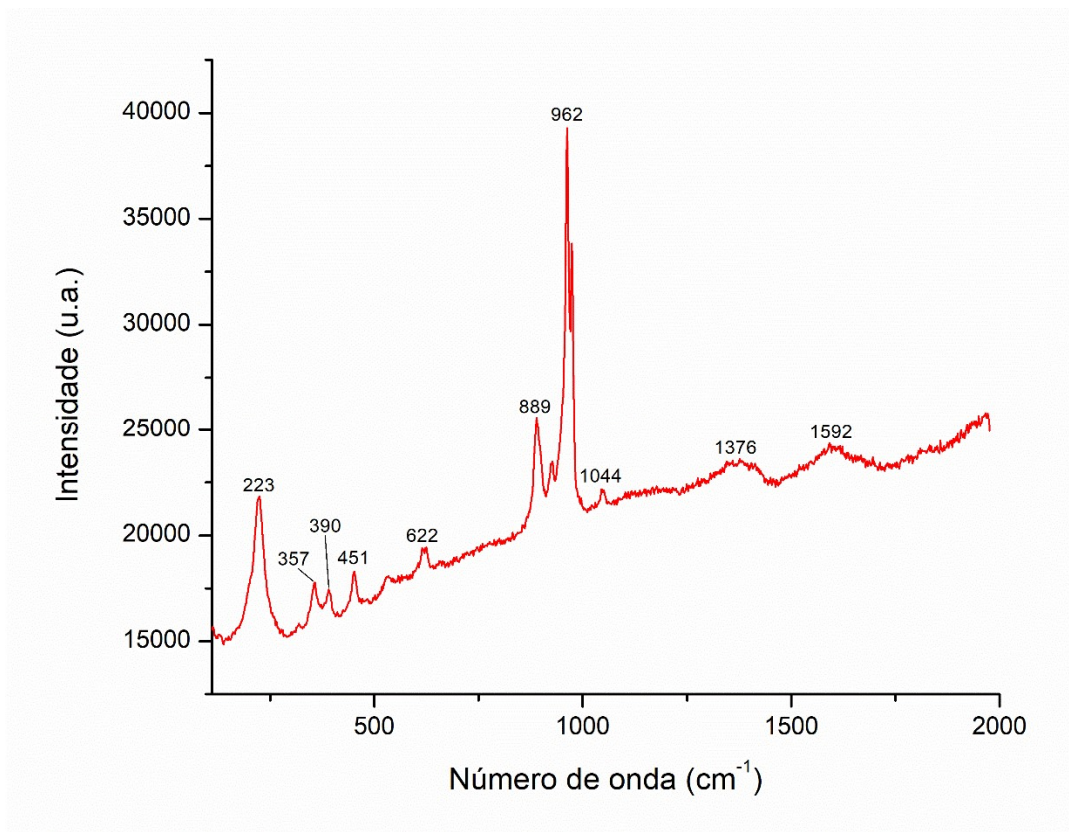
É razoável assumir que a diferença na velocidade de cada etapa seja devido à diferença de energia entre os mecanismos envolvidos: para separar as monocamadas é necessário superar apenas as forças de van der Waals que as unem, enquanto para clivar as ligações presentes nas folhas é necessário superar a energia de inúmeras

ligações covalentes entre átomos de Mo e S, mesmo que enfraquecidas devido ao distanciamento causado pelos íons OH<sup>-</sup>.

## 5.2. Caracterização do produto por medidas espectroscópicas

### 5.2.1. Espectro Raman

O espectro Raman da amostra obtida após 30 dias de reação é apresentado na Figura 11. Esse espectro não condiz com o esperado para a estrutura do MoS<sub>2</sub>. Como descrito anteriormente na seção 3.2.1 deste trabalho, pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio possuem picos característicos em 383 e 408 cm<sup>-1</sup>, o que não é observado pelas medidas realizadas, expostas na Figura 11. Contudo, a inclinação da linha de base do espectro indica a presença de fluorescência do material obtido, o que atende a uma parte dos objetivos propostos.



**Figura 11.** Espectro Raman da amostra obtida, com alguns dos picos assinalados.

Ao consultar a literatura, foi possível encontrar um estudo realizado por Kalampounias *et. al* (2012) em que as propriedades vibracionais de complexos de oxossulfato de molibdênio(VI) são elucidadas[34]. Por meio da informações contidas

nesse estudo juntamente outras referências para as bandas vibracionais de óxidos de molibdênio(VI)[35–37], é provável que uma das espécies químicas obtidas pela síntese realizada foi um complexo do tipo  $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2n-}$  em que os picos observados à  $962\text{ cm}^{-1}$ ,  $889\text{ cm}^{-1}$ ,  $390\text{ cm}^{-1}$  e  $223\text{ cm}^{-1}$  correspondem, respectivamente, aos modos de vibração  $\text{Mo}(=\text{O})_2$ ,  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ,  $\text{Mo}-\text{O}$  e  $\text{Mo}(=\text{O})_2$  (dobramento); e os picos em  $622\text{ cm}^{-1}$  e  $1044\text{ cm}^{-1}$  corresponde a alguns dos modos de vibração de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Xiao *et. al* (2016, Ref. [38]) propõe uma equação de reação entre o  $\text{MoS}_2$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  que indica a formação de íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , corroborando com a possibilidade de formação do óxido de molibdênio(VI) e do complexo com íons sulfato:



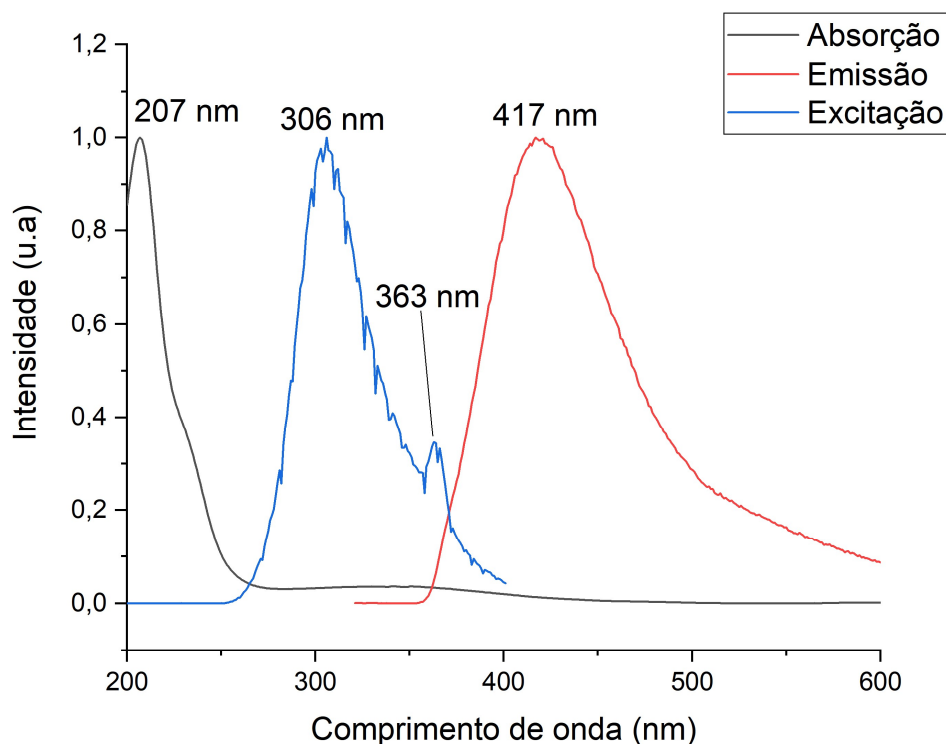
Este resultado também poderia explicar o aparecimento da cor avermelhada em solução ao adicionar hidróxido de amônio, visto que foi reportado na literatura a existência do complexo tetraperoxomolibdato, o qual possui cor vermelha intensa, é formado em meio alcalino e é instável em solução[39], validando os detalhes observados durante o procedimento de síntese.

### 5.2.2. Espectros de absorção e fluorescência

O produto obtido foi caracterizado por espectros de absorção no UV-Vis, e de excitação e emissão de fluorescência. Para a medida de absorção, a cubeta utilizada possuía um caminho óptico de 10 mm com dois lados polidos e a amostra foi diluída para 1% utilizando água ultrapura. Os espectros de fluorescência foram obtidos com a amostra sem diluição, em uma cubeta de caminho óptico de 10 mm, com todos os lados polidos.

Mesmo com o resultado inesperado obtido pela espectroscopia Raman, foi possível observar um sinal de fluorescência na amostra produzida, como mostrado na Figura 12. A amostra apresentou pico de absorção em 207 nm, enquanto foi registrado um pico de excitação em 306 nm e pico de emissão em 417 nm. Além disso, é possível observar no espectro de absorção (~240 nm) e emissão (~360 nm) a presença de “ombros”, o que é evidenciado no espectro de excitação na forma de um segundo pico no comprimento de onda igual à 363 nm.



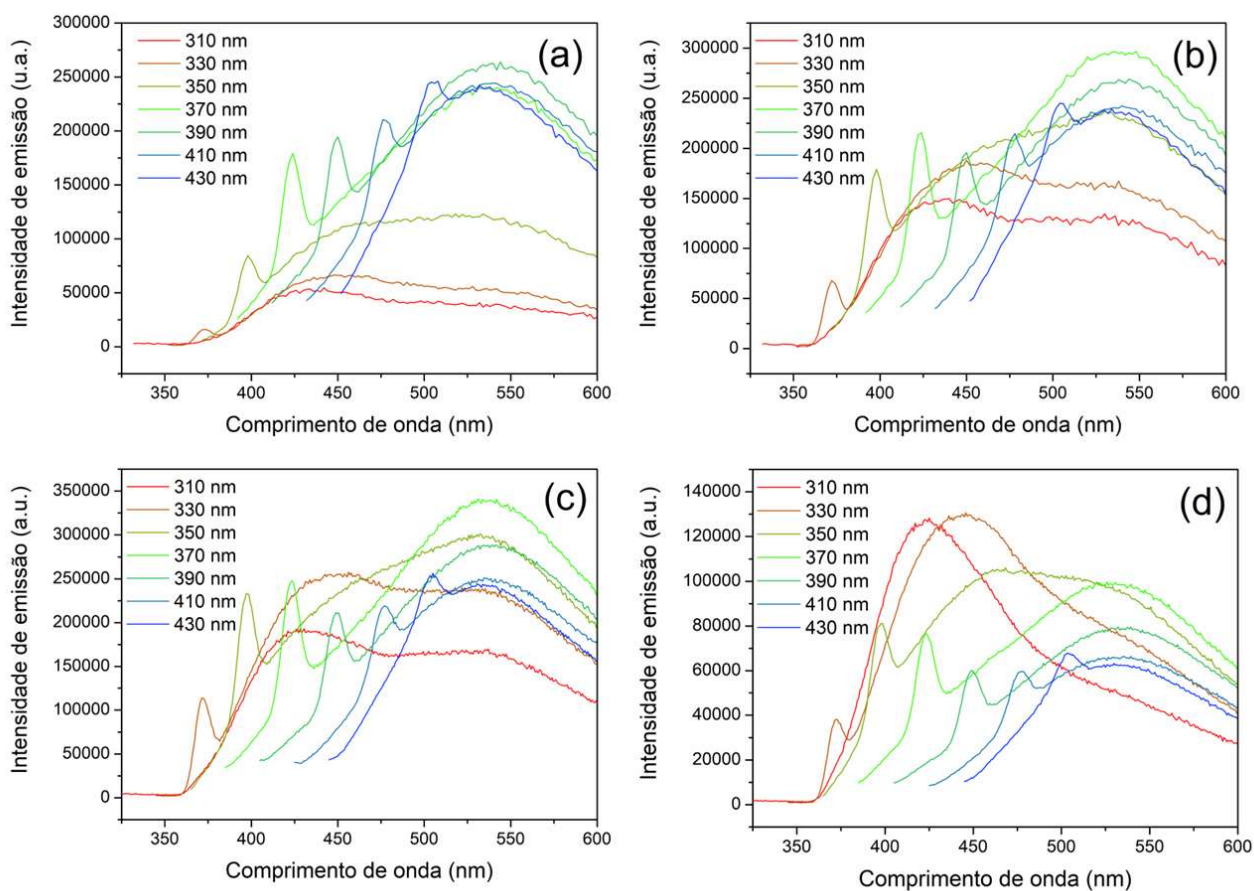


**Figura 12.** Espectros normalizados de absorção, emissão e excitação de fluorescência (comprimentos de onda assinalados: picos de excitação e emissão).

Os espectros de absorção, excitação e emissão reportados na literatura para pontos quânticos de óxidos de molibdênio, ou  $\text{MoO}_x$  (em que  $x \leq 3$ ), possuem pouca equivalência com as medidas realizadas para o produto obtido neste trabalho, em que QD's de  $\text{MoO}_x$  possuem pico de excitação em 350 nm e pico de emissão entre 436 e 440 nm[38,40].

Ao realizar o estudo de emissão da amostra obtida irradiando a solução com diferentes comprimentos de onda de excitação, foi observada uma evolução dos espectros de emissão em função do tempo decorrido após a realização da síntese (Figura 13). A análise conjunta dos espectros indica duas bandas de emissão distintas, que variam de intensidade conforme o tempo de reação avança. A emissão em menor energia possui pico de emissão fixo em  $\sim 540$  nm, variando apenas a intensidade da emissão conforme são utilizados diferentes comprimentos de onda de excitação. Já a banda de emissão em maior energia varia a intensidade e o comprimento de onda de máxima emissão conforme o comprimento de onda de excitação, o que pode ser claramente observado na Figura 13d nos comprimentos de onda de excitação de 310, 330 e 350 nm.

De acordo com a literatura, os pontos quânticos de MoS<sub>2</sub> apresentam pico de emissão entre 450 nm e 550 nm, a depender da distribuição de tamanho das partículas no meio e do comprimento de onda de excitação utilizado[18,41]. O pico de emissão em ~540 nm independente do comprimento de onda de excitação utilizado, indica que a espécie química responsável por esta banda de fluorescência é o Mo na forma de dissulfeto, e não na forma de óxido. Além disso, é possível presumir que esta banda de emissão está associada ao MoS<sub>2</sub> na forma de nanofolhas, devido à ausência de um efeito de confinamento quântico acentuado e pico de emissão em comprimento de onda próximo ao limite superior da faixa esperada, apontando para um tamanho de partículas elevado, da ordem de centenas de nanômetros[41]. É possível que no meio existam pontos quânticos de MoS<sub>2</sub>, contudo em menor quantidade, e sua emissão de fluorescência estaria obscurecida pela presença de outras espécies químicas luminescentes em maior concentração.



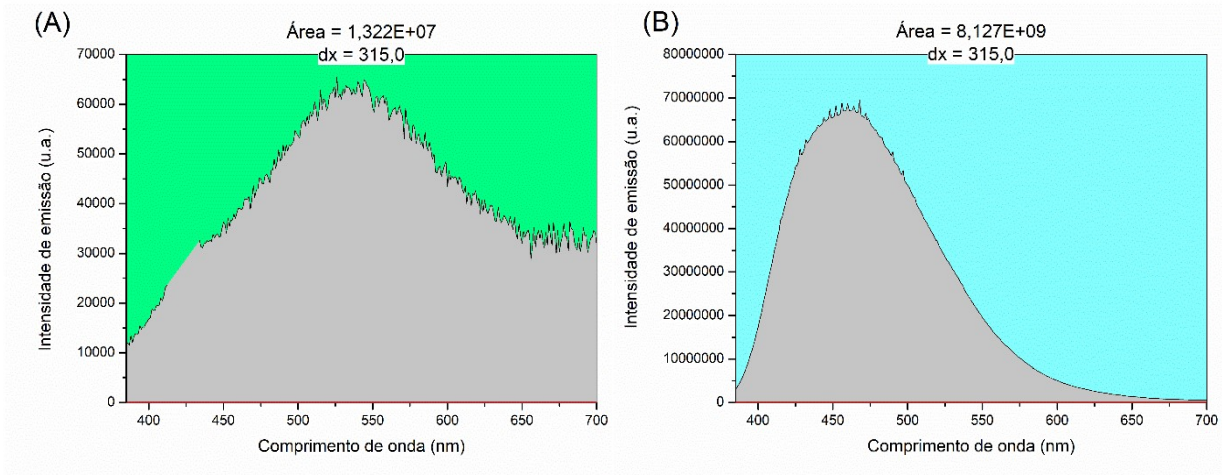
**Figura 13.** Espectros de emissão de fluorescência em função do comprimento de onda de excitação no decorrer do tempo de reação: (a) 2 dias, (b) 7 dias, (c) 14 dias e (d) 30 dias.

Diante dos dados obtidos, é plausível afirmar que, por um período de tempo após a realização da síntese, existe a formação de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> na sua forma de nanofolhas bidimensionais e, possivelmente, na forma de pontos quânticos. Contudo, devido ao ambiente oxidativo promovido pelos radicais de hidroxila ainda presentes, as nanopartículas de MoS<sub>2</sub> são gradativamente reduzidas e transformadas em nanopartículas de MoO<sub>x</sub>, que também são fluorescentes. Dado tempo suficiente, o tamanho das nanopartículas de MoO<sub>x</sub> é diminuído ainda mais pela ação oxidativa do meio, tornando-as espécies químicas de escala molecular. Por sua vez, estas espécies moleculares teriam pico de excitação e emissão em comprimentos de onda reduzidos (ondas emitidas de maior energia), devido a um maior efeito de confinamento quântico e em concordância com os dados expostos na Figura 12.

### 5.3. Rendimento quântico

Para a estimativa do rendimento quântico da amostra obtida, foi empregado um comprimento de onda de excitação igual à 370 nm, pois, no momento do ensaio, este promovia emissão de fluorescência de maior intensidade. Os valores de absorvância neste comprimento de onda foram de 0,160 u.a. para a amostra e 0,162 u.a. para a referência, obtendo então valores de  $f_x$  ( $f_x = 1 - 10^{-A_x}$ ) de  $f_a = 0,308$  e  $f_r = 0,311$  para amostra e referência, respectivamente.

Os valores respectivos às áreas sob os espectros de emissão,  $F_a$  e  $F_r$ , foram obtidos graficamente utilizando a ferramenta de integração disponível no *software* OriginPro 8.5 (Figura 14). Para obter valores representativos, foi necessário remover manualmente um sinal instrumental presente no espectro de emissão da amostra entre 413 e 433 nm, oriundo do espalhamento Raman.



**Figura 14.** Espectros de emissão da amostra (A) e referência (B), em que a cor cinza representa a área sob a curva. Intervalo de integração: 385 nm a 700 nm.

Para ambas as soluções foi considerado que o índice refração era igual ao da água (= 1,333). O valor de rendimento quântico do sulfato de quinino foi amplamente estudado na literatura, contudo, ainda existem discrepâncias nos valores reportados. De acordo com o Relatório Técnico da IUPAC de referências para determinação de rendimento quântico em solução (2011, Ref. [31]), utilizando condições similares de concentração de quinino, tipo e concentração do solvente, e comprimento de onda de excitação, é obtido valor de QY igual à 0,60. Portanto, inserindo estes valores e os valores obtidos experimentalmente na Eq. 1, obtemos:

$$\Phi_a = \left( \frac{1,322 \times 10^7}{8,127 \times 10^9} \right) \cdot \left( \frac{0,311}{0,308} \right) \cdot \left( \frac{1,333}{1,333} \right)^2 \cdot 0,60$$

$$\Phi_a = 9,85 \times 10^{-4}.$$

O valor encontrado para o rendimento quântico de  $9,85 \times 10^{-4}$ , ou aproximadamente 0,1%, não condiz com o valor esperado para pontos quânticos de MoS<sub>2</sub>, igual à 0,02 ou 2% [15]. Esta diferença de duas ordens de grandeza corrobora à hipótese de que a síntese aplicada produz um material diferente de pontos quânticos de MoS<sub>2</sub>. Além disso, este resultado evidencia que a utilização prática da propriedade fluorescente do produto obtido seria limitada, visto que a própria detecção deste sinal pode ser impossível em equipamentos menos sensíveis.

## 6. CONCLUSÕES

Por meio das caracterizações realizadas por espectroscopia de absorção no UV-Vis, espectros de excitação e emissão de fluorescência e de espectroscopia Raman, é possível concluir que o procedimento de síntese adotado para este trabalho produz um material luminescente, mas que não é MoS<sub>2</sub>. Os dados obtidos por meio de espectroscopia Raman, em que os sinais característicos do MoS<sub>2</sub> estavam ausentes, os espectros de emissão de fluorescência em função do tempo, e o baixo valor de rendimento quântico suportam esta conclusão. Acreditamos, portanto, que o peróxido de hidrogênio na quantidade adicionada não só realizou a esfoliação química e fragmentação das monocamadas de MoS<sub>2</sub>, mas também promoveu um ambiente oxidativo em que os átomos de Mo(IV) foram convertidos em Mo(VI), alterando completamente os modos vibracionais observados, as transições eletrônicas e também a composição química do material final.

Ainda assim, foi possível observar atividade fotoluminescente do produto obtido, em que bandas de excitação e emissão foram facilmente observadas. O deslocamento hipsocrômico dos picos de excitação e emissão em comparação com o que é observado na literatura para pontos quânticos de MoO<sub>x</sub>, uma das espécies química prováveis de terem sido resultado da síntese efetuada, pode ser explicado pela obtenção de espécies moleculares, ainda menores que partículas nanométricas, que, mesmo perdendo sua classificação como nanopartículas, ainda retêm algumas das propriedades físicas características destes materiais, como os efeitos de confinamento quântico e o fenômeno de emissão em função do comprimento de onda de excitação.

O método de síntese aplicado neste trabalho, contudo, apresenta potencial de aplicação. Como perspectiva futura, é possível que o peróxido de hidrogênio possa ser utilizado como um agente facilitador para o método de esfoliação em fase líquida, visto que a presença deste reagente promove a dispersão das folhas no meio e, possivelmente, reduz a energia necessária para quebrar as ligações químicas que compõem as monocamadas do material. Para que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seja utilizado dessa maneira, é provável que seja necessário reduzir a quantidade que é adicionada, junto da adição de um ácido fraco para contrapor uma concentração reduzida do peróxido de hidrogênio.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] B. Adilbekova, Y. Lin, E. Yengel, H. Faber, G. Harrison, Y. Firdaus, A. El-Labban, D.H. Anjum, V. Tung, T.D. Anthopoulos, Liquid phase exfoliation of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> in aqueous ammonia and their application in highly efficient organic solar cells, *J Mater Chem C Mater.* 8 (2020) 5259–5264. <https://doi.org/10.1039/d0tc00659a>.
- [2] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. v. Yazyev, A. Kis, 2D transition metal dichalcogenides, *Nat Rev Mater.* 2 (2017). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>.
- [3] S. Yadav, P. Chaudhary, K.N. Uttam, A. Varma, M. Vashistha, B.C. Yadav, Facile synthesis of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) quantum dots and its application in humidity sensing, *Nanotechnology.* 30 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab1569>.
- [4] H. Zhu, H. Zhang, Y. Xia, Planar Is Better: Monodisperse Three-Layered MoS<sub>2</sub> Quantum Dots as Fluorescent Reporters for 2,4,6-Trinitrotoluene Sensing in Environmental Water and Luggage Cases, *Anal Chem.* 90 (2018) 3942–3949. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04893>.
- [5] T.F. Jaramillo, K.P. Jørgensen, J. Bonde, J.H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, Identification of active edge sites for electrochemical H<sub>2</sub> evolution from MoS<sub>2</sub> nanocatalysts, *Science* (1979). 317 (2007) 100–102. <https://doi.org/10.1126/science.1141483>.
- [6] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors, *Nat Nanotechnol.* 6 (2011) 147–150. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>.
- [7] J. Kabel, S. Sharma, A. Acharya, D. Zhang, Y.K. Yap, Molybdenum Disulfide Quantum Dots: Properties, Synthesis, and Applications, *C (Basel).* 7 (2021) 45. <https://doi.org/10.3390/c7020045>.
- [8] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS<sub>2</sub>, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 83 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245213>.
- [9] N.S. Arul, V.D. Nithya, Molybdenum disulfide quantum dots: Synthesis and applications, *RSC Adv.* 6 (2016) 65670–65682. <https://doi.org/10.1039/c6ra09060e>.
- [10] N. Fuyuno, D. Kozawa, Y. Miyauchi, S. Mouri, R. Kitaura, H. Shinohara, T. Yasuda, N. Komatsu, K. Matsuda, Drastic Change in Photoluminescence Properties of Graphene Quantum Dots by Chromatographic Separation, *Adv Opt Mater.* 2 (2014) 983–989. <https://doi.org/10.1002/adom.201400200>.
- [11] X. Ren, L. Pang, Y. Zhang, X. Ren, H. Fan, S. Liu, One-step hydrothermal synthesis of monolayer MoS<sub>2</sub> quantum dots for highly efficient electrocatalytic

- hydrogen evolution, *J Mater Chem A Mater.* 3 (2015) 10693–10697.  
<https://doi.org/10.1039/c5ta02198g>.
- [12] L. Najafi, B. Taheri, B. Martín-García, S. Bellani, D. di Girolamo, A. Agresti, R. Oropesa-Nuniez, S. Pescetelli, L. Vesce, E. Calabrò, M. Prato, A.E. del Rio Castillo, A. di Carlo, F. Bonaccorso, MoS<sub>2</sub> Quantum Dot/Graphene Hybrids for Advanced Interface Engineering of a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cell with an Efficiency of over 20%, *ACS Nano.* 12 (2018) 10736–10754.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b05514>.
- [13] X. Zhang, F. Lou, C. Li, X. Zhang, N. Jia, T. Yu, J. He, B. Zhang, H. Xia, S. Wang, X. Tao, Flux method growth of bulk MoS<sub>2</sub> single crystals and their application as a saturable absorber, *CrystEngComm.* 17 (2015) 4026–4032.  
<https://doi.org/10.1039/c5ce00484e>.
- [14] B. Li, L. Jiang, X. Li, P. Ran, P. Zuo, A. Wang, L. Qu, Y. Zhao, Z. Cheng, Y. Lu, Preparation of Monolayer MoS<sub>2</sub> Quantum Dots using Temporally Shaped Femtosecond Laser Ablation of Bulk MoS<sub>2</sub> Targets in Water, *Sci Rep.* 7 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10632-3>.
- [15] Y. Wang, Y. Ni, Molybdenum disulfide quantum dots as a photoluminescence sensing platform for 2,4,6-trinitrophenol detection, *Anal Chem.* 86 (2014) 7463–7470. <https://doi.org/10.1021/ac5012014>.
- [16] Z.X. Gan, L.Z. Liu, H.Y. Wu, Y.L. Hao, Y. Shan, X.L. Wu, P.K. Chu, Quantum confinement effects across two-dimensional planes in MoS<sub>2</sub> quantum dots, *Appl Phys Lett.* 106 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4922551>.
- [17] D. Bhattacharya, S. Mukherjee, R.K. Mitra, S.K. Ray, Size-dependent optical properties of MoS<sub>2</sub> nanoparticles and their photo-catalytic applications, *Nanotechnology.* 31 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab61ce>.
- [18] J.-Y. Wu, X.-Y. Zhang, X.-D. Ma, Y.-P. Qiu, T. Zhang, High quantum-yield luminescent MoS<sub>2</sub> quantum dots with variable light emission created via direct ultrasonic exfoliation of MoS<sub>2</sub> nanosheets, *RSC Adv.* 5 (2015) 95178–95182.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA19201C>.
- [19] Y. Guo, J. Li, MoS<sub>2</sub> quantum dots: synthesis, properties and biological applications, *Materials Science and Engineering C.* 109 (2020) 110511.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110511>.
- [20] J. Shen, Y. He, J. Wu, C. Gao, K. Keyshar, X. Zhang, Y. Yang, M. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P.M. Ajayan, Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by Directly Probing and Matching Surface Tension Components, *Nano Lett.* 15 (2015) 5449–5454. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01842>.
- [21] H. Dong, S. Tang, Y. Hao, H. Yu, W. Dai, G. Zhao, Y. Cao, H. Lu, X. Zhang, H. Ju, Fluorescent MoS<sub>2</sub> Quantum Dots: Ultrasonic Preparation, Up-Conversion and Down-Conversion Bioimaging, and Photodynamic Therapy, *ACS Appl Mater Interfaces.* 8 (2016) 3107–3114.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b10459>.

- [22] M.M. Noor, A.P. Wandel, T. Yusaf, The Development of Mild Combustion Open Burner Experimental Setup, International Conference on Mechanical Engineering Research (ICMER2013). 2030 (2013) PID:341.
- [23] L. Najafi, S. Bellani, B. Martín-García, R. Oropesa-Nunez, A.E. Del Rio Castillo, M. Prato, I. Moreels, F. Bonaccorso, Solution-Processed Hybrid Graphene Flake/2H-MoS<sub>2</sub> Quantum Dot Heterostructures for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution, *Chemistry of Materials*. 29 (2017) 5782–5786. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01897>.
- [24] B. Radisavljevic, M.B. Whitwick, A. Kis, Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS<sub>2</sub>, *ACS Nano*. 5 (2011) 9934–9938. <https://doi.org/10.1021/nn203715c>.
- [25] D. Vikraman, K. Akbar, S. Hussain, G. Yoo, J.Y. Jang, S.H. Chun, J. Jung, H.J. Park, Direct synthesis of thickness-tunable MoS<sub>2</sub> quantum dot thin layers: Optical, structural and electrical properties and their application to hydrogen evolution, *Nano Energy*. 35 (2017) 101–114. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.03.031>.
- [26] R.K. Ulaganathan, K. Yadav, R. Sankar, F.C. Chou, Y.T. Chen, Hybrid InSe Nanosheets and MoS<sub>2</sub> Quantum Dots for High-Performance Broadband Photodetectors and Photovoltaic Cells, *Adv Mater Interfaces*. 6 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/admi.201801336>.
- [27] S. Xu, D. Li, 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*. 25 (2015) 1127–1136. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403863>.
- [28] M. Shi, L. Dong, S. Zheng, P. Hou, L. Cai, M. Zhao, X. Zhang, Q. Wang, J. Li, K. Xu, “Bottom-up” preparation of MoS<sub>2</sub> quantum dots for tumor imaging and their in vivo behavior study, *Biochem Biophys Res Commun*. 516 (2019) 1090–1096. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2019.06.162>.
- [29] X. Wang, Q. Wu, K. Jiang, C. Wang, C. Zhang, One-step synthesis of water-soluble and highly fluorescent MoS<sub>2</sub> quantum dots for detection of hydrogen peroxide and glucose, *Sens Actuators B Chem*. 252 (2017) 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.177>.
- [30] Q. Wu, X. Wang, Y. Jiang, W. Sun, C. Wang, M. Yang, C. Zhang, MoS<sub>2</sub>-QD-Based Dual-Model Photoluminescence Sensing Platform for Effective Determination of Al<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> Simultaneously in Various Environment, *ChemistrySelect*. 3 (2018) 2326–2331. <https://doi.org/10.1002/slct.201702193>.
- [31] A.M. Brouwer, Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry*. 83 (2011) 2213–2228. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-31>.
- [32] S.D. Kurbah, I. Syiemlieh, R.A. Lal, Colorimetric detection of hydrogen peroxide by dioxido-vanadium(V) complex containing hydrazone ligand:



- Synthesis and crystal structure, *R Soc Open Sci.* 5 (2018).  
<https://doi.org/10.1098/rsos.171471>.
- [33] P. Roy, M. Nandi, M. Manassero, M. Ricc , M. Mazzani, A. Bhaumik, P. Banerjee, Four  $\mu_4$ -oxo-bridged copper(ii) complexes: Magnetic properties and catalytic applications in liquid phase partial oxidation reactions, *Dalton Transactions.* (2009) 9543–9554. <https://doi.org/10.1039/b913556a>.
- [34] A.G. Kalampounias, G. Tsilomelekis, R.W. Berg, S. Boghosian, Molybdenum(VI) oxosulfato complexes in MoO 3-K 2S 2O 7-K 2SO 4 molten mixtures: Stoichiometry, vibrational properties, and molecular structures, *Journal of Physical Chemistry A.* 116 (2012) 8861–8872.  
<https://doi.org/10.1021/jp306701k>.
- [35] J.J. Boruah, S.P. Das, Solventless, selective and catalytic oxidation of primary, secondary and benzylic alcohols by a Merrifield resin supported molybdenum(vi) complex with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidant, *RSC Adv.* 8 (2018) 34491–34504. <https://doi.org/10.1039/c8ra05969a>.
- [36] M. Dieterle, G. Mestl, Raman spectroscopy of molybdenum oxides: Part II. Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> and MoO<sub>2</sub>, *Physical Chemistry Chemical Physics.* 4 (2002) 822–826.  
<https://doi.org/10.1039/b107046k>.
- [37] L.J. Willis, T.M. Loehr, K.F. Miller, A.E. Bruce, E.I. Stiefel, Raman and infrared spectroscopic studies of dioxomolybdenum(VI) complexes with cysteamine chelates, *Inorg Chem.* 25 (1986) 4289–4293.  
<https://doi.org/10.1021/ic00243a045>.
- [38] S.J. Xiao, X.J. Zhao, J. Zuo, H.Q. Huang, L. Zhang, Highly photoluminescent MoO<sub>x</sub> quantum dots: Facile synthesis and application in off-on Pi sensing in lake water samples, *Anal Chim Acta.* 906 (2016) 148–155.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.022>.
- [39] L.J. Cs nyi, I. Horv th, Z.M. Galb cs, Peroxide derivatives of molybdenum(VI) in neutral and alkaline media, *Transition Metal Chemistry.* 14 (1989) 90–94.  
<https://doi.org/10.1007/BF01040598>.
- [40] L. Yuan, Y. Niu, R. Li, L. Zheng, Y. Wang, M. Liu, G. Xu, L. Huang, Y. Xu, Molybdenum oxide quantum dots prepared via a one-step stirring strategy and their application as fluorescent probes for pyrophosphate sensing and efficient antibacterial materials, *J Mater Chem B.* 6 (2018) 3240–3245.  
<https://doi.org/10.1039/c8tb00475g>.
- [41] L. Lan, D. Chen, Y. Yao, X. Peng, J. Wu, Y. Li, J. Ping, Y. Ying, Phase-Dependent Fluorescence Quenching Efficiency of MoS<sub>2</sub> Nanosheets and Their Applications in Multiplex Target Biosensing, *ACS Appl Mater Interfaces.* 10 (2018) 42009–42017. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15677>.