

Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



“Estudio teórico-experimental del efecto del solvente en la síntesis de hemateno mediante exfoliación en fase líquida.”

Tesis para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de
Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Jesus Eduardo Nava Ramos

Dirigida por:

Director de tesis: Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza

Codirector de tesis: Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez

Ensenada, Baja California. Octubre de 2024



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



**“Estudio teórico-experimental del efecto del solvente
en la síntesis de hemateno mediante exfoliación en fase líquida.”**

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Ingeniero en Nanotecnología

PRESENTA

**Nava Ramos Jesus Eduardo
361357**

A quien el Comité de Tesis autoriza el trabajo terminal, después de haber efectuado una revisión minuciosa del mismo y de acuerdo con el Art. 19 del R.G.E.P.E.P, las y los señores profesores emiten los siguientes votos aprobatorios mediante rubrica:

Felipe Francisco
Castellón Barraza
DIRECTOR

Hugo Alejandro
Borbón Nuñez
CODIRECTOR

Jonathan
Guerrero Sánchez
SINODAL

Ruben Cesár
Villareal Sánchez
SINODAL

Guillermo
Amaya Parra
SINODAL



“Por la Realización Plena del Ser”

Resumen de la tesis que presenta Jesus Eduardo Nava Ramos como requisito parcial para la obtención del título de Ingeniero en Nanotecnología.

Estudio teórico-experimental del efecto del solvente en la síntesis de hemateno mediante exfoliación en fase líquida.

Resumen aprobado por:



Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza
Director de Tesis



Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez
Codirector de Tesis

La investigación de nanomateriales bidimensionales ha cobrado gran relevancia en las últimas décadas, con un gran potencial en diversas áreas, desde la electrónica hasta la medicina y el almacenamiento de energía. Dentro de estos nanomateriales, el hemateno, un semiconductor 2D derivado de la hematita, ha despertado un gran interés debido a sus propiedades y sus posibles aplicaciones en electrónica, energía, catálisis y fotocatalisis. La exfoliación en fase líquida se presenta como una estrategia prometedora para la producción de hemateno, donde la elección del solvente desempeña un papel crucial en el proceso, ya que puede tener un impacto significativo en la eficiencia. En el presente proyecto, se plantea un estudio teórico-experimental del efecto del solvente en la síntesis de hemateno mediante un proceso de exfoliación en fase líquida. Utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad, se llevó a cabo un estudio teórico para evaluar la interacción entre el solvente y la hematita durante el proceso de exfoliación. De forma paralela, se realizó la exfoliación de hemateno a partir de hematita utilizando diferentes solventes polares, tales como: agua, dimetilformamida, etanol y butanol, haciendo un estudio de los tiempos óptimos de exfoliación. Se realizó una caracterización de las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas por medio de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, microscopía de fuerza atómica, espectroscopia Raman y espectroscopia ultravioleta-visible.

Palabras clave: Nanomateriales 2D, Hemateno, Exfoliación en fase líquida, Teoría funcional de la densidad.

Abstract of the thesis presented by Jesus Eduardo Nava Ramos as a partial requirement to obtain the degree of Engineer in Nanotechnology.

Theoretical-Experimental Study of the Solvent Effect on Hematene Synthesis via Liquid-Phase Exfoliation.

Abstract approved by:



Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza
Thesis advisor



Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez
Co-advisor

Research on two-dimensional nanomaterials has gained significant relevance in recent decades. Among these nanomaterials, hematene, a 2D semiconductor derived from hematite, has garnered considerable interest due to its unique properties and potential applications in fields such as energy, catalysis, and photocatalysis. Liquid-phase exfoliation is a promising technique for the production of hematene, where the choice of solvent plays a crucial role, as it can significantly influence the efficiency of the process. In this project, a theoretical-experimental study was conducted to evaluate the effect of solvent on hematene synthesis via liquid-phase exfoliation. Experimentally, the exfoliation was performed using polar solvents: water, butanol, ethanol, and DMF. Using Density Functional Theory (DFT), the morphological, structural, and optical properties were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy, and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The results showed that hematite exfoliation was successfully achieved with all the solvents used, with ethanol and butanol providing the best results. These solvents produced thinner films, with thicknesses of 4 and 8 nm, respectively, and higher yields, particularly in the case of butanol. Additionally, computational simulations indicated that the presence of ethanol during exfoliation facilitates the separation of hematene layers providing some stability to the material.

Keywords: 2D nanomaterials, Hematene, Liquid phase exfoliation, Density functional theory.

Dedicatoria

Dedico el presente trabajo de tesis a mi familia: mis padres, Olga Beatriz Ramos Godínez y Agustín Nava Martínez, y mi hermano, Carlos Agustín Nava Ramos, quienes siempre me han apoyado durante el transcurso de mi formación académica y en todo lo que he querido realizar.

Agradecimientos

Agradezco a mis directores de tesis, Dr. Felipe Castellón Barraza y Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez, por brindarme todas las facilidades para desarrollar este trabajo, así como su tiempo, conocimiento y apoyo a lo largo de todo el proceso.

A mis sinodales, Dr. Jonathan Guerrero Sánchez, Dr. Guillermo Amaya Parra y Dr. Rubén César Villarreal Sánchez, por dar seguimiento al proyecto y proporcionar valiosas retroalimentaciones.

Al Dr. Raúl Avilés Monreal, por su orientación y apoyo, en este trabajo y durante el tiempo que estuve trabajando en los laboratorios del CNYN.

Al Dr. Carlos Corona García por haberme guiado y enseñado la parte computacional del trabajo.

Un agradecimiento a Francisco Ruiz Medina por su apoyo con el TEM, al Dr. Roberto Carlos Carrillo Torres por su ayuda con el SEM, a la Dra. Yasmin Esqueda por el estudio de espectroscopia Raman y al Dr. Eduardo Murillo por su apoyo en AFM.

A mis compañeros de clase que formaron parte de mi grupo, por las experiencias y momentos compartidos durante la carrera universitaria. Así como mi compañero de laboratorio Alan Torres.

Agradezco a los proyectos DGAPA PAPIIT IN111622, DGAPA-UNAM IA100624, IG101124 y IG101623 por el apoyo financiero para este trabajo.

Los cálculos fueron realizados en el Centro de Supercómputo DGCTIC-UNAM, Proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-150, LANCAD-UNAM-DGTIC-368, LANCAD-UNAM-DGTIC-422 y LANCAD-UNAM-DGTIC-084, así como con los recursos informáticos, la experiencia técnica y el apoyo proporcionado por el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México, miembro del CONAHCYT y de la red de laboratorios nacionales THUBAT KAAL IPICYT. Al M.C. Aldo Rodríguez Guerrero por su apoyo técnico.

Índice

Capítulo 1. Introducción	5
Capítulo 2. Marco teórico	7
2.1 Nanomateriales	7
2.2 Nanomateriales 2D	8
2.3 Hematita	10
2.4 Hemateno	11
2.5 Exfoliación en fase líquida	12
2.6 Técnicas de caracterización	13
2.6.1 Espectroscopía Raman	13
2.6.2 Microscopía electrónica de barrido	15
2.6.3 Microscopía electrónica de transmisión	16
2.6.4 Microscopía de fuerza atómica	17
2.6.5 Espectroscopía de energía dispersiva	19
2.6.6 Espectroscopia ultravioleta-visible	20
2.7 Teoría del Funcional de la Densidad	21
2.7.1 Ecuación de Schrödinger	22
2.7.2 Aproximación de Born-Oppenheimer	23
2.7.3 Teoremas de Hohenmberg-Kohn	24
2.7.4 Ecuaciones de Kohn-Sham	25
2.7.5 Pseudopotenciales	27
2.7.6 Modelo de Hubbard	28
Capítulo 3. Hipótesis y objetivos	30
3.1 Hipótesis	30
3.2 Objetivos	30
3.2.1 Objetivo general	30

3.2.2 Objetivos específicos	30
Capítulo 4. Metodología	31
4.1 Materiales	31
4.2 Exfoliación de hemateno	31
4.3 Caracterizaciones	31
4.3.1 Espectroscopia Raman	31
4.3.2 Microscopía de fuerza atómica	31
4.3.3 Microscopía electrónica de barrido	32
4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión	32
4.3.5 Espectroscopia UV-Vis	32
4.4 Métodos Computacionales	32
Capítulo 5. Resultados y discusiones	34
5.1 Espectroscopia Raman	34
5.2 Microscopía de fuerza atómica	35
5.3 Microscopía electrónica de barrido	38
5.4 Microscopía electrónica de transmisión	42
5.5 Espectroscopia UV-Vis	43
5.6 Métodos Computacionales	47
5.6.1 Potenciales electrostáticos	47
5.6.2 Simulación de exfoliación	49
Capítulo 6. Conclusiones	55
Referencias	57
Anexos	67

Lista de figuras

Figura 1. Clasificación de nanomateriales basada en su dimensionalidad.	7
Figura 2. Forma de materiales graffíticos: fullereno 0D, nanotubos 1D, grafeno 2D.	8
Figura 3. Ejemplos de nanomateriales 2D.	9
Figura 4. Estructura cristalina de la hematita.	10
Figura 5. Proceso de exfoliación de la Hematita.	11
Figura 6. Estructura de hemateno exfoliado en una dirección [001].	12
Figura 7. Esquema del papel del solvente en la exfoliación líquida.	13
Figura 8. Diagrama de espectrofotómetro Raman.	14
Figura 9. Diagrama de componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido.	16
Figura 10. Esquema de las partes de un microscopio electrónico de transmisión.	17
Figura 11. Diagrama del funcionamiento de AFM	18
Figura 12. Diagrama del funcionamiento de EDS	20
Figura 13. Diagrama del funcionamiento de un espectrofotómetro.	21
Figura 14. Diagrama de flujo del método DFT autoconsistente	27
Figura 15. Espectro Raman de hematita y hemateno.	34
Figura 16. Magnificación de espectro Raman de hematita y hemateno.	35
Figura 17. Imágenes de AFM de las nano hojas de hemateno exfoliado en etanol y su perfil de altura.	36
Figura 18. Imágenes de AFM de las nano hojas de hemateno exfoliado en butanol y su perfil de altura.	36
Figura 19. Imágenes de AFM de las nano hojas de hemateno exfoliado en DMF y su perfil de altura.	36
Figura 20. Imágenes de AFM de las nano hojas de hemateno exfoliado en agua y su perfil de altura.	37
Figura 21. Imágenes de AFM de las nano hojas de hemateno exfoliado en etanol y perfil de altura de varias hojas.	37
Figura 22. Imágenes de SEM de hematita en bulto.	38
Figura 23. Imágenes de SEM de hemateno exfoliado cuatro horas en a) agua, b) butanol, c) etanol y d) DMF.	39
Figura 24. a) Mapeo elemental y b) espectro EDS de hemateno exfoliado durante 4 horas con etanol.	40
Figura 25. Espectro de EDS para hemateno exfoliado 4 h con agua.	42
Figura 26. Imágenes de TEM de hemateno exfoliado durante cuatro horas.	42
Figura 27. Espectros de absorción de hemateno en a) agua, b) butanol, c) etanol, d) DMF con 1, 2, 3 y 4 horas de exfoliación	43

Figura 28. Curva de calibración para hemateno.	44
Figura 29 Diagrama de Tauc para transiciones directas de hemateno exiliado durante 4 h en a) agua, b) butanol, c) etanol y d) DMF.	45
Figura 30. Diagrama de Tauc para transiciones indirectas de hemateno exiliado durante 4 h en a) agua, b) butanol, c) etanol y d) DMF.	46
Figura 31. Mapa de potenciales electrostáticos de hemateno.	48
Figura 32. Mapa de potenciales electrostáticos del a) agua, b) butanol, c) etanol y d) DMF.	49
Figura 33. Energía en función de la distancia de separación (d-d0) en el proceso de exfoliación.	50
Figura 34. Energía en función de la distancia de separación (d - d0) en el proceso de exfoliación.	51
Figura 35. Estado inicial y final de la simulación de la exfoliación de hemateno con etanol.	52
Figura 36. Vista lateral de la exfoliación de hemateno sin moléculas y con la presencia de una molécula de etanol, mostrando las distancias de los enlaces principales.	53
Figura 37. Vista lateral de la exfoliación de hemateno sin moléculas y con la presencia de una molécula de etanol, mostrando las alturas	54
Figura 38. Mapeo elemental EDS de hemateno exfoliado 4 horas con butanol.	67
Figura 39. Mapeo elemental EDS de hemateno exfoliado 4 horas con DMF.	67
Figura 40. Mapeo elemental EDS de hemateno exfoliado 4 horas con agua.	68
Figura 41. Espectro EDS para hemateno exfoliado 4 h con butanol.	69
Figura 42. Espectro EDS para hemateno exfoliado 4 h con DMF.	69

Lista de tablas

Tabla 1. Porcentajes atómicos y de masa de las muestras de hemateno exfoliado durante 4 horas.	42
Tabla 2. Concentración, rendimiento, y los valores de la banda de energía prohibida para las muestras de hemateno exfoliadas durante 4 horas.	49

Capítulo 1. Introducción

En la búsqueda constante de nuevos materiales con mejores propiedades y aplicaciones innovadoras, la investigación de nanomateriales bidimensionales (2D) ha cobrado gran relevancia en las últimas décadas, mostrando un gran potencial en diversas áreas, desde la electrónica hasta la medicina y el almacenamiento y generación de energía [1, 2]. Por las restricciones de tamaño en una dimensión, los materiales 2D presentan diferencias significativas en comparación con los materiales en bulto, manifestándose en diversas propiedades ópticas, electrónicas, mecánicas y químicas [3].

Los nanomateriales 2D se pueden obtener mediante diferentes métodos, entre los que destacan la exfoliación mecánica, la exfoliación en fase líquida y el depósito de vapor químico. Estos métodos proporcionan un amplio espectro de posibilidades para obtener nanomateriales 2D, aunque cada uno presenta ventajas y desventajas en cuanto a rendimiento, complejidad y costos [4].

Entre los materiales 2D que han generado gran interés en los últimos años se encuentra el hemateno, un semiconductor 2D derivado de la hematita (Fe_2O_3), el cual presenta propiedades interesantes y aplicaciones en electrónica, energía, catálisis y fotocatalisis [5].

La exfoliación en fase líquida se presenta como una estrategia prometedora para la producción de hemateno [6]. Este proceso implica la dispersión de la hematita en un solvente adecuado, seguido de la aplicación de energía para exfoliar las capas individuales y obtener el hemateno en forma de láminas delgadas. Sin embargo, la elección del medio utilizado como solvente juega un papel crucial, ya que puede influir significativamente en la eficiencia de la obtención de hemateno [7].

Actualmente, el solvente más utilizado para llevar a cabo el proceso de exfoliación en fase líquida es dimetilformamida (DMF), el cual es un solvente orgánico costoso y tóxico. En años recientes se ha restringido el uso de DMF en la Unión Europea, prohibiendo el uso de DMF en productos de consumo, y se están introduciendo

límites de exposición más estrictos para entornos profesionales [8]. A partir de diciembre de 2023, el DMF no se puede fabricar, usar ni comercializar, a menos que la exposición esté limitada a 2 ppm para la exposición por inhalación y 1.1 mg/kg/día para la exposición dérmica [9].

Por lo tanto, existe una necesidad de explorar alternativas más seguras y económicas. Mediante este estudio, se pueden investigar solventes sustitutos que ofrezcan un rendimiento comparable o superior, contribuyendo a la reducción de costos, a cuestiones de salud y ambientales; abriendo nuevas oportunidades para la aplicación del hemateno en diversas tecnologías.

En este trabajo, se realizó un estudio teórico-experimental del efecto del solvente en la síntesis de hemateno mediante un proceso de exfoliación en fase líquida. Se realizaron estudios de modelado utilizando la teoría del funcional de la densidad para investigar las interacciones entre el solvente y las capas de hematita durante el proceso de exfoliación. Simultáneamente, se llevaron a cabo experimentos de síntesis utilizando diferentes solventes polares para evaluar la eficiencia de cada uno de ellos, y se realizó una caracterización de las propiedades del hemateno exfoliado utilizando diversas técnicas espectroscópicas y morfológicas.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1 Nanomateriales

Los nanomateriales son materiales con al menos una dimensión en la escala nanométrica, es decir, inferior a los 100 nm. En esta escala, se presentan cambios importantes en las propiedades fisicoquímicas y en la reactividad del material relacionados principalmente con un aumento del área superficial y efectos cuánticos [10].

Los nanomateriales pueden ser clasificados de acuerdo con las dimensiones que posean en la nanoescala: si todas las dimensiones están dentro del rango de unos pocos nanómetros, entonces se denominan materiales 0D; cuando dos dimensiones tienen un tamaño limitado, se clasifican como materiales 1D; si cuentan con una dimensión, adoptan una forma en capas y se consideran materiales 2D [10]; también están los 3D que no se limitan a la nanoescala en ninguna dimensión sino que están conformados por algunos de los anteriores: dispersiones de nanopartículas, conjuntos de nanocables y nanotubos, etc. (Fig. 2) . [11].

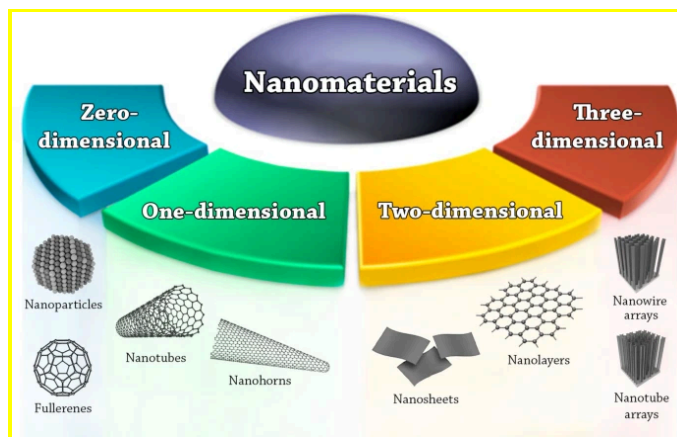


Figura 1. Clasificación de nanomateriales basada en su dimensionalidad. [11].

La dimensionalidad es un factor importante en las propiedades de los materiales. Un ejemplo claro de esto se observa con los materiales de carbono grafiticos: el fullereno (0D), los nanotubos (1D), el grafeno (2D) y el grafito (Fig. 2), los cuales

presentan propiedades muy diferentes [3].

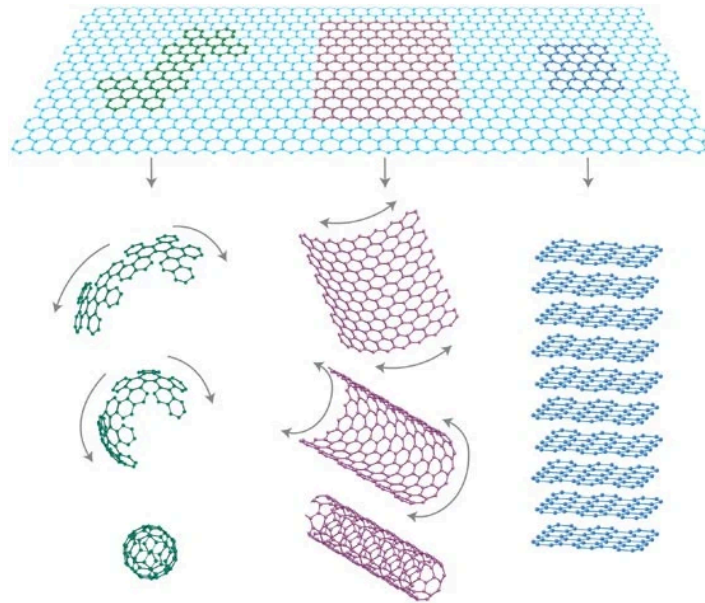


Figura 2. Forma de materiales gráfficos: fullereno 0D, nanotubos 1D, grafeno 2D [12].

2.2 Nanomateriales 2D

Los nanomateriales bidimensionales (2D) se definen como materiales compuestos por una o varias monocapas de átomos dispuestos en capas, con dimensiones laterales que pueden llegar hasta algunas pocas micras [3,13]. Generalmente, los materiales exhiben una estructura en la que la unión entre átomos dentro de la misma capa es fuerte, mientras que la unión entre capas adyacentes es débil [14].

Los nanomateriales 2D se pueden clasificar en materiales del tipo de van der Waals y no van der Waals, distinguidos por el tipo de fuerzas que mantienen unidas sus capas. En los nanomateriales 2D de van der Waals, las capas están unidas por interacciones de van der Waals. Por otro lado, en los nanomateriales 2D no van der Waals, las capas atómicas se mantienen unidas mediante enlaces más fuertes, como los metálicos, covalentes o iónicos [15].

Los nanomateriales 2D han generado un gran interés por sus propiedades únicas debido a efectos cuánticos, que están relacionados con su espesor nanométrico.

Se producen algunos cambios notables en las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales en capas, debido al confinamiento de los electrones y a la proximidad de las capas que forman las interfaces [16]

Desde el descubrimiento del grafeno en 2004 [17], se ha explorado una amplia gama de otros materiales 2D, lo que ha dado lugar a investigaciones exhaustivas sobre sus propiedades físicas, químicas y eléctricas. El grafeno prístino presenta propiedades físicas de material semimetálico, sin embargo, se han obtenido materiales 2D con una diversidad de comportamientos eléctricos, incluyendo aislantes, como el nitruro de boro hexagonal (h-BN); semiconductores, como el disulfuro de molibdeno (MoS_2); metálicos, como el diseleniuro de tungsteno (WSe_2) (Fig. 4); y superconductores, como el diseleniuro de niobio (NbSe_2) [18].

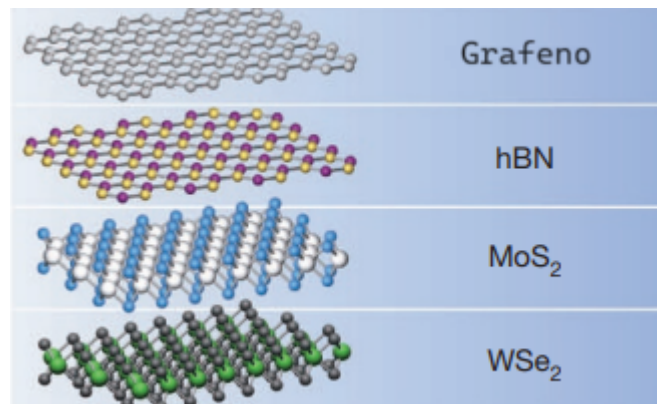


Figura 3. Ejemplos de nanomateriales 2D [18].

Recientemente, la comunidad científica ha aumentado su interés por investigar a los nanomateriales 2D, llevando a cabo experimentos de síntesis y caracterización; estudios teóricos de estructura electrónica, el efecto Hall cuántico, la transferencia de electrones, entre otros. Así como posibles aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, espintrónica, óptica no lineal, materiales ultraligeros, y materiales anticorrosivos [14,16].

Las investigaciones de nanomateriales 2D se han concentrado principalmente en sistemas que poseen contrapartes en bulto, caracterizados por capas unidas

mediante fuerzas de van der Waals. Sin embargo, en 2018, la investigación en el campo de los materiales 2D tomó un nuevo rumbo con la síntesis experimental de compuestos con capas que no se unen por fuerzas de van der Waals. Los primeros ejemplos de estos nuevos materiales 2D no van der Waals fueron el hemateno y el ilmeneno [19].

2.3 Hematita

Los óxidos de hierro son una familia de compuestos formados por oxígeno (O) y hierro (Fe). Debido a que el Fe es un metal de transición, los óxidos de hierro presentan diferentes estructuras estequiométricas y cristalinas, incluidas wustita (FeO), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y magnetita (Fe_3O_4). De todos los óxidos de hierro, la hematita es la fase más estable en condiciones ambientales. La hematita presenta una estructura romboédrica, es un sistema cristalino formado por átomos de hierro rodeados por seis átomos de oxígeno, con grupo espacial $R\bar{3}c$ (Fig. 2) [20,21]

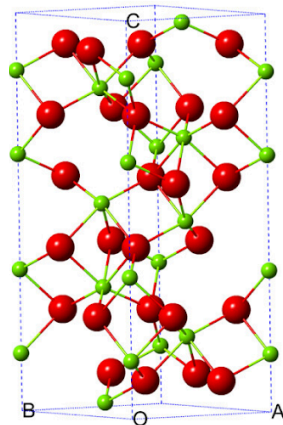


Figura 4. Estructura cristalina de la hematita [22].

La hematita es un material semiconductor con una banda de energía prohibida entre 1.9 y 2.3 eV. Absorbe luz visible, no es tóxico, tiene buena estabilidad y es altamente disponible. [21,22]. Por sus características, se ha investigado su uso en diversas áreas, que incluyen baterías, sensores, aplicaciones biomédicas,

fotocatálisis, tratamiento de agua y generación de hidrógeno [20-22]. Sin embargo, la hematita presenta algunas limitaciones como una mala conductividad, rápida recombinación de fotoelectrones, lenta reacción de oxidación del agua y una capacidad de absorción de luz limitada. [23].

La hematita pertenece a un grupo de materiales que no son van der Waals, que podrían transformarse en estructuras 2D a través de métodos sencillos y de esa manera posiblemente exhibir propiedades únicas que generan nuevas expectativas en múltiples aplicaciones [24].

2.4 Hemateno

La estructura 2D de la hematita es conocida como hemateno que fue reportado por primera vez en 2018. Este material se forma al transformar la hematita en monocapas (Fig. 5), proceso que se ha conseguido mediante exfoliación en fase líquida utilizando N,N-dimetilformamida como solvente principalmente [5,6,25].

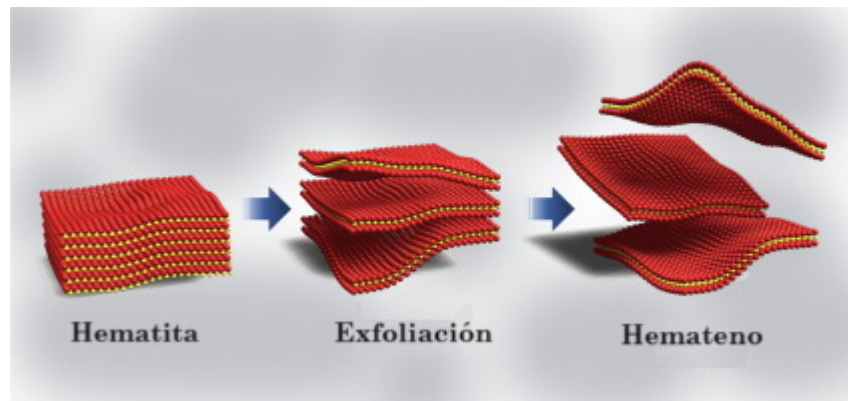


Figura 5. Proceso de exfoliación de la Hematita [25].

Experimentalmente, el hemateno ha sido caracterizado como un nanomaterial 2D a través de diversas técnicas de medición, incluyendo espectroscopia Raman, difracción de rayos X, absorción óptica, microscopía electrónica de transmisión y microscopía de fuerza atómica [5,6].

Los resultados reportados en la literatura indican cambios significativos en los espectros Raman del hemateno en comparación con los de la hematita, destacándose variaciones en la intensidad de algunos modos vibracionales [6].

Además, se observa una notable diferencia en la absorción óptica entre ambos materiales: los espectros de absorbancia del hemateno muestran dos picos característicos, uno cerca de los 400 nm y otro aproximadamente a los 500 nm. Por otro lado, la hematita presenta una banda ancha de absorción [26].

El hemateno también ha sido estudiado teóricamente, realizándose investigaciones sobre su estabilidad bajo diversas propuestas de posibles estructuras. Se ha encontrado que la más estable consiste en una disposición donde los átomos de hierro terminan en la superficie, exfoliado en la dirección cristalográfica [001] [27].

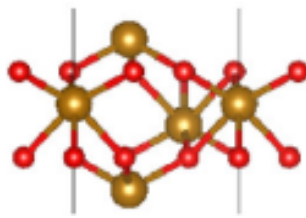


Figura 6. Estructura de hemateno exfoliado en una dirección [001] [27].

El hemateno ha atraído cada vez más la atención en un amplio espectro de aplicaciones potenciales, que incluyen la fotocatalisis, los dispositivos espintrónicos, medios de almacenamiento magnéticos y óptica no lineal. Debido a sus propiedades magnéticas, electrónicas y catalíticas superiores al material en bulto [25-27].

2.5 Exfoliación en fase líquida

El proceso de exfoliación de materiales juega un papel fundamental en la obtención de nanomateriales bidimensionales (2D) a partir de materiales en bulto. Este proceso consiste en la separación de los materiales en monocapas o pocas capas mediante la ruptura de los enlaces entre estas capas [4]. La exfoliación puede lograrse mediante varios métodos, incluida la exfoliación mecánica, en fase líquida, química y asistida por electroquímica [7,28].

La exfoliación en fase líquida es una técnica versátil y efectiva para la producción de materiales 2D, ganando popularidad debido a su capacidad para producir láminas

nanométricas a una escala relativamente grande y con un proceso más sencillo en comparación con otros métodos de exfoliación. Este proceso implica dispersar un material en bulto dentro de un líquido adecuado y luego aplicar energía, a menudo en forma de ultrasonido o agitación mecánica, para exfoliar las capas individuales del material [7,28].

El papel del solvente en la exfoliación en fase líquida de materiales bidimensionales (2D) es fundamental, afectando tanto la eficiencia del proceso de exfoliación como la calidad de los nanomateriales resultantes (Fig. 7) [7].



Figura 7. Esquema del papel del solvente en la exfoliación líquida [7].

La selección adecuada del solvente es crucial para optimizar la dispersión de los materiales en bulto, facilitar la exfoliación de las capas individuales y estabilizar las láminas nanométricas dispersas en la solución [7,29]. Una vez exfoliadas, las láminas tienden a reagruparse, por lo que el solvente juega un papel crítico en estabilizar estas láminas en suspensión, a menudo mediante la repulsión estérica o electrostática, impidiendo así su reagrupación [30].

La tensión superficial y polaridad del solvente son factores determinantes, ya que influyen en la capacidad del solvente para interactuar con el material y promover su dispersión en láminas individuales o pocas capas. Además, en mantenerlas estables y dispersas, evitando su precipitación o aglomeración [30,31].

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica utilizada para estudiar las vibraciones moleculares y la estructura cristalina de los materiales. Se basa en la

dispersión inelástica de la luz (dispersión Raman), un fenómeno que ocurre cuando un haz de luz interactúa con las moléculas de una muestra y provoca un cambio en la energía de los fotones que componen la luz dispersada. Este cambio energético es específico de las vibraciones moleculares de la muestra, proporcionando información que puede ser utilizada para identificar y caracterizar el material [32].

La luz de un láser monocromático es dirigida hacia la muestra mediante un arreglo óptico, que puede incluir lentes y espejos. Una vez que la luz incide en la muestra, la mayoría de los fotones son dispersados elásticamente (dispersión Rayleigh), es decir, sin cambio en la energía. Sin embargo, una pequeña fracción de los fotones interactúan con las vibraciones moleculares de la muestra, lo que provoca un cambio en la energía de estos fotones [33].

Esta luz dispersada es recolectada y dirigida hacia un espectrómetro. El espectrómetro dispersa la luz Raman en sus componentes de longitud de onda y la dirige hacia un detector que registra el espectro Raman (fig. 8)[34].

La espectroscopía Raman es una técnica versátil y se utiliza en una amplia gama de aplicaciones, desde la identificación de sustancias químicas hasta el estudio de materiales avanzados [34]. En particular, ha encontrado un uso significativo en el estudio de materiales bidimensionales (2D), al proporcionar información sobre la estructura y efectos de confinamiento cuántico [33].

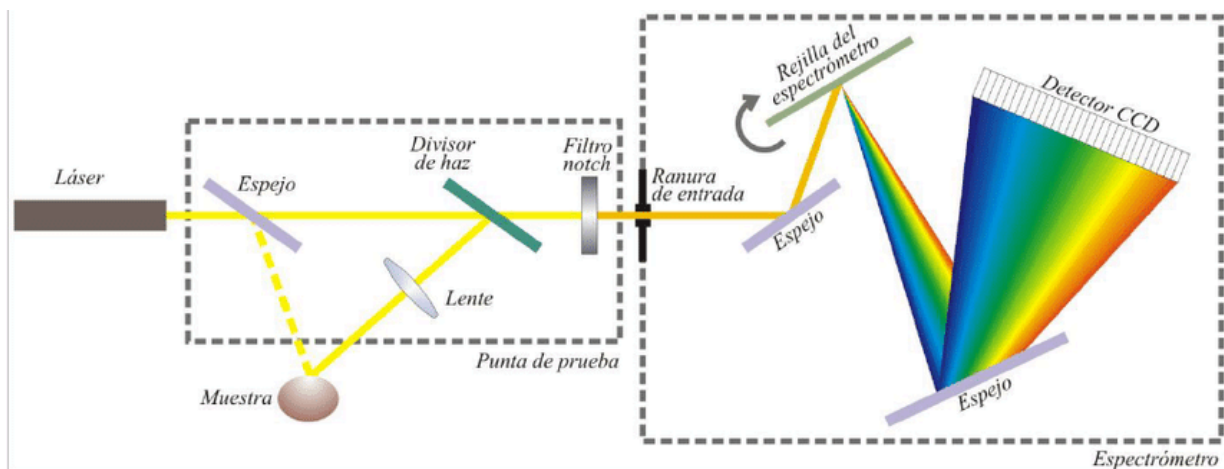


Figura 8. Diagrama espectroscopia Raman [34].

2.6.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de microscopía que permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. A diferencia de los microscopios ópticos, que emplean luz visible, el SEM utiliza electrones para generar imágenes detalladas, lo que le permite alcanzar resoluciones mucho mayores, en el rango de nanómetros [35].

El SEM consta de varias partes principales para generar las imágenes de alta resolución (fig.9). La fuente de electrones, o cañón de electrones, emite los electrones de alta energía que escanean la muestra. La columna de electrones, que contiene varias lentes electromagnéticas, concentra y guía el haz de electrones hacia la muestra. La lente de condensación agrupa el haz, mientras que la lente objetivo lo enfoca en un punto diminuto sobre la superficie [36].

El sistema de barrido del SEM desplaza el haz de electrones de manera precisa sobre la superficie de la muestra, siguiendo un patrón de matrices de celdas (o píxeles) organizadas en filas y columnas (o una cuadrícula) en la que cada celda contiene un valor que representa información. Este proceso permite que cada área de la muestra interactúe con el haz, provocando la emisión de señales que son captadas por los detectores. Entre las señales que se pueden detectar se encuentran electrones secundarios, retrodispersados y electrones Auger, así como fotones en longitudes de onda de rayos X, así como ultravioleta y visible. [37].

Finalmente, las señales captadas por los detectores, principalmente las de electrones, se procesan para formar una imagen. La intensidad de estas señales se traduce en diferentes niveles de gris, creando una imagen de contraste donde las zonas más brillantes corresponden a áreas de la muestra que emiten mayor cantidad de electrones [36].

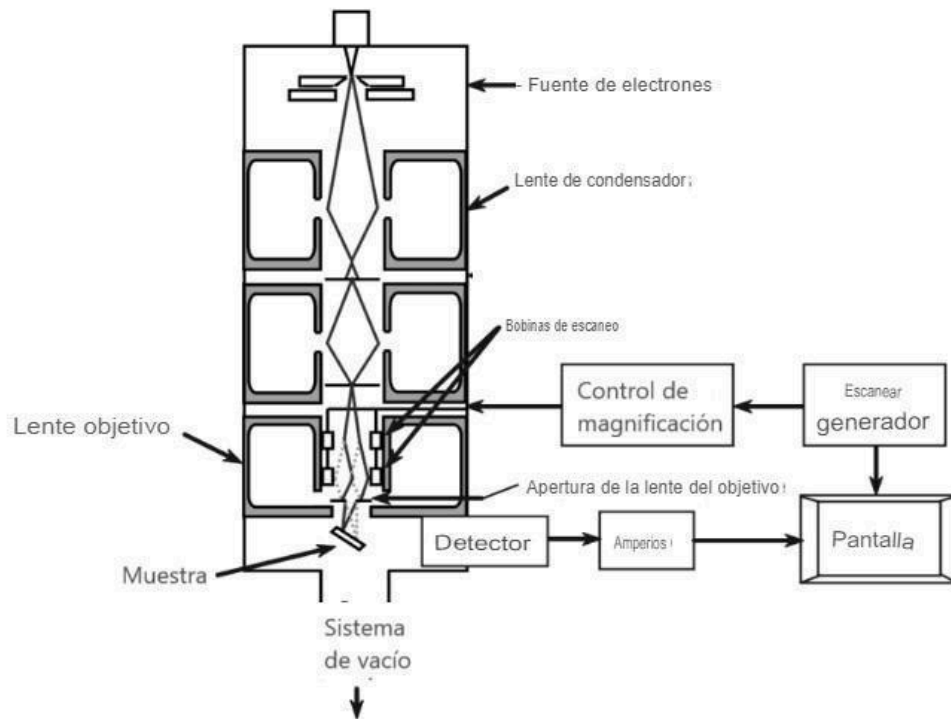


Figura 9. Diagrama de componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido [36].

2.6.3 Microscopía electrónica de transmisión

La Microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica avanzada de microscopía que permite visualizar objetos a nivel atómico mediante el uso de un haz de electrones. El TEM es capaz de penetrar muestras extremadamente delgadas, lo que le permite alcanzar resoluciones muy altas y revelar detalles estructurales con gran precisión [38].

El principio de funcionamiento del TEM se basa en la interacción de electrones de alta energía con la materia. Estos electrones son generados por una fuente, donde un filamento caliente, generalmente de tungsteno, o un cañón de emisión de campo aceleran los electrones a velocidades muy altas. El haz de electrones se dirige hacia la muestra, que debe ser extremadamente delgada para que los electrones la atraviesen.

A medida que los electrones atraviesan la muestra, su trayectoria es guiada y enfocada por lentes electromagnéticas. Posteriormente, el haz se proyecta sobre

una pantalla fluorescente, y la imagen se adquiere mediante una placa fotográfica o una cámara CCD (fig.10) [39].

Cuando el haz de electrones interactúa con los átomos de la muestra, se producen fenómenos de dispersión y absorción. Estas interacciones modifican la trayectoria y la energía de los electrones, lo que finalmente se traduce en variaciones de brillo y contraste en la imagen final [39].

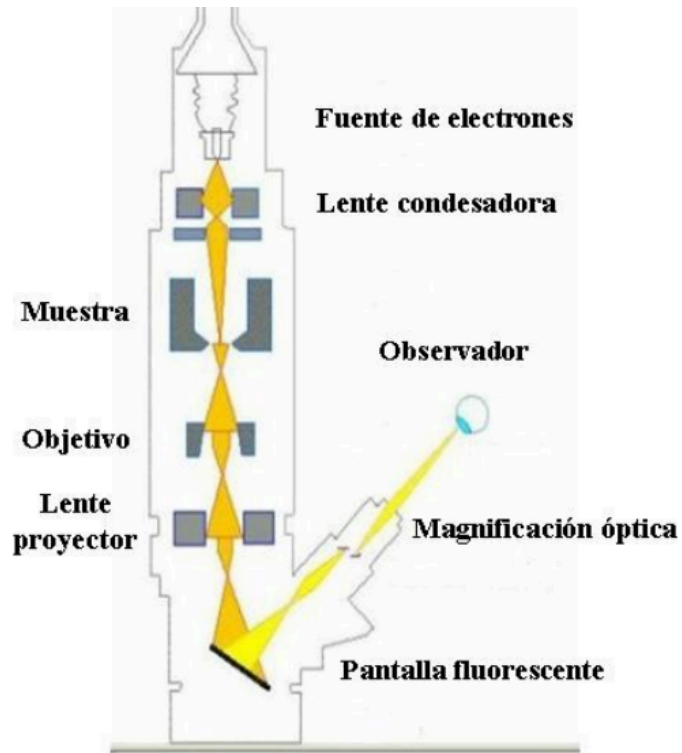


Figura 10. Esquema de las partes de un microscopio electrónico de transmisión [40].

2.6.4 Microscopía de fuerza atómica

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica de microscopía que permite estudiar superficies a escala nanométrica. AFM utiliza una sonda física que recorre la superficie de la muestra, logrando una alta precisión en la representación de su topografía [41].

El funcionamiento del AFM se basa en el uso de una punta, generalmente hecha de silicio o nitruro de silicio, que está montada en un brazo flexible llamado cantilever.

Esta punta se acerca a la superficie de la muestra a distancias del orden de nanómetros. A medida que la punta recorre la superficie, interactúa con las fuerzas presentes (como las fuerzas de Van der Waals, electrostáticas, entre otras), lo que provoca la desviación del cantilever. Un láser, que se refleja en la parte posterior del cantilever, permite medir estas desviaciones con gran precisión, generando un mapa detallado de la topografía de la muestra (fig.11) [41].

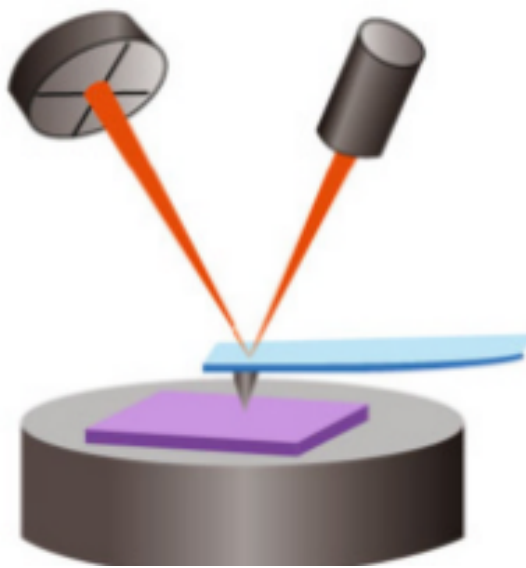


Figura 11. Diagrama del funcionamiento de AFM [41].

El AFM es una herramienta versátil con una amplia gama de aplicaciones. Permite el estudio de superficies biológicas, polímeros, semiconductores, entre otros. Además, tiene la capacidad de operar en diversos medios: aire, líquido o vacío [35].

El AFM puede operar en varios modos de trabajo, cada uno adecuado para diferentes tipos de muestras. En el modo de contacto, la punta está en contacto directo con la superficie, lo que permite obtener imágenes de alta resolución, aunque puede dañar muestras delicadas. En el modo de no contacto, la punta oscila a una pequeña distancia de la superficie sin tocarla, reduciendo el riesgo de daño a la muestra. Otro modo común es el modo tapping o intermitente, donde la punta

toca ligeramente la superficie en intervalos regulares, combinando los modos de contacto y no contacto, útil para estudiar superficies suaves o frágiles [42].

En particular, AFM ha sido muy utilizado en el estudio de materiales bidimensionales para analizar su topografía, rugosidad, determinar espesores y otras propiedades superficiales [41].

2.6.5 Espectroscopia de energía dispersiva

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) permite realizar un análisis químico elemental. Un detector capta la energía de rayos-X generados en la superficie de la muestra, los cuales son específicos para cada elemento, proporcionando así información sobre su composición elemental [43].

Esta técnica también permite obtener una evaluación semicuantitativa de la composición superficial de la muestra. El análisis con EDS puede llevarse a cabo en un punto específico de la superficie o en una zona más amplia. Cuando se realiza en un área, es posible generar un mapa que muestra la distribución de los distintos elementos presentes, donde cada elemento es representado por un color distinto [38].

Los rayos-X característicos, utilizados en el análisis químico elemental por EDS, se producen cuando un haz de electrones interactúa con el material (fig. 12). Esta interacción provoca la expulsión de los electrones ligados al átomo desde sus órbitas, dejando al átomo en un estado excitado. La transición de regreso a un estado de menor energía ocurre cuando los electrones de capas externas llenan la vacante en la capa interna. Para que esta transición tenga lugar, los electrones de las capas externas liberan energía, con valores específicos para cada elemento de la tabla periódica [38].

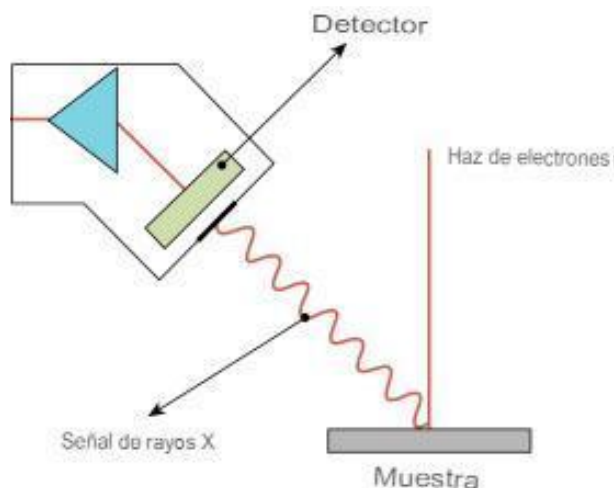


Figura 12. Diagrama del funcionamiento de EDS [44].

2.6.6 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica analítica que se utiliza para estudiar cómo los compuestos químicos absorben la radiación electromagnética en los rangos ultravioleta y visible. Cuando un compuesto es expuesto a esta radiación, los electrones de enlace de sus moléculas pueden absorber la energía y ser promovidos a un estado de mayor energía o excitado [45].

Esta absorción de energía se manifiesta en forma de picos en un espectro, que se correlacionan con los diferentes tipos de enlaces presentes en la molécula. Las bandas de absorción observadas en los espectros UV-Vis suelen ser anchas debido a la combinación de transiciones electrónicas y vibracionales [46].

El proceso de espectroscopía UV-Vis se lleva a cabo utilizando un espectrofotómetro (fig.13), el cual cuenta con una fuente de luz que emite radiación en el rango del ultravioleta cercano, visible, hasta infrarrojo cercano. Para cubrir estos rangos, se emplean diferentes tipos de lámparas: lámparas de deuterio para la región ultravioleta y lámparas de tungsteno para la región visible, o bien una lámpara de Xe que nos permite cubrir todo el espectro señalado [47].

Una vez que la radiación es emitida, pasa a través de un monocromador, un dispositivo que tiene la capacidad de seleccionar un rango específico de longitudes

de onda, filtrando las demás. Esto permite que sólo una longitud de onda específica llegue a la muestra, lo cual es crucial para obtener un espectro preciso [47].

La muestra a analizar, que puede ser líquida o sólida, se coloca en una celda de muestra transparente, generalmente fabricada de cuarzo para no interferir con la radiación. Cuando la radiación atraviesa la muestra, ciertos fotones son absorbidos, dependiendo de la muestra. Esta absorción modifica la intensidad de la radiación que se transmite, la cual es capturada por un detector [47].

El detector mide la diferencia entre la radiación incidente y la que ha pasado a través de la muestra. Esta diferencia, que corresponde a la cantidad de radiación absorbida, se utiliza para generar el espectro UV-Vis del compuesto, con el cual se pueden analizar la composición molecular y las características estructurales [46].

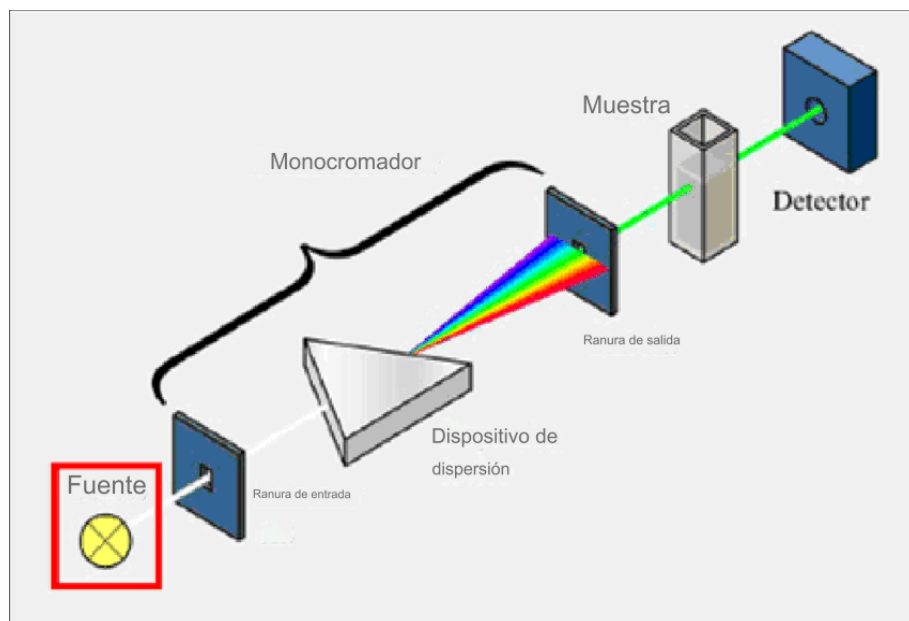


Figura 13. Diagrama del funcionamiento de un espectrofotómetro [48].

2.7 Teoría del Funcional de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un método computacional fundamental que ha ganado relevancia en el estudio de

materiales, aplicado en áreas como la física, la química y la ciencia de materiales. Desarrollada a mediados del siglo XX, DFT ha revolucionado el estudio de la estructura electrónica al ofrecer una forma de abordar problemas de muchos cuerpos, los cuales son altamente complejos debido a las múltiples interacciones presentes. En lugar de resolver la función de onda completa de un sistema, DFT se enfoca en la densidad electrónica, lo que reduce significativamente la complejidad y permite el estudio de sistemas grandes y complicados.

Con DFT, se puede calcular cómo se distribuyen los electrones en un material y cómo esta distribución afecta propiedades fundamentales como la energía total, la estructura de bandas electrónicas, las fuerzas interatómicas y la reactividad química. Estos cálculos son esenciales para entender fenómenos físicos y químicos, como la conductividad eléctrica, el magnetismo y la estabilidad de las moléculas, siendo clave para diseñar nuevos materiales con propiedades específicas, como semiconductores y catalizadores.

2.7.1 Ecuación de Schrödinger

La Ecuación de Schrödinger, propuesta por Erwin Schrödinger en 1925, es fundamental para el desarrollo de la mecánica cuántica. Esta ecuación determina la energía asociada a un sistema cuántico. Para este propósito, se utiliza la ecuación de Schrödinger no-relativista independiente del tiempo:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

donde \hat{H} corresponde al operador Hamiltoniano para un sistema compuesto por núcleos y electrones, ψ es la descripción matemática del estado cuántico de un sistema físico, y E es la energía correspondiente al sistema definido por \hat{H} .

El Hamiltoniano describe las energías cinética y potencial del sistema, y puede dividirse de la siguiente manera:

$$\hat{H}\psi = [T + V]\psi = E\psi \quad (2)$$

Donde T es el operador del componente de la energía cinética y V el del potencial.

Esta forma de la ecuación de Schrödinger considera todas las interacciones entre

los núcleos y los electrones, por más pequeñas que sean, lo que complica los cálculos [49].

2.7.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

La Aproximación de Born-Oppenheimer simplifica la resolución de la ecuación de Schrödinger al separar el movimiento de los electrones del movimiento de los núcleos. Esta aproximación fue propuesta por Max Born y J. Robert Oppenheimer en 1927, y se basa en la gran diferencia de masas entre los electrones y los núcleos atómicos [50].

Dado que los electrones son mucho más ligeros, se mueven rápidamente, mientras que los núcleos, al ser mucho más pesados, se mueven relativamente despacio. Por lo tanto, se considera a los núcleos como prácticamente fijos mientras se calculan las propiedades electrónicas. Así, se asume que la energía cinética de los núcleos es cero y que el potencial de interacción núcleo-núcleo es constante, lo que permite reescribir la ecuación de Schrödinger de la siguiente manera.

$$\hat{H}_e \psi_e = [T_{ee} + V_{Ne} + U_{ee}] \psi_e = E_e \psi_e \quad (3)$$

donde T_{ee} representa la energía cinética de los electrones, dado que los núcleos, al estar fijos, no contribuyen a esta energía. V_{Ne} es el potencial externo que ejercen los núcleos sobre los electrones, mientras que U_{ee} describe la interacción entre los electrones. Debido a que todos los componentes del Hamiltoniano dependen únicamente de los electrones, se denomina Hamiltoniano electrónico (\hat{H}_e), y la energía asociada a este es la energía electrónica (E_e). Así, el valor total de la energía del sistema puede obtenerse sumando la energía de los núcleos E_N , simplificando el problema [50].

Si bien la Aproximación de Born-Oppenheimer simplifica significativamente el problema del cálculo de la estructura electrónica de muchos cuerpos al separar el movimiento de los electrones del de los núcleos, el problema sigue siendo complejo. Por esta razón, se desarrollaron posteriormente diversos métodos para

abordar estos cálculos de manera más efectiva. Entre ellos, el método de Hartree-Fock que se convirtió en uno de los enfoques fundamentales. Además, surgieron métodos post-Hartree-Fock, como la Teoría de Perturbación de Møller-Plesset (MP2), el Método de Interacción de Configuraciones (CI), y la Teoría del Funcional de la Densidad.

2.7.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los Teoremas de Hohenberg-Kohn forman la base teórica sobre la cual se construye la Teoría del Funcional de la Densidad. Propuestos por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964 [50], estos teoremas proporcionan un sustento para el uso de la densidad electrónica como la variable central en el cálculo de las propiedades de los sistemas. Utilizando la densidad electrónica en lugar de la función de onda.

El primer teorema de Hohenberg-Kohn establece que, para un sistema en su estado fundamental, la densidad electrónica $\rho(r)$ determina el potencial externo $V_{\text{ext}}(r)$ que actúa sobre los electrones, y por lo tanto, el hamiltoniano del sistema. Esto implica que todas las propiedades del sistema, incluidas la energía total y la distribución de los electrones, están determinadas por la densidad electrónica [49,50].

La energía total del sistema en función de la densidad electrónica se puede expresar de la siguiente forma:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + U_{\text{ee}}[\rho] \quad (4)$$

Donde $T[\rho]$ es el funcional de la energía cinética de los electrones, $V_{\text{ext}}[\rho]$ es el potencial externo que describe la interacción entre un electrón y los núcleos atómicos del sistema y $U_{\text{ee}}[\rho]$ es el funcional de la energía de interacción entre los electrones, que incluye tanto la repulsión coulombiana clásica como el término de intercambio-correlación [51].

El segundo teorema asegura que el funcional de energía $E[\rho]$ alcanza su valor

mínimo cuando la densidad ρ es la del estado fundamental del sistema:

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] \quad (5)$$

Donde $E[\rho]$ es el funcional de energía asociado a una densidad electrónica y $E[\rho_0]$ es la energía mínima correspondiente a la densidad electrónica del estado fundamental [52].

Esto es importante porque significa que se puede obtener la densidad electrónica y la energía del estado fundamental de un sistema, variando la densidad electrónica y minimizando la energía total.

2.7.4 Ecuaciones de Kohn-Sham

Kohn y Sham propusieron un método para calcular la densidad electrónica que transforma el complejo problema de muchos cuerpos en un problema de electrones independientes. La idea central es encontrar un sistema ficticio de electrones no interactuantes que reproduzca la misma densidad electrónica que el sistema real de electrones interactuantes [53].

Este sistema ficticio utiliza un potencial efectivo $V_{\text{eff}}(r)$ compuesto por varios términos relacionados con las interacciones que experimentan los electrones en el sistema: potencial externo $V_{\text{ext}}(r)$ que representa la interacción de los electrones con los núcleos, el potencial de Hartree que describe la repulsión electrostática entre los electrones, y el potencial de intercambio y correlación $V_{\text{XC}}(r)$ [54].

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|^2} + V_{\text{XC}}(r) \quad (6)$$

El potencial de intercambio y correlación contiene todas las interacciones no clásicas, todos los efectos cuánticos que no están presentes en los otros potenciales, y está dado por:

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (7)$$

El término de intercambio y correlación $E_{xc}(r)$ es universal, lo que significa que no depende del sistema específico. Sin embargo, su forma exacta no se conoce, lo que hace fundamental el uso de aproximaciones precisas y eficientes para obtener mejores resultados. La construcción de estas aproximaciones sigue siendo un campo de investigación activo y de gran relevancia [55].

Las Ecuaciones de Kohn-Sham para cada electrón en el sistema se expresan de la siguiente manera [56]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (8)$$

En estas ecuaciones, $\psi_i(r)$ son los orbitales de Kohn-Sham, que representan las funciones de onda de un electrón en el sistema ficticio, mientras que ϵ_i son las energías de estos orbitales. La densidad electrónica total del sistema se calcula como sigue [57]:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2 \quad (9)$$

Para resolver las Ecuaciones de Kohn-Sham, se emplea un método autoconsistente, que es un proceso interactivo. Se comienza con una densidad electrónica inicial aproximada, a partir de la cual se calculan los orbitales $\psi_i(r)$ y una nueva densidad $\rho(r)$, y luego se actualiza el potencial efectivo $V_{eff}(r)$. Este proceso se repite hasta que la densidad y la energía convergen (fig. 14) [55].

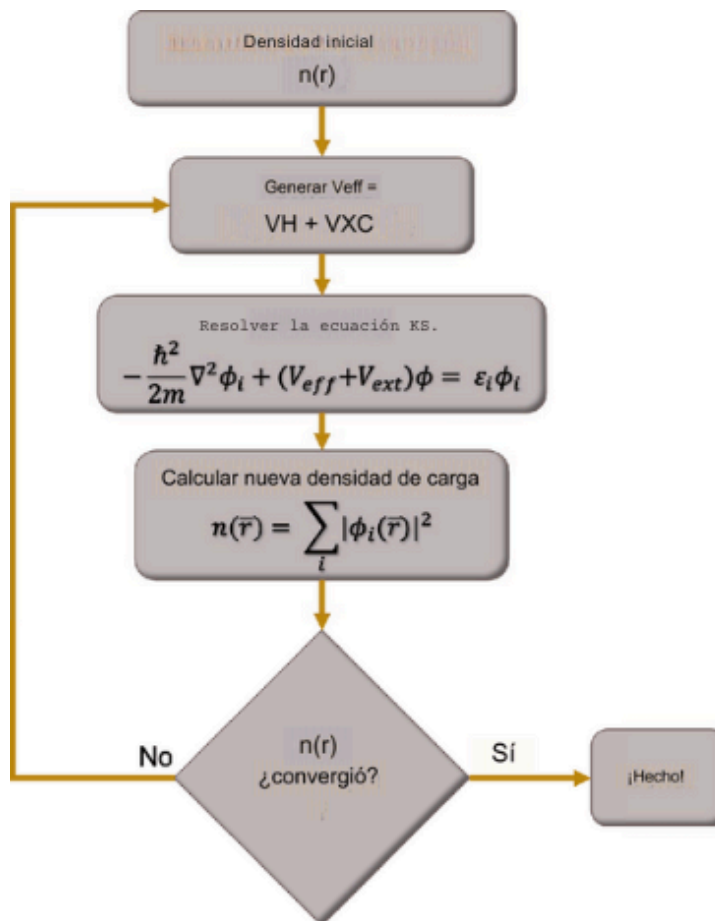


Figura 14. Diagrama de flujo del método DFT autoconsistente [55].

2.7.5 Pseudopotenciales

El cálculo de la estructura electrónica de un sistema es costoso en términos computacionales, especialmente cuando los átomos tienen un número atómico elevado. Generalmente, solo los electrones más externos, electrones de valencia, intervienen en la formación de enlaces químicos y son los principales responsables de las propiedades electrónicas del material. En cambio, los electrones más internos conservan sus niveles de energía y funciones de onda, como si estuvieran en un átomo aislado. Por ello, es posible simplificar los cálculos asumiendo que los electrones de núcleo son estáticos y centrándose únicamente en los electrones de valencia [58].

Para esto se emplean pseudopotenciales que reemplazan la influencia de los electrones internos y del núcleo mediante un potencial efectivo. Así, en lugar de calcular la interacción completa entre los electrones del núcleo y los de valencia, se usa un pseudopotencial que simula el potencial generado por los electrones internos [58].

Existen varios tipos de pseudopotenciales, siendo los más comunes los pseudopotenciales ultrasuaves (USPP), los de onda proyectada aumentada (PAW), y los pseudopotenciales conservadores de la norma (NCP). [56].

2.7.6 Modelo de Hubbard

Las aproximaciones discutidas hasta ahora suelen fallar al describir sistemas que contienen electrones con fuerte correlación. En tales sistemas, como los que contienen átomos de metales de transición o tierras raras, los electrones en los orbitales d y f muestran un comportamiento altamente localizado. Estos electrones localizados sienten una interacción de Coulomb significativamente más fuerte que no es considerada en las otras aproximaciones. Para incluir esta fuerte interacción de Coulomb entre los electrones localizados se necesita de otro funcional de correlación e intercambio [57].

Dentro de la teoría del funcional de la densidad, se añade una corrección conocida como DFT+U, que incluye la expresión de Hubbard. Esta corrección incorpora un potencial que depende de la ocupación de los orbitales, permitiendo tratar directamente la repulsión de Coulomb entre los electrones en los orbitales d o f. Este ajuste es esencial para corregir la contribución del campo medio de la interacción entre los mismos orbitales $d \leftrightarrow d$ o $f \leftrightarrow f$, mediante una corrección inter atómica [58].

El modelo de Hubbard considera dos términos principales: el término de saltos t (hopping), que representa la tendencia de los electrones a moverse entre los sitios de la red y está relacionado con la energía cinética; y el término de interacción U que representa la energía de repulsión entre electrones. El hamiltoniano de

Hubbard se puede escribir así:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, m, \sigma} (c_{im\sigma}^\dagger c_{jm\sigma} + h.c.) + \frac{U-j}{2} \sum_{i, m \neq m', \sigma} n_{im\sigma} n_{im'\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i, m, m', \sigma} n_{im\sigma} n_{im'\sigma} \quad (10)$$

donde J representa el intercambio de sitio intercambio de sitio, $c_{im\sigma}^\dagger$ y $c_{jm\sigma}$ son los operadores de creación y aniquilación de un electrón con espín σ en los sitios i y j , y $n_{im\sigma}$ es el operador número de ocupación del electrón [54,57,59].

Capítulo 3. Hipótesis y objetivos

3.1 Hipótesis

La eficiencia en el proceso de exfoliación en fase líquida de la hematita para la obtención de nanoestructuras bidimensionales se verá afectada al variar el solvente utilizado con respecto a lo obtenido con DMF.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Determinar el efecto que tiene el solvente en el proceso de exfoliación en fase líquida para la obtención de nanoestructuras bidimensionales de hemateno, realizando un estudio teórico y experimental.

3.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar hemateno mediante exfoliación en fase líquida asistida con ultrasonido a partir de hematita comercial utilizando diferentes solventes polares y variando los tiempos de exfoliación.
- Optimizar los parámetros computacionales para obtener una descripción adecuada de la estructura cristalina y de las propiedades electrónicas de la hematita y el hemateno haciendo uso de la teoría del funcional de la densidad.
- Caracterizar las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas por medio de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, microscopía de fuerza atómica, espectroscopia Raman y espectroscopia ultravioleta-visible.
- Calcular las energías de interacción mediante un modelado de la exfoliación de hematita utilizando diferentes solventes polares.

Capítulo 4. Metodología

4.1 Materiales

Todos los productos químicos que se utilizaron son de grado reactivo y sin ningún tipo de modificación. Óxido de hierro (III) 99.99%, N,N-Dimetilformamida (DMF) 99.8% de Sigma-Aldrich, etanol absoluto 99.7% de Fermont y n-butanol 99.4% de Jalmek.

4.2 Exfoliación de hemateno

La síntesis de hemateno se llevó a cabo mediante exfoliación en fase líquida, colocando en ultrasonido una solución a 1000 ppm, compuesta por 30 mg de hematita y 30 ml de uno de los diferentes solventes: DMF, butanol, etanol o agua. Se variaron los tiempos de exfoliación en el baño ultrasónico a 1, 2, 3 y 4 horas para cada solvente.

Posteriormente, las dispersiones resultantes se separaron por centrifugación a 3000 rpm durante 15 minutos, descartando el precipitado y utilizando el coloide sobrenadante para la caracterización de las nanoestructuras 2D.

4.3 Caracterizaciones

4.3.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se llevó a cabo con un equipo de Micro-Raman modelo DIMENSION-P2 de la marca Lambda Solutions, utilizando un láser de 532 nm. Las muestras de hemateno se depositaron sobre cinta de aluminio por goteo, para evitar interferencias de los solventes.

4.3.2 Microscopía de fuerza atómica

Se empleó microscopía de fuerza atómica para determinar el espesor de las capas exfoliadas. La microscopía de fuerza atómica se realizó con un microscopio de fuerza atómica Park System modelo XE-70 en modo contacto. Para esto, se colocó la muestra de hemateno sobre un sustrato de silicio mediante spin coating.

4.3.3 Microscopía electrónica de barrido

Para el estudio de la morfología, la muestra se dispersó en un sustrato de silicio y se realizó microscopía electrónica de barrido con un microscopio electrónico de barrido modelo FE-SEM JEOL JSM-7800F. Se analizó con una magnificación de 30,000x, a una distancia de trabajo de 10.3 mm y un voltaje de aceleración de 10 kV.

4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión

El análisis morfológico de la estructura interna se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión, utilizando un microscopio marca JEOL JEM-2010 con un voltaje de 200 kV.

4.3.5 Espectroscopia ultravioleta-visible

Para el estudio de las propiedades ópticas, se usó el espectrofotómetro Agilent Cary 60 UV-Vis con un barrido medio de 400 - 800 nm. Se utilizó el método de Tauc para calcular la banda de energía prohibida.

4.4 Métodos Computacionales

Todos los cálculos se realizaron utilizando la teoría del funcional de la densidad, como se encuentra implementada en el paquete computacional de primeros principios Vienna Ab Initio Simulation Package, (VASP, por sus siglas en Inglés) [60,61]. Debido a que la configuración electrónica del hierro (Fe) presenta orbitales *d* parcialmente llenos, es necesario el uso de aproximaciones que puedan describir electrones altamente correlacionados de forma más precisa. La aproximación de Hubbard (DFT+U) ha sido ampliamente aplicada para describir este tipo de sistemas, para el caso de la hematita se escogieron valores de $U=5$ eV y $J=1$ eV, similares a los reportados y más utilizados en la literatura para la hematita [62, 63] y el hemateno [27].

Primero, se realizó un estudio de convergencia de los parámetros computacionales como la energía de corte y puntos K para determinar los valores mínimos que aseguren una correcta descripción cristalográfica del sistema bajo estudio con un

bajo coste computacional. Finalmente, la energía de corte se fijó en 550 eV y un mallado de puntos K de $9 \times 9 \times 1$.

Posteriormente, se relajaron las estructuras de la hematita (romboédrica, figura 4), del hemateno (figura 5), así como de los solventes: agua, butanol, etanol y DMF, para encontrar su configuración de mínima energía, garantizar su estabilidad y asegurar que con nuestra metodología se obtienen resultados similares a lo reportado en la literatura. Una vez obtenidas las estructuras más estables, se obtuvieron los potenciales electrostáticos del hemateno, agua, butanol, etanol y DMF, con la finalidad de determinar los posibles puntos de interacción entre la superficie de hemateno y las moléculas disolventes.

Posteriormente, se simuló la exfoliación de la hematita partiendo de dos capas de hemateno unidas por enlaces que se fueron separando manualmente en incrementos de 0.5 Å hasta alcanzar una separación de 15 Å desde su posición inicial. Finalmente, se simuló la exfoliación de la hematita en presencia de una molécula de etanol. En este caso, se partió de dos capas de hemateno separadas por 3 Å, y se colocó una molécula de etanol entre las dos capas, a una distancia de 1.5 Å de ambas capas de hemateno.

Capítulo 5. Resultados y discusiones

5.1 Espectroscopia Raman

La figura 15 muestra el espectro Raman de muestras de hematita y de hemateno. En el espectro se observan los modos vibracionales característicos de la hematita, los modos A_{1g} localizados en 225 y 498 cm^{-1} , los modos E_g ubicados en 247, 293, 412 y 613 cm^{-1} [64], así como un pico localizado en 1320 cm^{-1} que se atribuye a una dispersión de doble magnon [65,66], presente típicamente en materiales antiferromagnéticos [67].

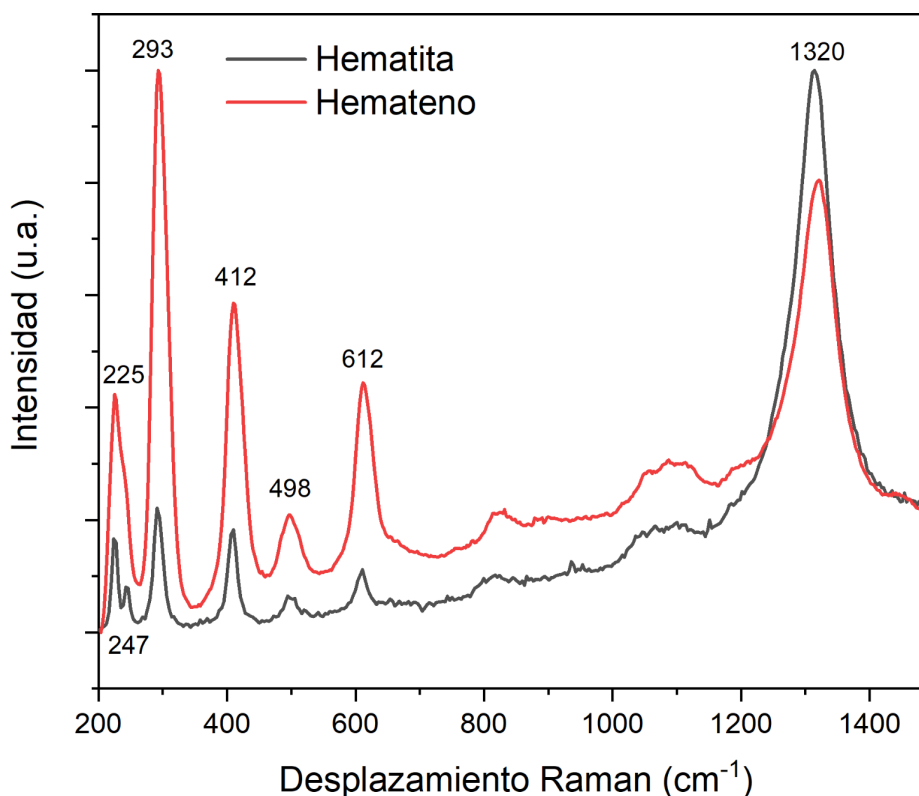


Figura 15. Espectro Raman de hematita y hemateno.

Todos los picos obtenidos para el hemateno coinciden con los del espectro de la hematita [6]. La diferencia observada es un cambio en la intensidad de los modos A_{1g} y E_g a 225 y 299 cm^{-1} , respectivamente. La razón de las intensidades entre A_{1g} y E_g es de 0.76 para la hematita, que disminuye a 0.42 para el hemateno (Fig. 16).

También se observa un corrimiento en los modos vibracionales A_{1g} hacia frecuencias menores, esto causado por un confinamiento cuántico de fonones [68]. Este resultado coincide con lo obtenido por Balan [5], así como Chahal [69], lo que confirma la exfoliación de hematita para la obtención de hemateno.

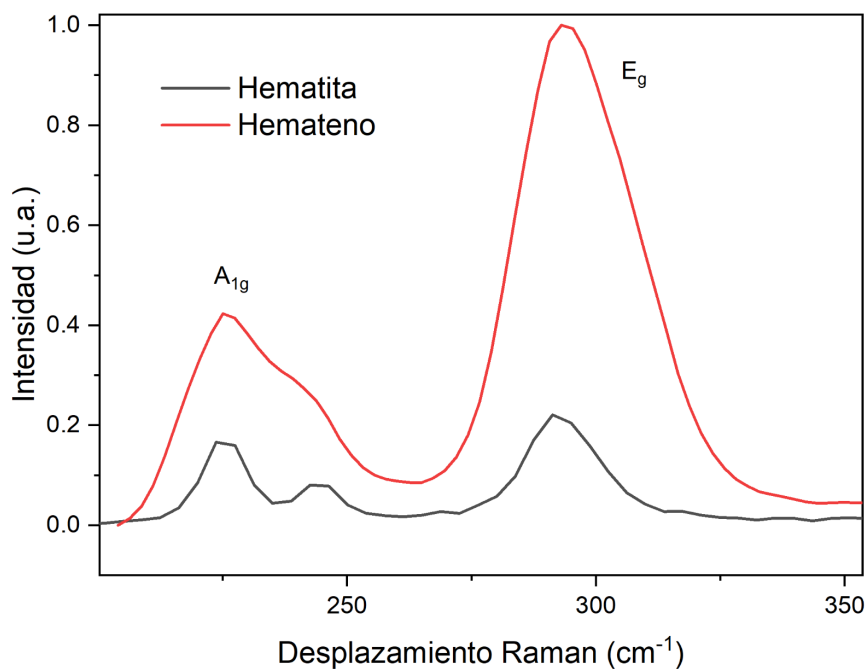


Figura 16. Magnificación de espectro Raman de hematita y hemateno.

5.2 Microscopía de fuerza atómica

Los resultados de la microscopía de fuerza atómica muestran que la exfoliación de la hematita fue favorable, al obtener hojas de hemateno con espesores nanométricos. Además, muestra las diferencias entre los espesores de las hojas de hemateno exfoliadas con los diferentes solventes. Estos resultados resaltan el efecto del solvente y la importancia de su selección para el método de exfoliación en fase líquida [70].

Como parte del análisis por AFM, se presentan las micrografías y el perfil de espesor para las muestras de hemateno exfoliadas utilizando diferentes solventes. La figura 17 muestra que al utilizar etanol como solvente, se obtuvieron hojas con un espesor entre 4 y 5 nm; para el caso del butanol (Fig. 18) obtuvieron espesor de alrededor de 9 nm; en DMF (Fig. 19) se obtuvo una altura superior a 60 nm, y en

agua (Fig. 20) el espesor supera los 100 nm.

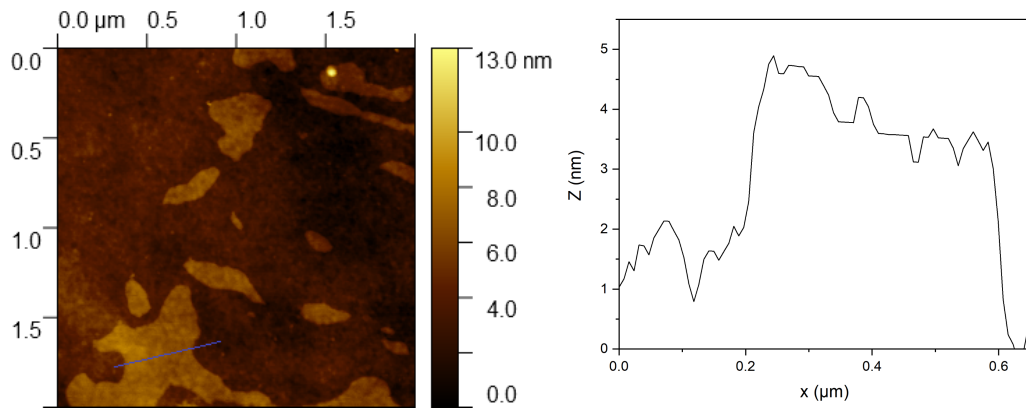


Figura 17. Imágenes AFM de las nano hojas de hemateno exfoliado en etanol y su perfil de altura.

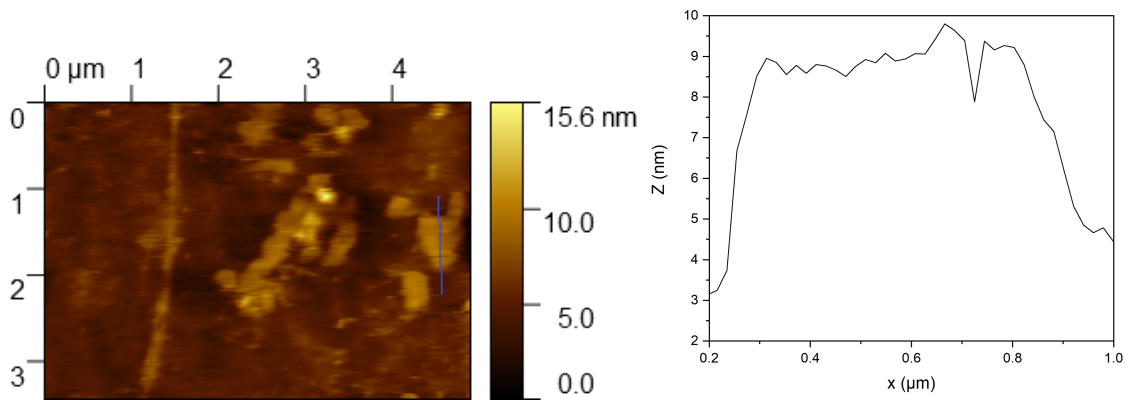


Figura 18. Imágenes AFM de las nano hojas de hemateno exfoliado en butanol y su perfil de altura.

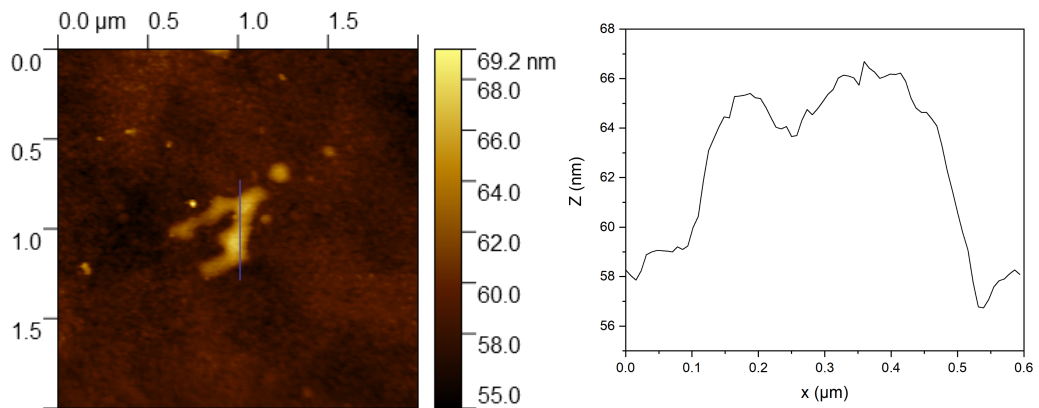


Figura 19. Imágenes AFM de las nano hojas de hemateno exfoliado en DMF y su perfil de altura.

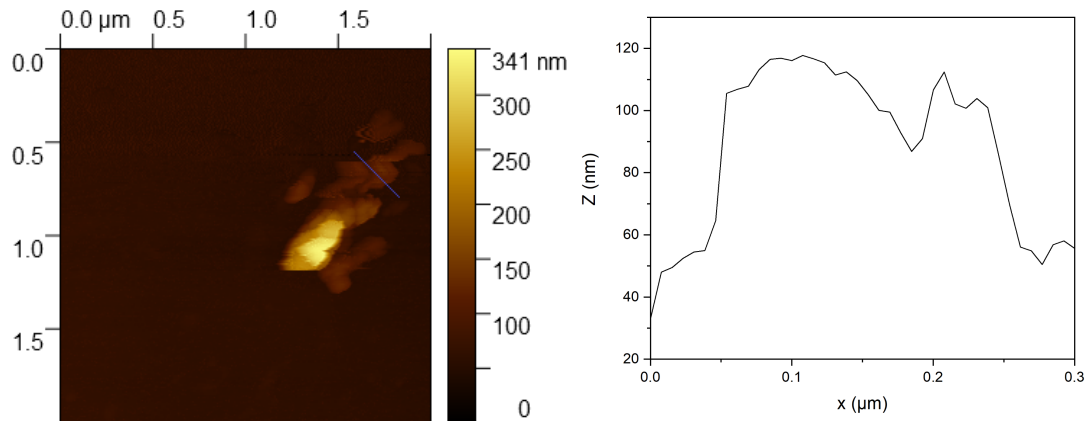


Figura 20. Imágenes AFM de las nano hojas de hemateno exfoliado en agua y su perfil de altura.

Las hojas de hemateno obtenidas con los cuatro solventes diferentes presentan tamaños laterales de cientos de nanómetros y formas irregulares, es decir, son heterogéneas. Esta diversidad en dimensiones es característica del método de exfoliación en fase líquida utilizado en el presente proyecto [71,72].

Sin embargo, cabe resaltar que las muestras son homogéneas en cuanto a los espesores obtenidos, como se muestra en la figura 21 para la muestra de hemateno exfoliado por 4 horas en etanol, donde se puede ver que las diferentes hojas de hemateno presentan espesores de entre 4 y 5 nm.

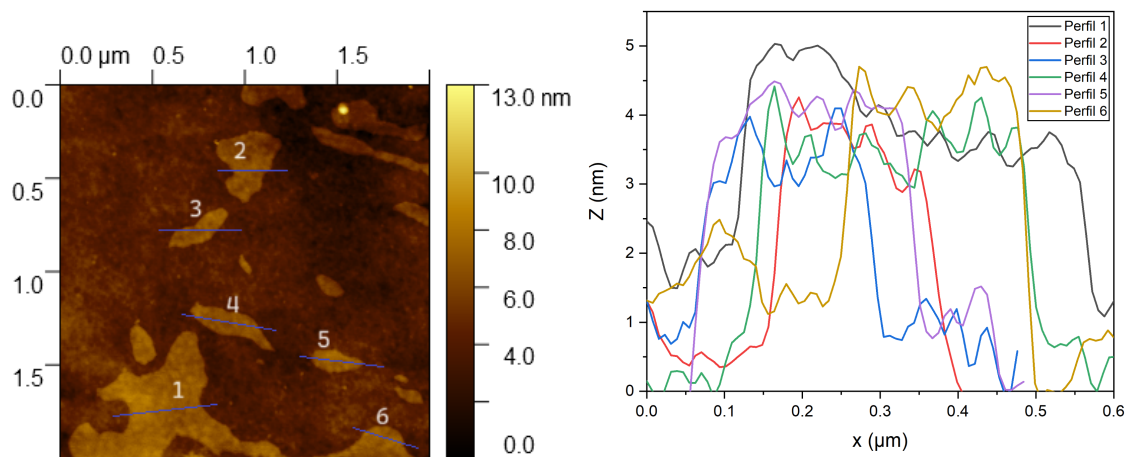


Figura 21. Imágenes AFM de las nano hojas de hemateno exfoliado en etanol y perfil de altura de varias hojas.

5.3 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 22 se muestra la imagen SEM de la hematita en bulto, donde se aprecia una alta densidad de material en toda la zona de la imagen. La hematita en bulto presenta una estructura compacta y uniforme. En contraste, una vez exfoliada la hematita, figura 23, revelan una disposición muy diferente del material, el material exfoliado aparece más disperso, con una distribución menos uniforme. Además, se observan aglomerados de material exfoliado, lo cual indica la presencia de hojas de hemateno. La diferencia significativa en la morfología del material evidencia la exfoliación de la hematita, obteniendo las hojas de hemateno.

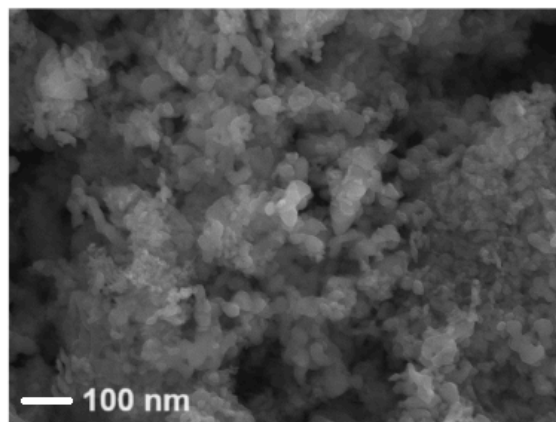


Figura 22. Imágenes SEM de hematita en bulto.

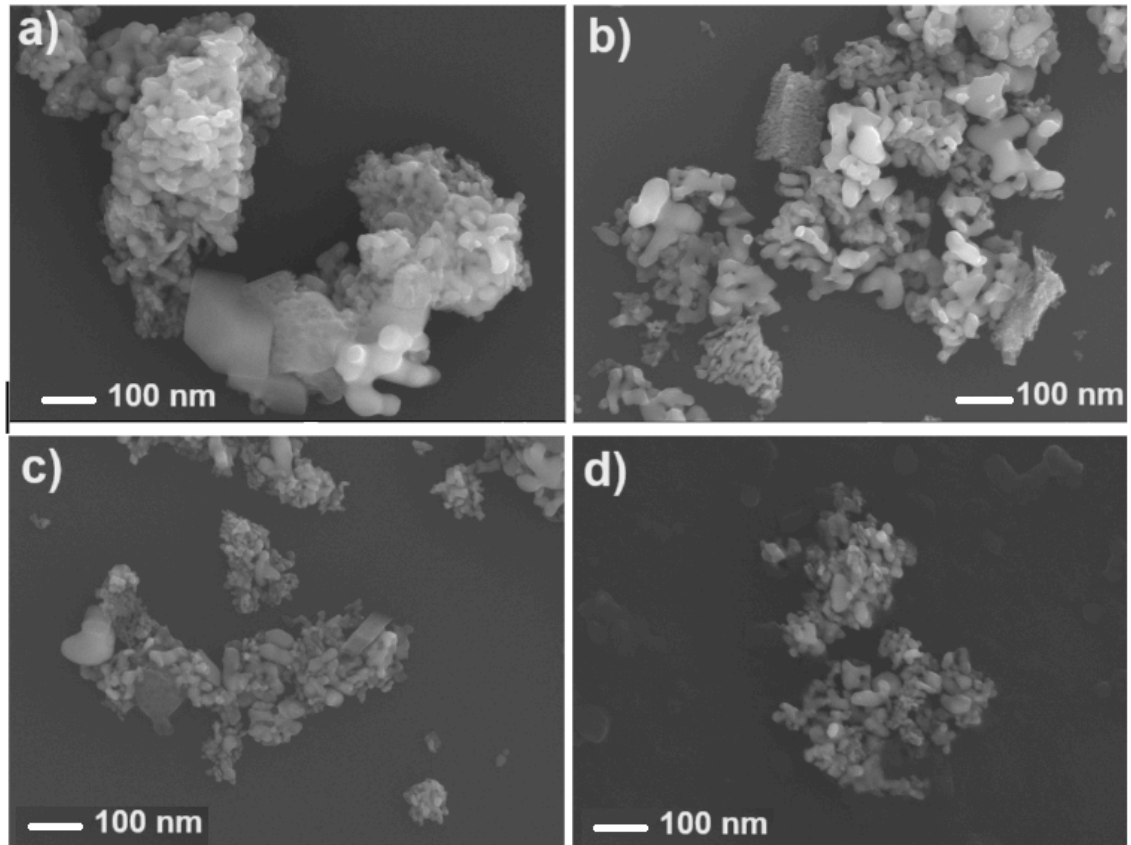


Figura 23. Imágenes SEM de hemateno exfoliado durante cuatro horas en a) agua, b) butanol, c) etanol y d) DMF.

La figura 24a muestra un mapeo elemental mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, de la muestra de hemateno exfoliada durante 4 horas con etanol. La figura 24b presenta el espectro EDS correspondiente a la superficie analizada en la figura 24a. En ambos análisis, se detecta la presencia de oxígeno y hierro, así como de silicio, que corresponde al sustrato utilizado como soporte para la caracterización de la muestra. Se observa que el oxígeno y el hierro están presentes y dispersos en las mismas zonas. Resultados similares se obtuvieron para las muestras de hemateno exfoliadas durante cuatro horas con butanol y DMF (Anexos).

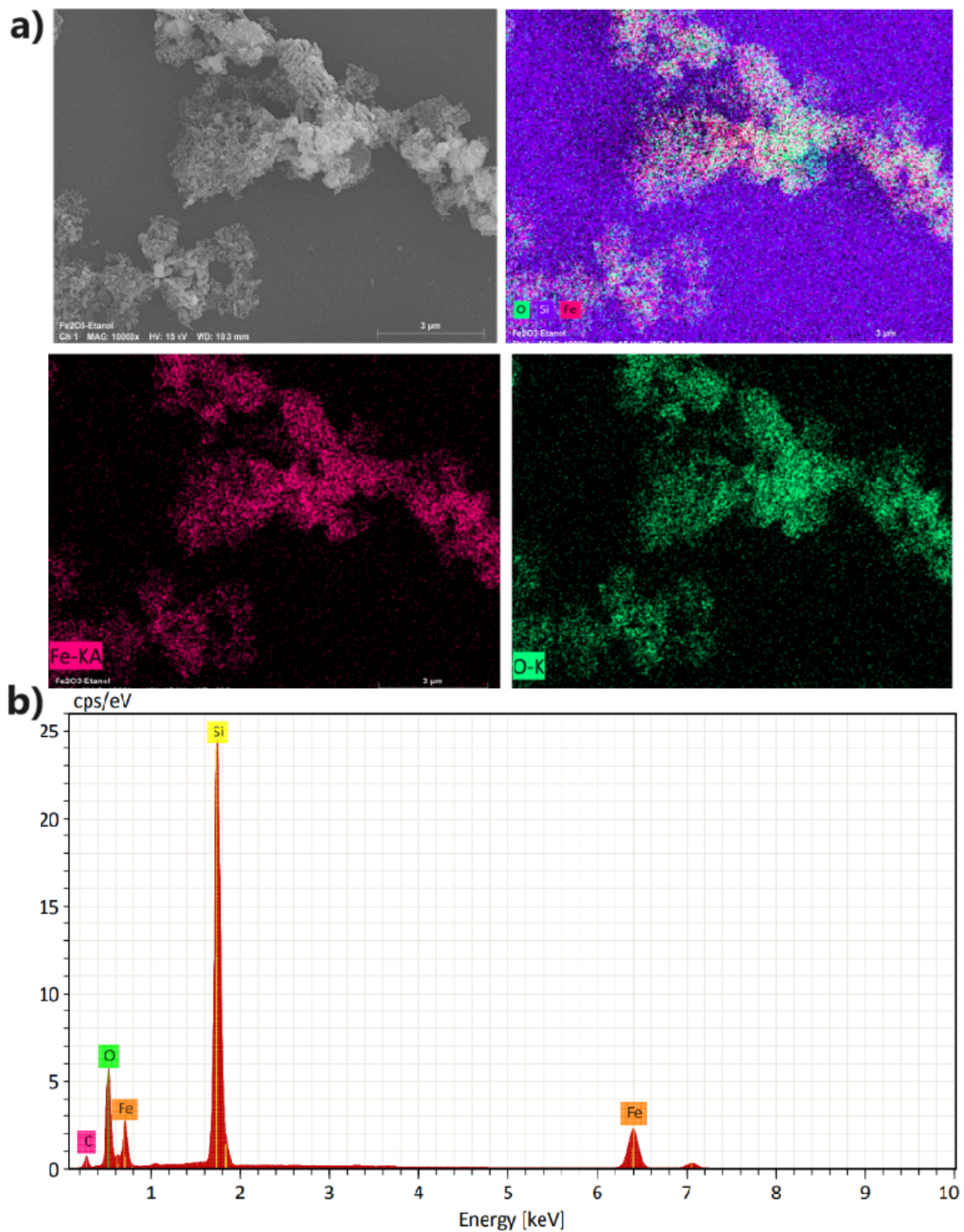


Figura 24. a) Mapeo elemental y b) espectro EDS de hemateno exfoliado durante 4 horas con etanol.

Un análisis cuantitativo de los porcentajes atómicos, excluyendo el silicio, muestra que el oxígeno tiene una presencia aproximadamente 1.5 veces mayor que el hierro en las muestras de hemateno exfoliado con butanol, etanol y DMF (tabla 1). Este resultado es coherente con la fórmula química del hemateno, Fe_2O_3 .

Tabla 1. Porcentajes atómicos y de masa de las muestras de hemateno exfoliado durante 4 horas.

Muestra	Elemento	Masa (%)	At. (%)
Hemateno exfoliado en butanol	Oxígeno	30.40	60.39
	Hierro	69.60	39.61
Hemateno exfoliado en etanol	Oxígeno	27.81	57.34
	Hierro	72.19	42.66
Hemateno exfoliado en DMF	Oxígeno	27.20	56.60
	Hierro	72.80	43.4

Los resultados de EDS para la muestra de hemateno exfoliado en agua muestran la presencia de otros elementos además de Hierro, Oxígeno y Silicio, como fueron cloro, sodio y potasio, (figura 25). Esto se asume a una mala calidad del agua utilizada en la síntesis, debido a que estos elementos son base de sales que normalmente están presentes en el agua sin tratamiento.

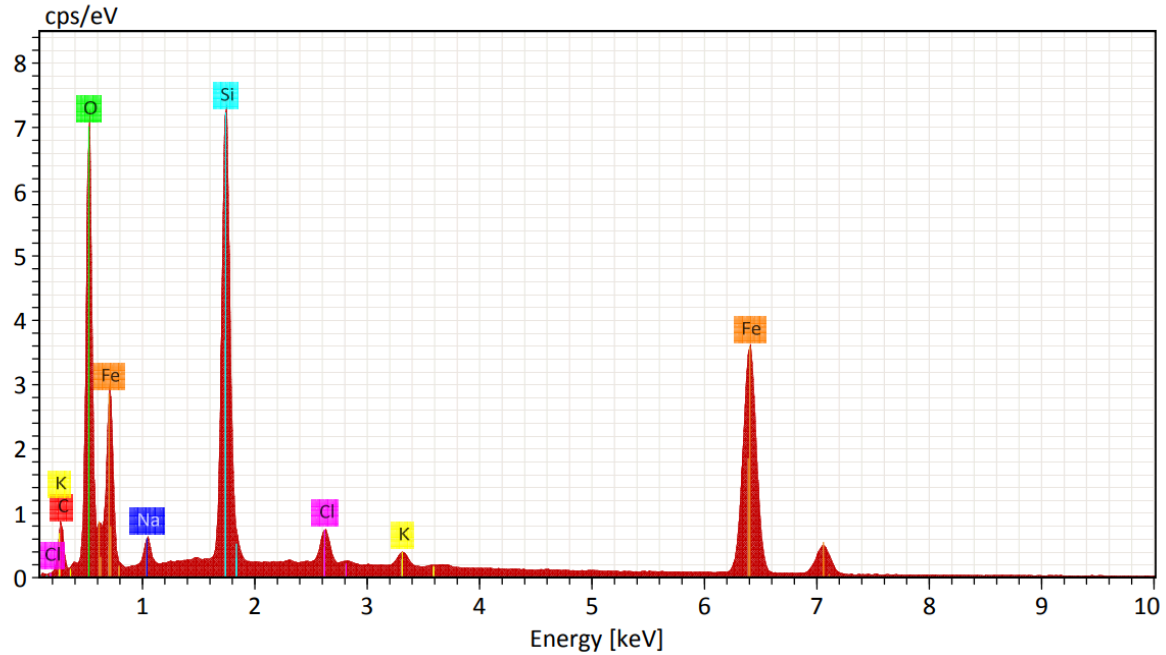


Figura 25. Espectro EDS para hemateno exfoliado 4 h con agua.

5.4 Microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes de TEM de las muestras de hemateno exfoliado durante 4 horas muestran un conjunto de varias hojas de hemateno superpuestas (fig. 26a). Sin embargo, en algunas zonas de análisis fue posible observar hojas individuales de hemateno (fig. 26b).

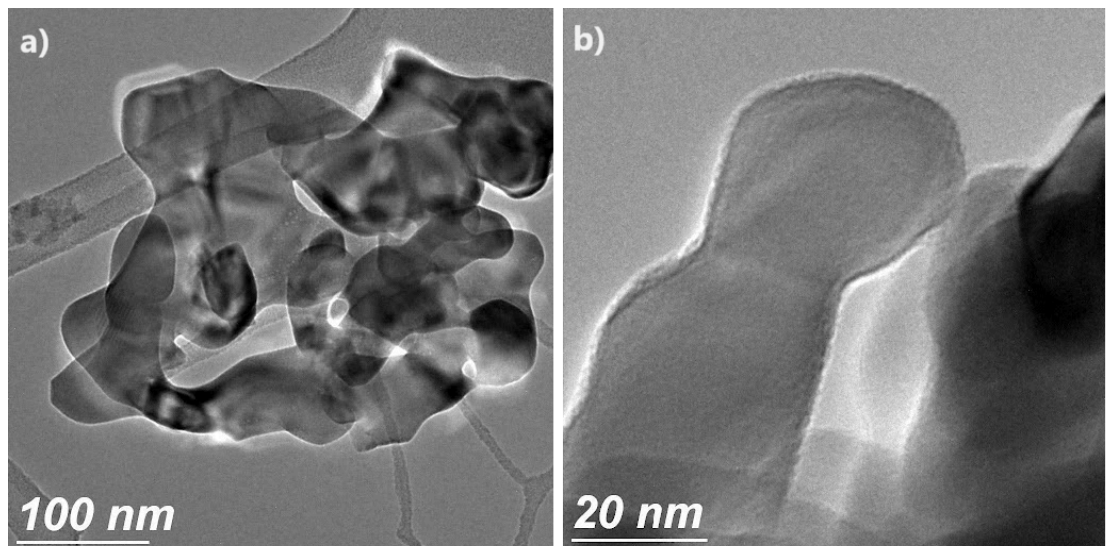


Figura 26 Imágenes TEM de hemateno exfoliado durante cuatro horas.

5.5 Espectroscopia UV-Vis

Los espectros de absorción de luz ultravioleta-visible para las muestras variando el solvente y los tiempos de exfoliación. Para todas las muestras fue posible observar dos picos de absorción característicos del hemateno [26. 73], lo cual nos confirma la exfoliación de la hematita (fig. 27). El primer pico de absorción localizado en 413 nm corresponde a una transferencia de carga de ligando a metal, específicamente del oxígeno al hierro. Por otra parte, la banda presente a 550 nm está relacionada con transiciones entre los orbitales d-d [74,75].

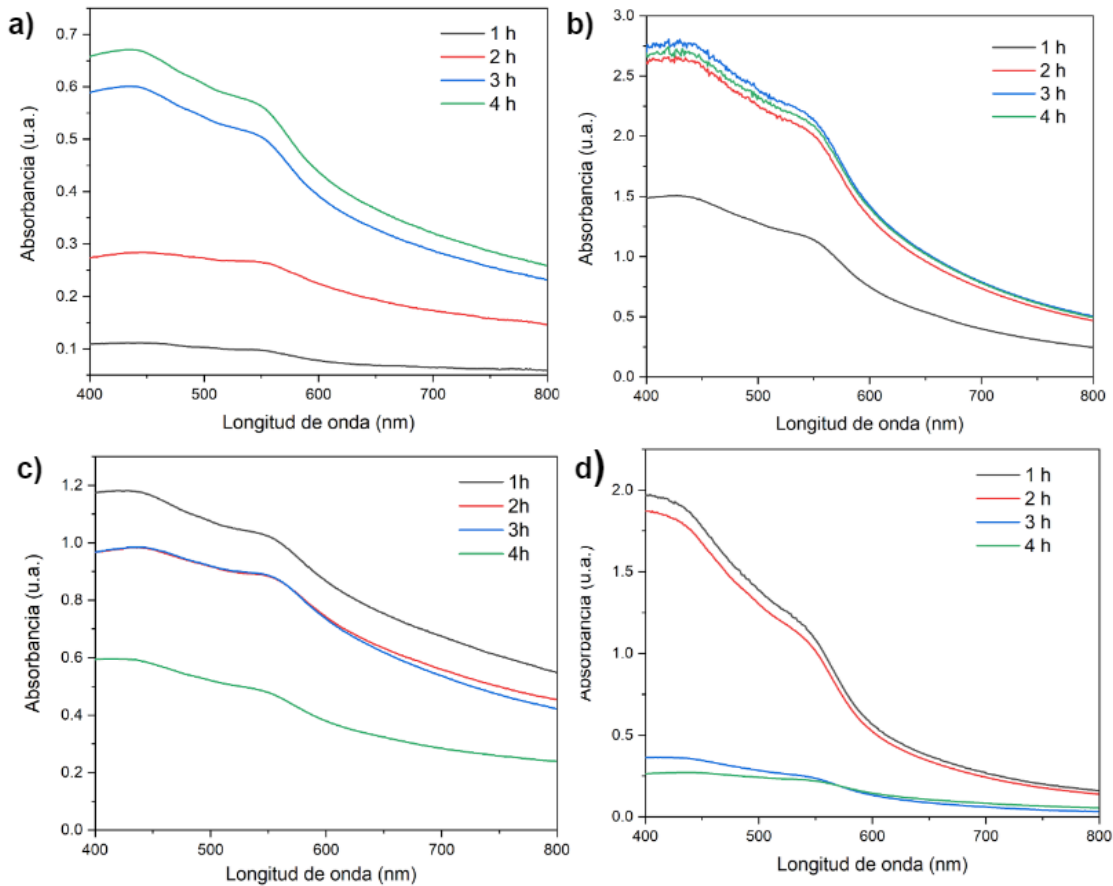


Figura 27. Espectros de absorción de hemateno en a) agua, b) butanol, c) etanol, d) DMF con 1, 2, 3 y 4 horas de exfoliación.

A partir de los espectros de absorción obtenidos se estimó la concentración de las muestras de hemateno exfoliadas durante 4 h. Para esto se realizó una curva de calibración (figura 28) y se utilizó la ley de Beer-Lambert que establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración:

$$A = \varepsilon L c \quad (11)$$

donde A es la absorbancia, c es la concentración de la solución, ε es una constante de proporcionalidad y L es la distancia recorrida por la luz a través de la muestra [76].

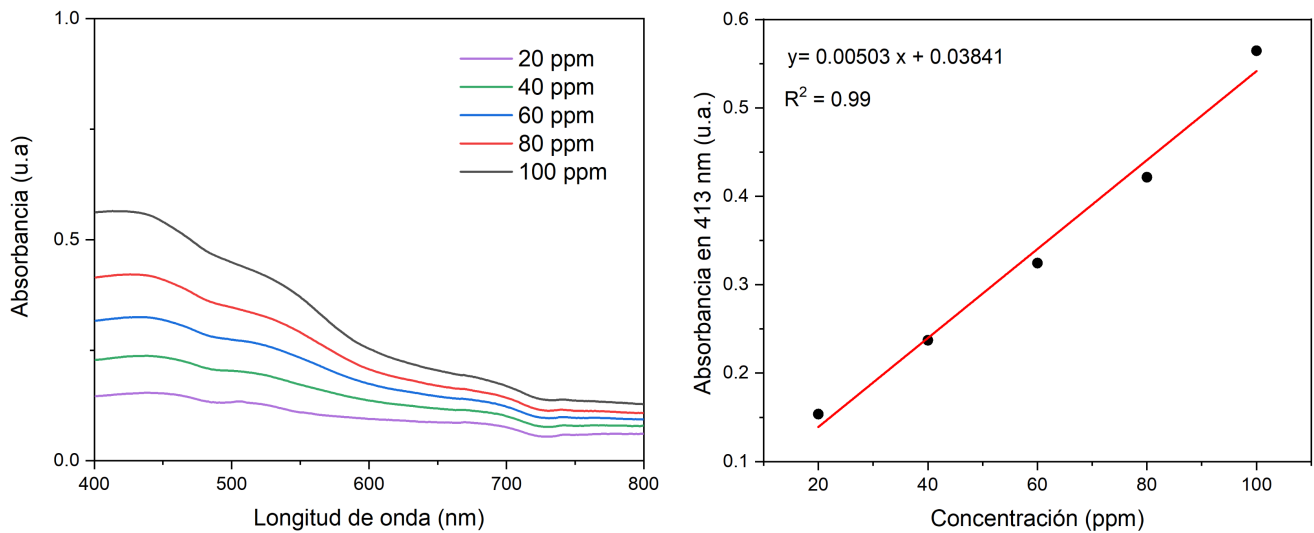


Figura 28. Curva de calibración para hemateno.

A partir de los cálculos realizados, se obtuvo que las concentraciones de las soluciones de hemateno exfoliadas por 4 h fueron de 120 ppm para el agua, 495 ppm para el butanol, 106 ppm para el etanol y 52 ppm para el DMF. Con rendimientos del 12 %, 49.5%, 10.6 % y 5.2% respectivamente.

Adicionalmente, se calculó la banda de energía prohibida (E_g) utilizando el método de Tauc [77]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

(12)

Donde α es el coeficiente de absorción, h la constante de Planck, ν frecuencia de la luz, A una constante de proporcionalidad, n es un coeficiente que depende del tipo de transición electrónica: con un valor de $\frac{1}{2}$ para transiciones directas y de 2 para transiciones indirectas [78].

En la figura 29 se muestran los gráficos de Tauc y los valores de la banda de energía prohibida con transiciones directas calculados para las muestras de hemateno exfoliadas durante cuatro horas. Los valores obtenidos son: 1.84 eV para el hemateno exfoliado en agua, 1.92 eV en butanol, 1.81 eV en etanol y 1.93 eV en DMF.

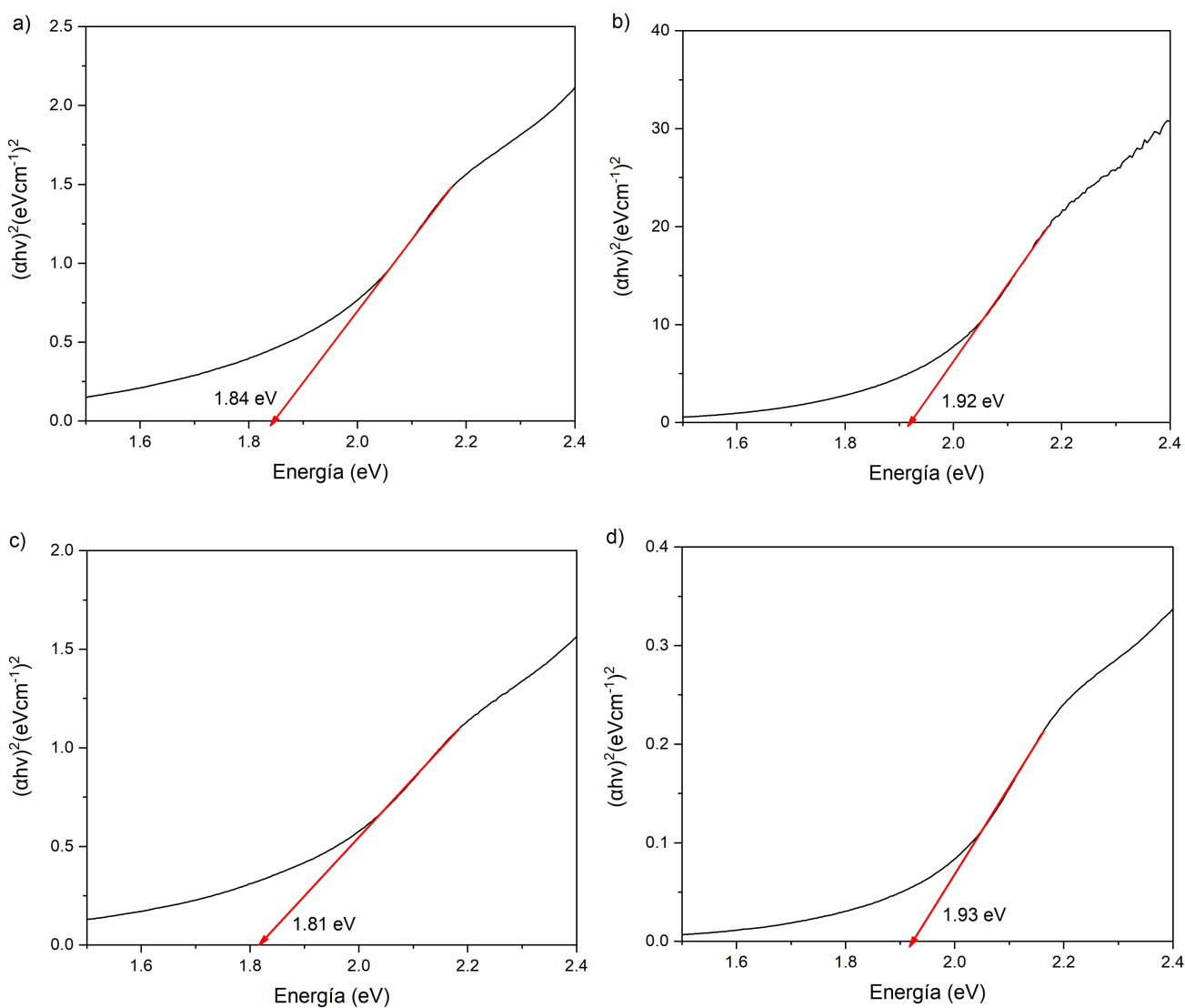


Figura 29. Diagrama de Tauc para transiciones directas de hemateno exiliado durante 4 h en a) agua, b) butanol, c) etanol y d) DMF.

En la figura 30 se muestran los gráficos de Tauc y los valores de la banda de energía prohibida con transiciones indirectas para las muestras de hemateno exfoliadas durante cuatro horas. Los resultados muestran valores de 1.53 eV para el hemateno exfoliado en agua, 1.56 eV en butanol, 1.58 eV en etanol y 1.63 eV en DMF.

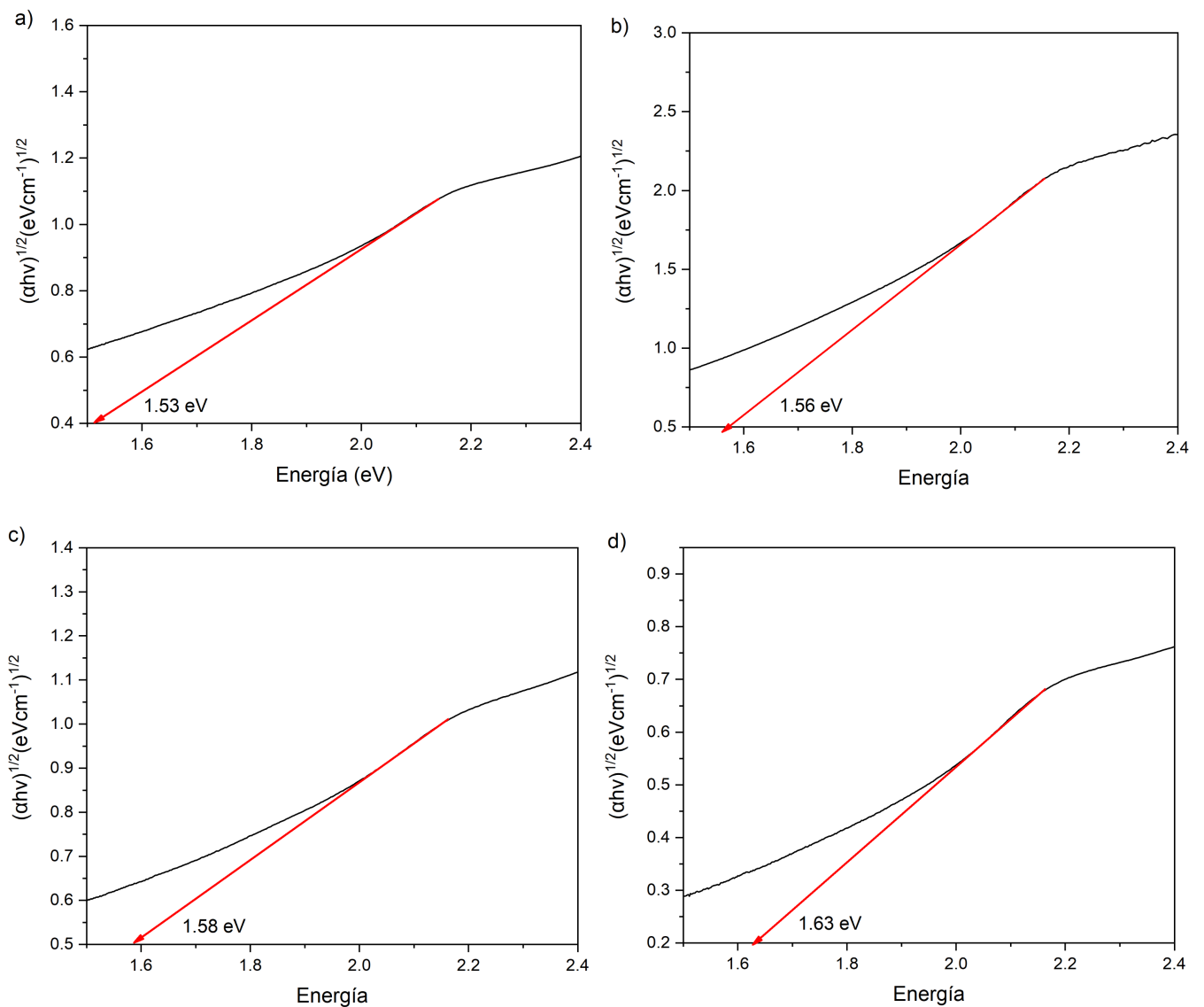


Figura 30. Diagrama de Tauc para transiciones indirectas de hemateno exiliado durante 4 h en a) agua, b) butanol, c) etanol y d) DMF.

En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos a partir del análisis de los espectros de absorción UV-Vis: concentración, rendimiento, y los valores de la banda de energía prohibida con transiciones indirectas para las muestras de hemateno exfoliadas durante cuatro horas.

Tabla 2. Concentración, rendimiento, y los valores de la banda de energía prohibida para las muestras de hemateno exfoliadas durante 4 horas.

Muestra	Concentración (ppm)	Rendimiento (%)	Band gap directo (eV)	Band gap indirecto (eV)
Hemateno exfoliado en agua	120	12	1.84	1.53
Hemateno exfoliado en butanol	495	49.5	1.92	1.56
Hemateno exfoliado en etanol	106	10.6	1.81	1.58
Hemateno exfoliado en DMF	52	5.2	1.93	1.63

5.6 Resultados Computacionales

5.6.1 Potenciales electrostáticos

En la figura 31 se presentan las isosuperficies de potenciales electrostáticos obtenidos para la hematita. En la figura se observa que los oxígenos muestran cargas negativas (zonas de color rojo), mientras que los átomos de hierro muestran cargas positivas (zonas de color azul), indicando que las regiones de la superficie de la hematita son susceptibles de interacción con solventes polares.

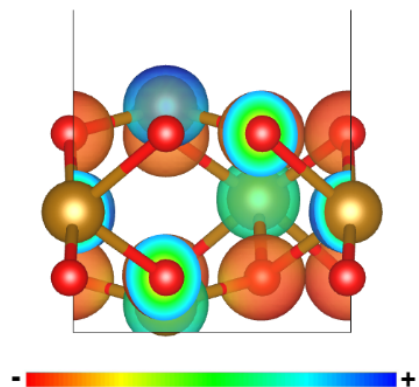


Figura 31. Mapa de potenciales electrostáticos de hemateno.

Para los solventes estudiados, representados en la figura 31, se observan distintos grados de polaridad. Para el caso del agua, se muestran zonas de carga positiva en los hidrógenos y negativa en los oxígenos. En contraste, tanto el butanol como el etanol presentan neutralidad en sus cadenas de carbono y polaridad en los grupos hidroxilo (OH), donde el oxígeno es negativo y el hidrógeno positivo. Por otro lado, el DMF exhibe cargas positivas en los hidrógenos y negativas en el oxígeno.

Estas características de polaridad de los solventes tienen implicaciones directas durante el proceso de exfoliación, debido a que estas pueden interactuar con las cargas positivas y negativas en la superficie de la hematita, promoviendo la separación de las capas.

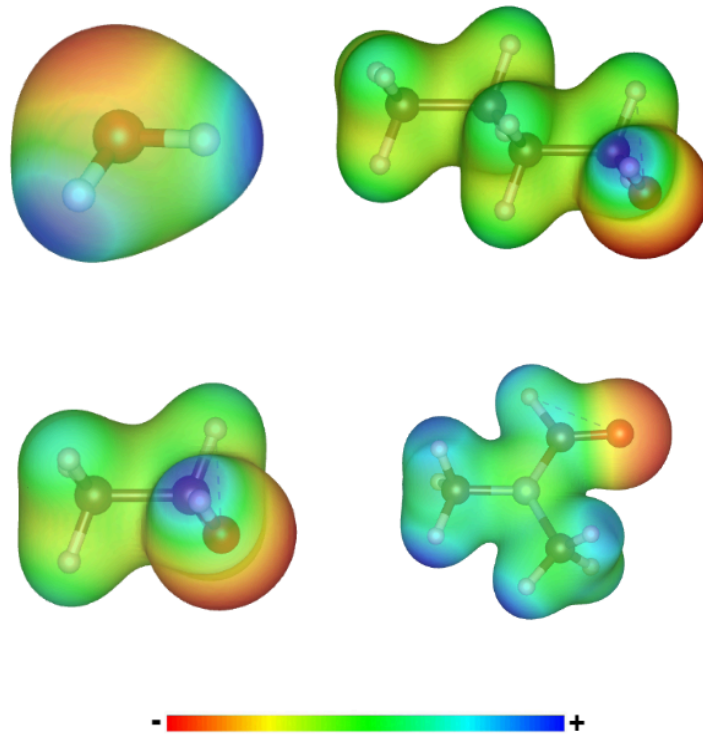


Figura 32. Mapa de potenciales electrostáticos del a) agua, b) butanol, c) etanol y d) DMF.

5.6.2 Simulación de exfoliación

En la figura 33 se muestra una gráfica del cambio de energía al incrementar gradualmente la distancia entre dos capas de hemateno, partiendo de una distancia inicial d_0 de 2.12 Å, correspondiente al enlace Fe-O entre las capas. Cuando el incremento de la distancia entre las capas de hemateno es de 1 Å, se observa un cambio significativo en la energía, con un incremento de 2.92 eV. Este incremento puede ser debido a un reordenando de las capas buscando un equilibrio entre fuerzas de repulsión y atracción, hasta llegar a un mínimo de energía donde puedan coexistir las dos capas aisladas.

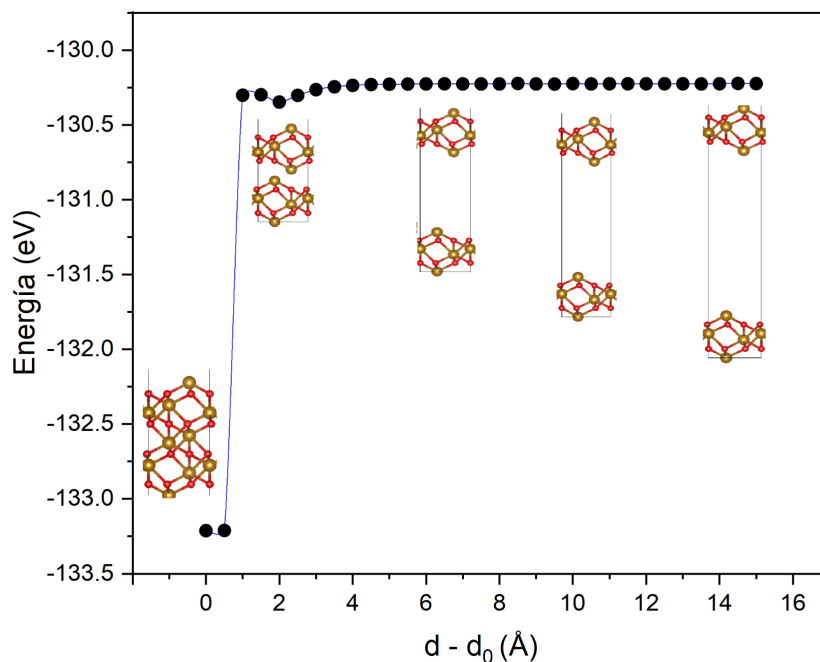


Figura 33. Energía en función de la distancia de separación ($d-d_0$) en el proceso de exfoliación.

En la Figura 34 se pueden observar con mayor detalle los cambios en las energías al aumentar la distancia entre las capas de hemateno, después de que estas dejan de formar enlaces, es decir, a partir de más de 1 Å. La energía disminuye cuando la distancia alcanza los 2 Å, debido a que a esta distancia se encuentre el límite entre las fuerzas de interacción y repulsión entre capas adyacentes. A partir de este punto, la energía comienza a aumentar gradualmente hasta estabilizarse en -130.2 eV al separar las capas de hemateno 5 Å, lo que significa que a partir de 5 Å las capas ya se comportan como sistemas aislados. Al incrementar la distancia entre las capas de hemateno, no se observan cambios significativos en la energía, ya que estas capas no interactúan, sin efectos notables debido al vacío que las separa

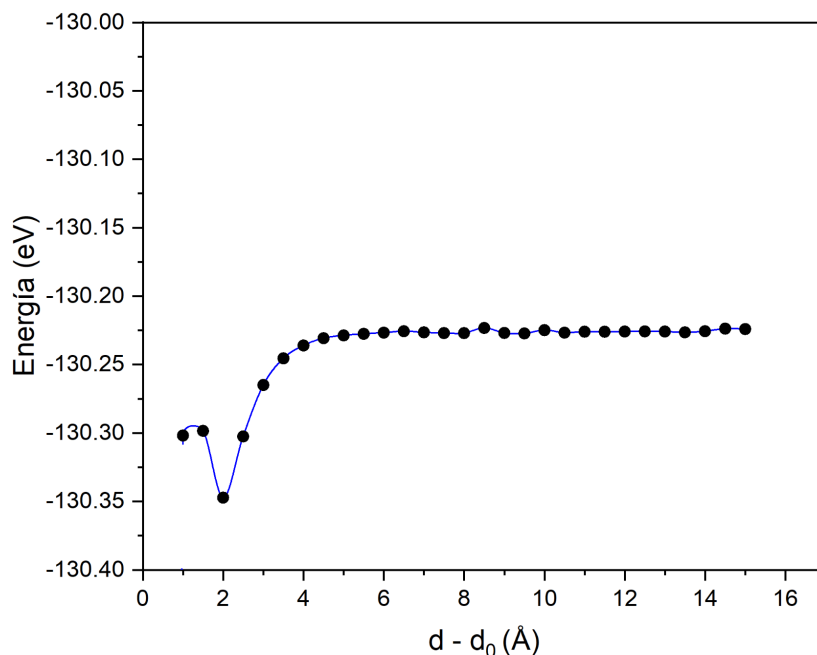


Figura 34. Energía en función de la distancia de separación ($d - d_0$) en el proceso de exfoliación.

A partir de los resultados obtenidos del modelado del proceso de exfoliación se calculó la energía de exfoliación por unidad de área que se define como [79]:

$$E_{\text{exfoliación}} = (E - E_{\text{bulto}}) / 2 \text{ Area} . \quad (13)$$

La energía de exfoliación obtenida para el hemateno es 0.96 J/m^2 , significativamente superior a la del grafeno de 0.37 J/m^2 , que se suele tomar como referencia para determinar si es posible exfoliar un material [79]. Sin embargo, este valor se encuentra dentro del rango de energías de exfoliación reportadas para materiales 2D del tipo no van der Waals que han sido exfoliados exitosamente [80].

Con el fin de tener un modelado cercano a los resultados experimentales, se realizó un estudio del proceso de exfoliación utilizando etanol como solvente. En la figura 35 se muestra el estado inicial y final del modelado de la exfoliación de hemateno con etanol. Al evaluar las distancias entre las capas de hemateno en el estado inicial y el estado final, después de la relajación, se observa que la distancia aumentó 1.55 \AA , pasando de 3.59 \AA a 5.04 \AA . Estos resultados muestran

que la presencia de etanol durante la exfoliación favorece la separación de las capas de hemateno, a una distancia en la que las capas de hemateno ya no interactúan de acuerdo a los resultados del proceso de exfoliación descritos anteriormente

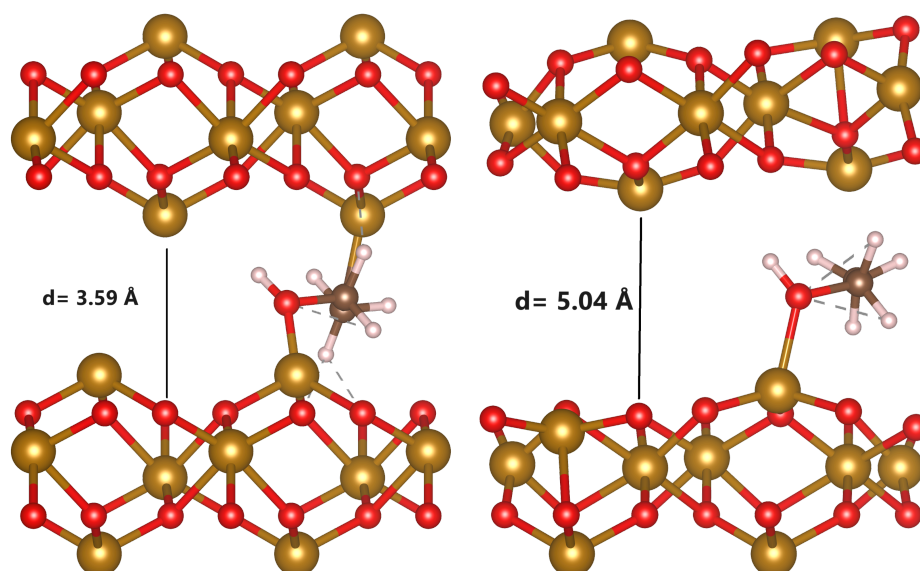


Figura 35. Estado inicial y final de la simulación de la exfoliación de hemateno con etanol.

En los estados finales del modelado de la exfoliación de hemateno, se observó una deformación en la estructura del material, especialmente en las capas inferiores, esto debido a los efectos de superficie, tanto en las simulaciones sin la presencia de etanol como en aquellas con una molécula de etanol (Fig. 36). Al estar la hematita como material tridimensional, esta presentaba un arreglo que contribuía a la estabilidad estructural del material. Sin embargo, al exfoliar y obtener las estructuras 2D, la simetría del material se deforma ligeramente. Este cambio resultó en un nuevo arreglo que busca minimizar la energía.

Sin embargo, al comparar la estructura final en ambos casos, se observa que la deformación es menor en presencia de etanol. Específicamente, al analizar algunos enlaces de la estructura cristalina, se nota un cambio menor en la distancia de enlace en la región donde está presente la molécula de etanol. Por ejemplo, un enlace Fe-O tiene una distancia de 1.92 \AA en la estructura sin etanol,

mientras que en la estructura con etanol esta distancia es de 2.18 Å, lo que se acerca más a los 2.21 Å observadas en las capas superiores del hemateno, mostrando una menor deformación cuando el etanol está presente.

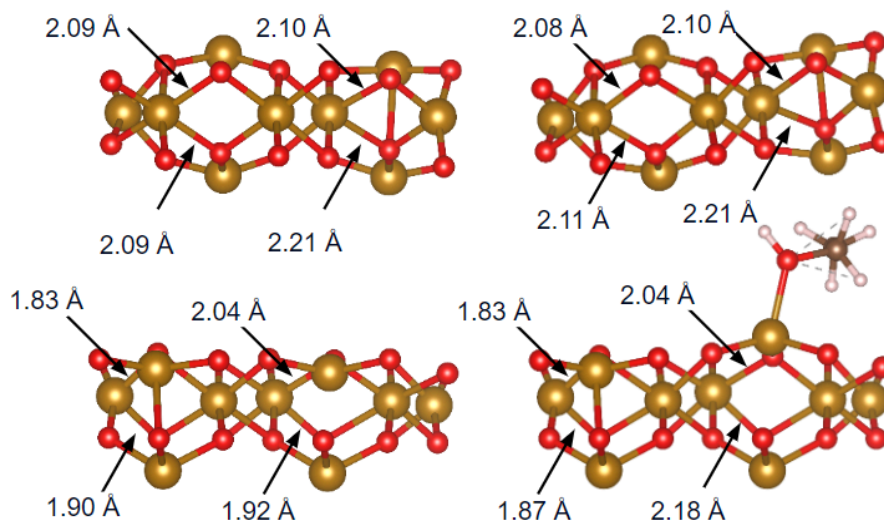


Figura 36. Vista lateral de la exfoliación de hemateno sin moléculas y con la presencia de una molécula de etanol, mostrando las distancias de los enlaces principales.

Esta diferencia también se puede observar al comparar sus alturas entre las estructuras inferiores de hemateno (Fig. 37). La altura de la estructura con presencia de etanol aumentó 0.37 Å, mientras que la altura de la estructura sin etanol disminuyó 0.52 Å, lo que corresponde a una desviación del 8% y del 20% con respecto de la altura ideal, respectivamente, mostrando un cambio significativamente mayor cuando el etanol está ausente.

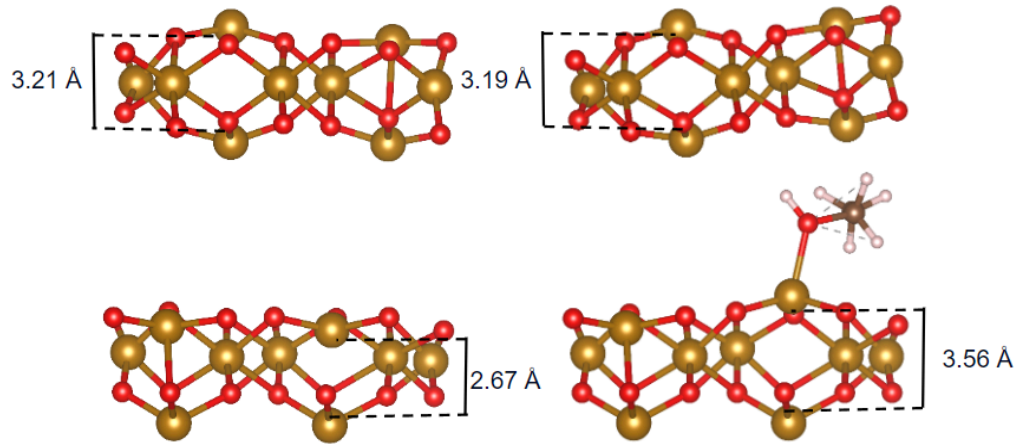


Figura 37. Vista lateral de la exfoliación de hemateno sin moléculas y con la presencia de una molécula de etanol, mostrando las alturas.

Las diferencias en las distancias de enlace y alturas entre las estructuras de hemateno exfoliadas sin etanol y en presencia de etanol muestran que hay una menor deformación en la estructura cuando se está en presencia de etanol. Esto indica que, una vez exfoliada la hematita, la presencia de etanol proporciona una mayor estabilidad a las hojas de hemateno, lo cual también podría indicar un mayor porcentaje de hematita exfoliada en hemateno, dado que las deformaciones encontradas cuando el solvente no está presente podrían dar como resultado baja cristalinidad, e incluso variaciones no deseadas en las propiedades del hemateno.

Capítulo 6. Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis de hemateno mediante un proceso de exfoliación en fase líquida a partir de hematita y utilizando diversos solventes polares: agua, etanol, butanol y DMF. La exfoliación del hemateno se realizó con asistencia de ultrasonido, variando los tiempos de exfoliación para cada solvente. Además, se desarrollaron estudios teóricos utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad para estudiar el proceso de exfoliación, así como las interacciones entre el etanol y las capas de hematita durante la exfoliación.

Los resultados obtenidos muestran que se logró la exfoliación de la hematita. La espectroscopia Raman reveló cambios en los modos vibracionales característicos de la hematita, lo que indica la formación de hemateno y sugiere un confinamiento cuántico de fonones en las láminas exfoliadas.

La microscopía de fuerza atómica mostró espesores nanométricos para las muestras obtenidas con los diferentes solventes, pero solo se logró obtener hemateno con butanol y etanol, con espesores de 8 y 4 nm, respectivamente.

La microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión confirmaron la exfoliación de la hematita. En SEM se observaron diferencias significativas entre el material en bulto y las muestras exfoliadas. Las imágenes de TEM revelaron la presencia de hojas de hemateno superpuestas.

Los estudios ópticos realizados mediante espectroscopia UV-Vis mostraron dos picos de absorción característicos del hemateno, correspondientes a transiciones electrónicas, lo que confirma la exfoliación de la hematita. A partir de los espectros de absorción, se estimaron las concentraciones de las muestras exfoliadas durante 4 horas, obteniendo rendimientos del 12% para el hemateno exfoliado en agua, 10.6% para el exfoliado en etanol, y 5.2% para el exfoliado en DMF. Estos rendimientos sugieren que el butanol y el etanol no sólo son más efectivos en la obtención de láminas más delgadas, sino también en la cantidad de material producido en comparación con el DMF. Además, se calculó la banda de energía prohibida, obteniendo valores de band gaps directos entre 1.81 eV y 1.93 eV e

indirectos en un rango de 1.53 eV a 1.63 eV.

Con el modelado computacional basado en DFT, se determinó que la energía de exfoliación por unidad de área para el hemateno fue de 0.96 J/m², lo que indica que es un material 2D no van der Waals que puede ser exfoliado. También se observó que la presencia de etanol durante la exfoliación facilita la separación de las capas de hemateno y le proporciona cierta estabilidad.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el butanol y el etanol no solo se presentan como alternativas más seguras que el DMF, sino también más eficientes para la síntesis de hemateno mediante exfoliación en fase líquida. Estos resultados abren nuevas posibilidades para la aplicación del hemateno en tecnologías futuras y demuestran la importancia de la selección del solvente en la obtención de láminas de hemateno por medio de exfoliación en fase líquida.

Referencias

- [1] Zhang, X., Hou, L., Ciesielski, A., Samorì, P. (2016). 2D materials beyond graphene for high-performance energy storage applications. *Advanced Energy Materials*, 6(23), 1600671.
- [2] Jayakumar, A., Surendranath, A., Mohanan, P. V. (2018). 2D materials for next generation healthcare applications. *International journal of pharmaceutics*, 551(1-2), 309-321.
- [3] Mas-Balleste, R., Gomez-Navarro, C., Gomez-Herrero, J., Zamora, F. (2011). 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3(1), 20-30.
- [4] Le, T. H., Oh, Y., Kim, H., Yoon, H. (2020). Exfoliation of 2D materials for energy and environmental applications. *Chemistry–A European Journal*, 26(29), 6360-6401.
- [5] Gonzalez, R. I., Mella, J., Díaz, P., Allende, S., Vogel, E. E., Cardenas, C., Munoz, F. (2019). Hematene: a 2D magnetic material in van der Waals or non-van der Waals heterostructures. *2D Materials*, 6(4), 045002.
- [6] Puthirath Balan, A., Radhakrishnan, S., Woellner, C. F., Sinha, S. K., Deng, L., Reyes, C. D. L., Ajayan, P. M. (2018). Exfoliation of a non-van der Waals material from iron ore hematite. *Nature nanotechnology*, 13(7), 602-609.
- [7] Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S., Coleman, J. N. (2013). Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 340(6139), 1226419.
- [8] Sherwood, J., Albericio, F., de la Torre, B. G. (2024). N, N-Dimethyl Formamide European Restriction Demands Solvent Substitution in Research and Development. *ChemSusChem*, 17(8), e202301639.

[9] European Commission, "Commission regulation (EU) 2021/2030 of 19 November 2021 amending annex XVII to regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards N,N-dimethylformamide"

[10] Fulekar, M. H., Pathak, B. (2017). Environmental nanotechnology. CRC Press.

[11] Joudeh, N., Linke, D. (2022). Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *Journal of Nanobiotechnology*, 20(1), 262.

[12] Geim, A. K., Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3), 183-191.

[13] Deshmukh, K., Kovářík, T., Pasha, S. K. (2020). State of the art recent progress in two dimensional MXenes based gas sensors and biosensors: A comprehensive review. *Coordination Chemistry Reviews*, 424, 213514.

[14] Li, Jun (2019). Two-dimensional Materials: Growth, Characterization, and Simulation. Carnegie Mellon University.

[15] Balan, A. P., Puthirath, A. B., Roy, S., Costin, G., Oliveira, E. F., Saadi, M. A. S. R., Ajayan, P. M. (2022). Non-van der Waals quasi-2D materials; recent advances in synthesis, emergent properties and applications. *Materials Today*, 58, 164-200.

[16] Gupta, A., Sakthivel, T., Seal, S. (2015). Recent development in 2D materials beyond graphene. *Progress in Materials Science*, 73, 44-126.

[17] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Firsov, A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films.

science, 306(5696), 666-669.

[18] Geim, A. K., Grigorieva, I. V. (2013). Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499(7459), 419-425.

[19] Friedrich, R., Ghorbani-Asl, M., Curtarolo, S., Krasheninnikov, A. V. (2022). Data-driven quest for two-dimensional non-van der Waals materials. *Nano Letters*, 22(3), 989-997.

[20] Mishra, M., Chun, D. M. (2015). α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*, 498, 126-141.

[21] Sivula, K., Le Formal, F., Grätzel, M. (2011). Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes. *ChemSusChem*, 4(4), 432-449.

[22] Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., Kim, W. S. (2015). Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and technology of advanced materials*, 16(2), 023501.

[23] Liu, H., Fan, X., Li, Y., Guo, H., Jiang, W., Liu, G. (2023). Hematite-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting: Performance, understanding, and possibilities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109224.

[24] Xie, H., Li, Z., Cheng, L., Haidry, A. A., Tao, J., Xu, Y., ... and Ou, J. Z. (2022). Recent advances in the fabrication of 2D metal oxides. *Iscience*, 25(1).

[25] Motlagh, P. Y., Khataee, A., Hassani, A., Orooji, Y. (2023). Facile and environmentally friendly synthesis of highly efficient two-dimensional hematene nanosheets for photocatalytic applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 126, 465-479.

[26] Koutsioukis, A., Florakis, G., Samartzis, N., Yannopoulos, S. N., Stavrou, M., Theodoropoulou, D., Georgakilas, V. (2023). Green synthesis of ultrathin 2D nanoplatelets, hematene and magnetene, from mineral ores in water, with strong optical limiting performance. *Journal of Materials Chemistry C*, 11(9), 3244-3251.

[27] Gao, C., Singh, C. V. (2023). Mechanical properties and magnetic and electronic properties tuned via strain in two-dimensional non-van der Waals hematene. *Nuclear Analysis*, 2(1), 100061.

[28] Coleman, J. N., Lotya, M., O'Neill, A., Bergin, S. D., King, P. J., Khan, U., Nicolosi, V. (2011). Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 331(6017), 568-571.

[29] Paolucci, V., D'Olimpio, G., Lozzi, L., Mio, A. M., Ottaviano, L., Nardone, M., Politano, A. (2020). Sustainable liquid-phase exfoliation of layered materials with nontoxic polarclean solvent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(51), 18830-18840.

[30] Gomez, C. V., Guevara, M., Tene, T., Villamagua, L., Usca, G. T., Maldonado, F., Caputi, L. S. (2021). The liquid exfoliation of graphene in polar solvents. *Applied Surface Science*, 546, 149046.

[31] Mukhopadhyay, T. K., Datta, A. (2017). Deciphering the role of solvents in the liquid phase exfoliation of hexagonal boron nitride: A molecular dynamics simulation study. *the Journal of Physical Chemistry C*, 121(1), 811-822.

[32] Mallick, P. K. (2023). Raman Spectroscopy. In *Fundamentals of Molecular Spectroscopy* Springer

[33] Bhojani, A. K., Singh, S., Singh, D. K. (2024). *Raman Spectroscopy: Advances and Applications*. Springer.

[34] Ramos, J. C., Luna, A. E. V., LIMA, C. M. O. Espectroscopia Raman y sus aplicaciones/Raman spectroscopy and its applications..

[35] Ibáñez, C. A. (2004). Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales. Ministerio de Educación.

[36] McMULLAN, D. (2008). The early development of the scanning electron microscope. In Biological Low-Voltage Scanning Electron Microscopy (pp. 1-25). New York, NY: Springer New York.

[37] Stokes, D. (2008). Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM). John Wiley & Sons.

[38] Williams, D. B., Carter, C. B. (2009). Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Springer.

[39] Reimer, L., Kohl, H. (2008). Transmission electron microscopy: physics of image (Vol. 36). Springer..

[40] Resta, Vincenzo Rodríguez, Carmen. (2011). Propiedades morfológicas y ópticas de nanopartículas de oro producidas o procesadas mediante técnicas láser.

[41] Xia, F., Rangelow, I. W., Youcef-Toumi, K. Active Probe Atomic Force Microscopy.

[42] Yuan, S., Liu, L., Wang, Z., Xi, N. (2020). AFM-based observation and robotic nano-manipulation. Springer.

[43] Faraldos, M., Goberna, C. (2021). Técnicas de análisis y caracterización de materiales.

[44] Colpan, C. O., Nalbant, Y., & Ercelik, M. (2018). 4.28 fundamentals of fuel cell technologies.

[45] Förster, H. (2004). UV/vis spectroscopy. Characterization I: 337-426. Springer.

[46] Perkampus, H. H. (2013). UV-VIS Spectroscopy and its Applications. Springer Science & Business Media.

[47] Wachs, I. E., Bañares, M. A. (Eds.). (2023). Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization. Springer Nature.

[48] Gohain, N. (2009). Studies on the structure and function of phenazine modifying enzymes PhzM and PhzS involved in the biosynthesis of pyocyanin.

[49] MACIAS, M. (2019). Estudio por primeros-principios de la superficie de cromo (001) inducida con nitrógeno. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.

[50] Ghossoub, M. (2016). First principles investigation of heterogeneous catalysis on metal oxide surfaces. University of Toronto (Canada).

[51] Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B), B864.

[52] Capelle, K. (2006). A bird's-eye view of density-functional theory. Brazilian journal of physics, 36, 1318-1343.

[53] David, J., Guerra, D., Fuentealba, P. (2017). Teoría de las funcionales de la densidad . Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Departamento de Física. Santiago, Chile.

[54] Lewars E. (2004). Computational Chemistry. Introduction to the Theory and

Applications of Molecular and Quantum Mechanics.

[55] Jönsson, J. (2020). Electronic transitions and correlation effects: From pure elements to complex materials (Vol. 2053). Linköping University Electronic Press.

[56] Sandoval G. (2022). Estudio de la influencia de los grupos hidroxilo en el depósito por capa atómica para el crecimiento de ZnO sobre grafeno. Universidad Autónoma de Baja California.

[57] H' Linh H' M'ök. (2019). Estudio teórico sobre las propiedades multiferroicas en heteroestructuras de BiFeO₃/La₂/3Sr₁/3MnO₃ por primeros principios. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.

[58] Villa Ortega, V. (2017). Pseudopotenciales transferibles para elementos de transición en la Teoría del Funcional de la Densidad.

[59] Capelle, K., Lima, N. A., Silva, M. F., Oliveira, L. N. D. (2003). Density-functional theory for the hubbard model: numerical results for the luttinger liquid and the mott insulator. In The fundamentals of electron density, density matrix and density functional theory in atoms, molecules and the solid state (pp. 145-168). Springer Netherlands.

[60] Kresse, G., Hafner, J. J. P. R. B. (1993). Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. Physical Review B, 48(17), 13115.

[61] Kresse, G., Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Computational materials science, 6(1), 15-50.

[62] Rohrbach, A., Hafner, J., Kresse, G. (2004). Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and chromia: Influence of strong electronic correlations. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 70(12), 125426.

- [63] Zhou, Z., Huo, P., Guo, L., Prezhd, O. V. (2015). Understanding hematite doping with group IV elements: a DFT+ U study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(47), 26303-26310.
- [64] De Faria, D. L., Venâncio Silva, S., de Oliveira, M. T. (1997). Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman spectroscopy*, 28(11), 873-878.
- [65] McCarty, K. F. (1988). Inelastic light scattering in α -Fe₂O₃: Phonon vs magnon scattering. *Solid state communications*, 68(8), 799-802.
- [66] Cardona, M., Guntherodt, G. (1982). *Light-Scattering in Solids. 2. Basic Concepts and Instrumentation-Introduction*. *Topics in Applied Physics*, 50, 1-18.
- [67] Chubukov, A. V., Frenkel, D. M. (1995). Resonant two-magnon Raman scattering in antiferromagnetic insulators. *Physical review letters*, 74(15), 3057.
- [68] Campbell, I. H., Fauchet, P. M. (1986). The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Communications*, 58(10), 739-741.
- [69] Chahal, S., Kauzlarich, S. M., Kumar, P. (2021). Microwave synthesis of hematene and other two-dimensional oxides. *ACS Materials Letters*, 3(5), 631-640.
- [70] Dzibelová, J., Hejazi, S. H., Šedajová, V., Panáček, D., Jakubec, P., Baďura, Z., Zbořil, R. (2023). Hematene: A sustainable 2D conductive platform for visible-light-driven photocatalytic ammonia decomposition. *Applied Materials Today*, 34, 101881.
- [71] Chacham, H., Santos, J. C., Pacheco, F. G., Silva, D. L., Martins, R. M., Del’Boccio, J. P., Cançado, L. G. (2020). Controlling the morphology of nanoflakes obtained by liquid-phase exfoliation: implications for the mass production of 2D

materials. *ACS Applied Nano Materials*, 3(12), 12095-12105.

[72] Jawaid, A., Nepal, D., Park, K., Jespersen, M., Qualley, A., Mirau, P., Vaia, R. A. (2016). Mechanism for liquid phase exfoliation of MoS₂. *Chemistry of Materials*, 28(1), 337-348.

[73] Stavrou, M., Chazapis, N., Georgakilas, V., Couris, S. (2023). 2D Non-van der Waals Nanoplatelets of Hematene and Magnetene: Nonlinear Optical Response and Optical Limiting Performance from UV to NIR. *Chemistry–A European Journal*, 29(64), e202301959.

[74] Grave, D. A., Yatom, N., Ellis, D. S., Toroker, M. C., Rothschild, A. (2018). The “Rust” challenge: on the correlations between electronic structure, excited state dynamics, and photoelectrochemical performance of hematite photoanodes for solar water splitting. *Advanced Materials*, 30(41), 1706577.

[75] Zou, B., Huang, W., Han, M. Y., Li, S. F. Y., Xiaochun, W., Zhang, Y., Wang, R. (1997). Anomalous optical properties and electron-phonon coupling enhancement in Fe₂O₃ nanoparticles coated with a layer of stearates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(9), 1315-1320.

[76] Delgado, R. (2022). Misuse of Beer–Lambert Law and other calibration curves. *Royal Society open science*, 9(2), 211103.

[77] Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627-637.

[78] Coulter, J. B., & Birnie III, D. P. (2018). Assessing Tauc plot slope quantification: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*, 255(3), 1700393.

[79] Li, X., Lv, H., Liu, X., Jin, T., Wu, X., Li, X., Yang, J. (2021). Two-dimensional

bipolar magnetic semiconductors with high Curie-temperature and electrically controllable spin polarization realized in exfoliated Cr (pyrazine) 2 monolayers. *Science China Chemistry*, 64, 2212-2217.

[80] Barnowsky, T., Krasheninnikov, A. V., & Friedrich, R. (2023). A New Group of 2D Non-van der Waals Materials with Ultra Low Exfoliation Energies. *Advanced Electronic Materials*, 9(4), 2201112.

Anexos

Se muestra el mapeo elemental EDS de la muestras de hemateno exfoliadas durante 4 horas con butanol (fig. 38), DMF (fig. 39) y agua (fig. 40). Así como los espectros EDS para las muestras exfoliadas con butanol (fig. 41) y DMF (fig. 42).

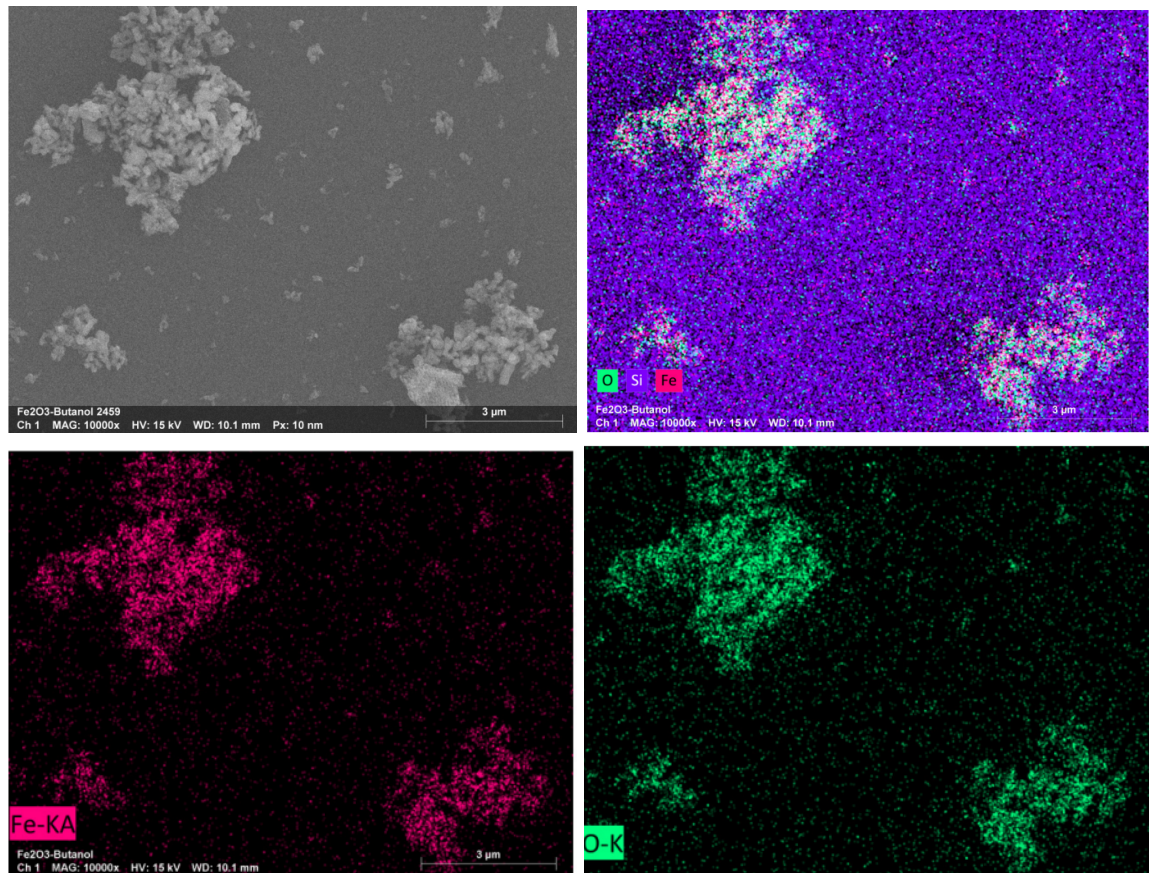
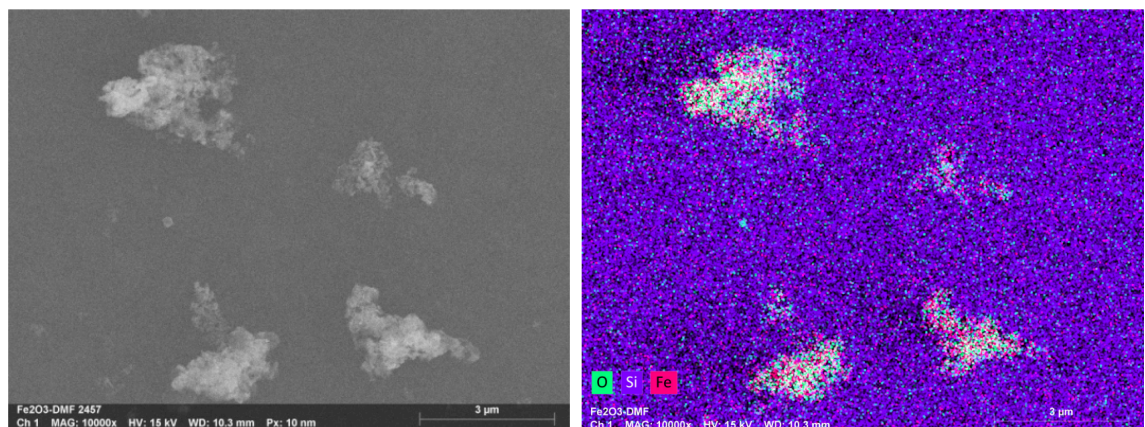


Figura 38. Mapeo elemental EDS de hemateno exfoliado 4 horas con butanol.



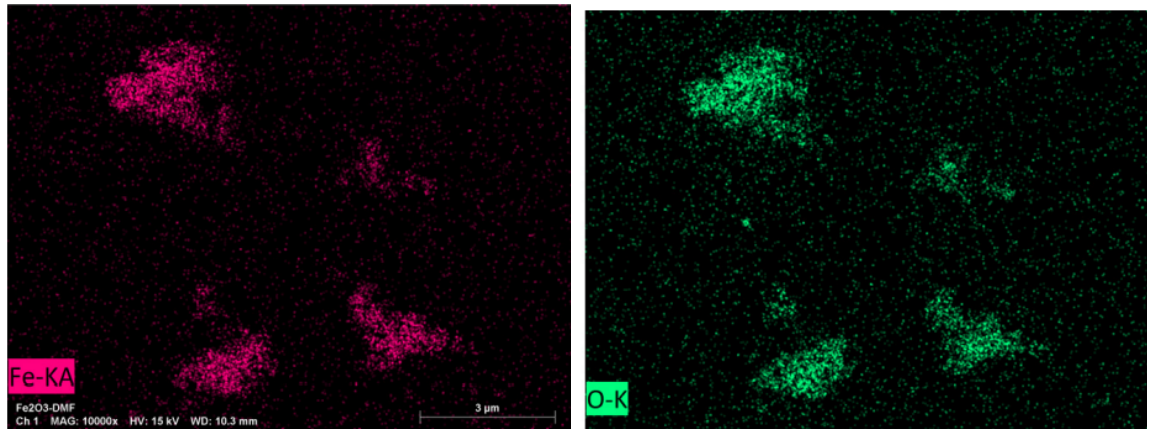


Figura 39. Mapeo elemental EDS de hemateno exfoliado 4 horas con DMF.

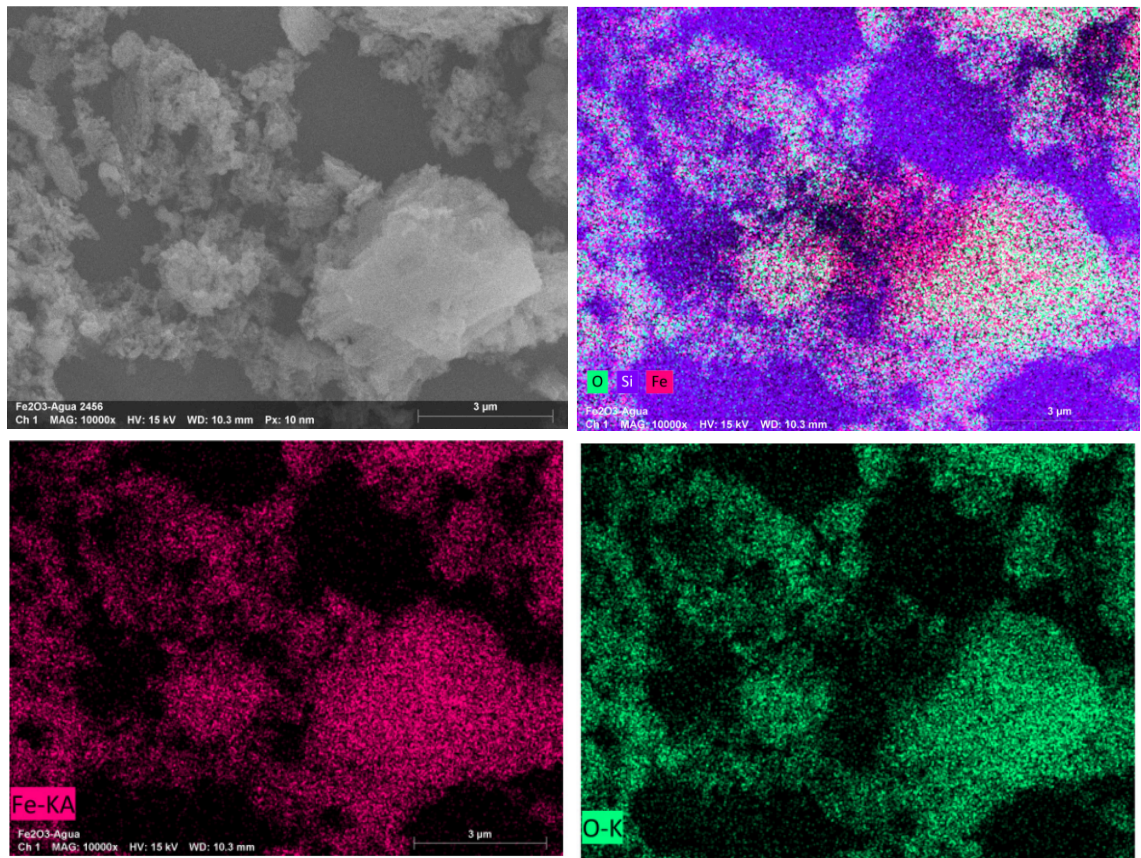


Figura 40. Mapeo elemental EDS de hemateno exfoliado 4 horas con agua.

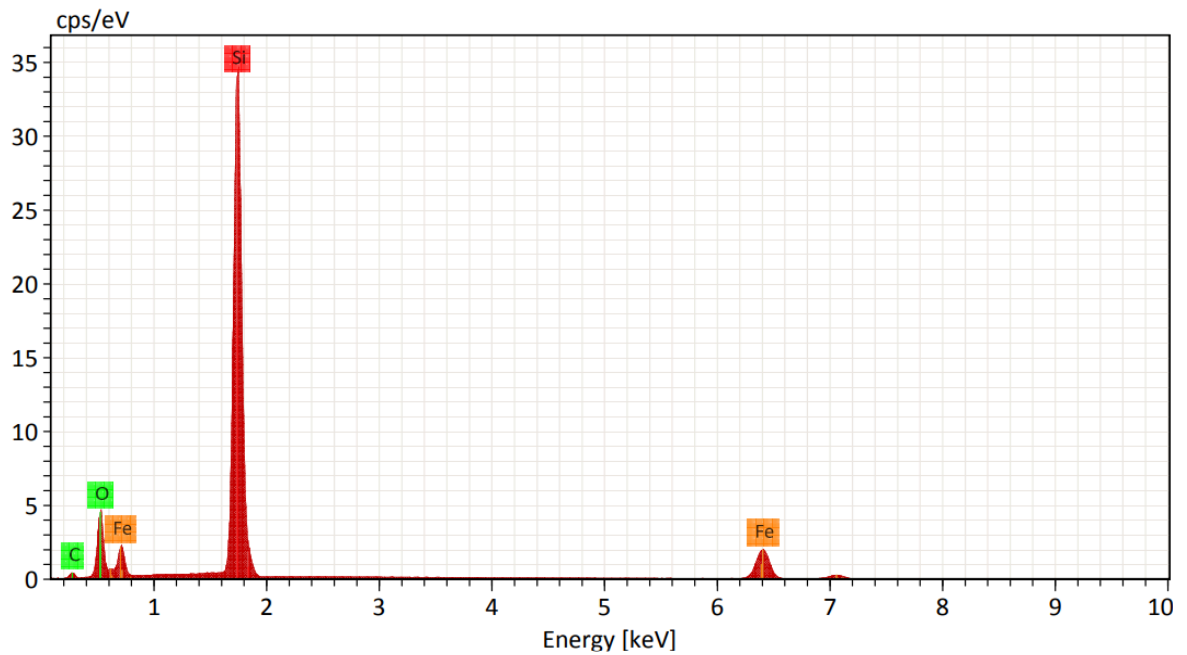


Figura 41. Espectro EDS para hemateno exfoliado 4 h con butanol.

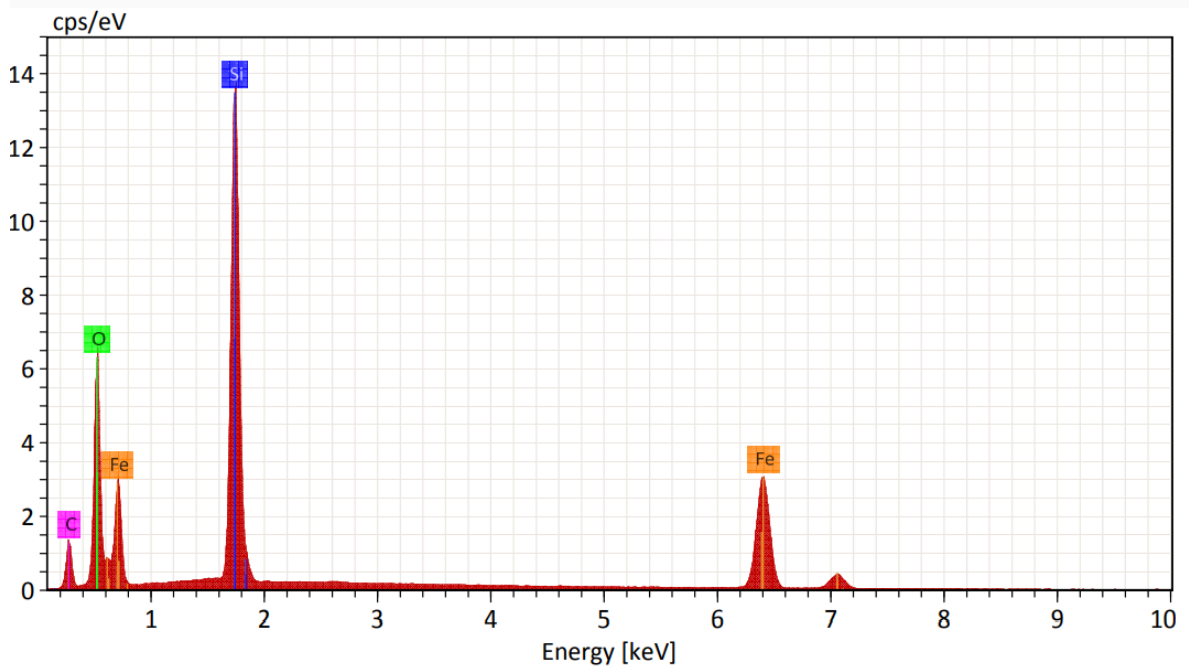


Figura 42. Espectro EDS para hemateno exfoliado 4 h con DMF.