

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA  
DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES



“Desarrollo de Nanocompositos Poliméricos por Impresión 3D  
Reforzados con Materiales 2D de Diferente Índole: Propiedades  
Mecánicas, Térmicas y Eléctricas”.

TESIS

Que para obtener el Título de Doctor en Ciencias

Presenta

**M.I. Jacobo Jiménez Rodríguez**

Dirigido por:

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía

Dra. Ana Laura Martínez Hernández

Dr. Carlos Velasco Santos

2025



# Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT).

A la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex).

Quiero expresar mi más profunda gratitud al Dr. Carlos Velasco Santos por su tiempo invaluable, su constante motivación y las oportunidades que me brindó para aprender, explorar y crecer, tanto en el ámbito académico como personal. Su apoyo ha sido fundamental para mi desarrollo.

De manera especial, agradezco al Dr. Óscar Fernando Olea, mi director, por su guía cercana, su disposición incondicional y su confianza en mi trabajo.

A la Dra. Ana Laura Martínez Hernández, a la Dra. Susana Hernández López, al Dr. Gonzalo Martínez Barrera y al Dr. Enrique Viguera Santiago por su continua asesoría y por ser parte de mi comité evaluador.

Al Laboratorio de Materiales Avanzados y Nanotecnología del Instituto Tecnológico de Querétaro (TecNM), al Dr. Eduardo Enrique Pérez Ramírez, a la Dra. Cynthia Graciela Flores Hernández, al Dr. Juventino López Barroso, a la Dra. Blanca Marisol Domínguez Martínez, a la M.I. Dunia del Carmen Jiménez Ordóñez, a la M.I. Lucero Treviño y al M.I. Henri B. por el apoyo en la fase experimental y de caracterización.

A Fabiola Mendoza, Josué Hernández y Ricardo Serrato por su orientación en las actividades del laboratorio. A las alumnas de servicio social Elizabeth Pérez y Alejandra Olvera por su ayuda en la operación del filabot.

Reconozco el invaluable apoyo de la I.B.Q. María de Lourdes Palma Tirado por su asistencia en los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión en el Instituto de Neurobiología de la UNAM.

Asimismo, expreso mi gratitud a la Dra. Marina Vega por su ayuda en los análisis de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido en el Centro de Geociencias de la UNAM.

Al M.I. Luis Daniel Salas de CIDESI por su ayuda en las caracterizaciones de SEM-EDS.

Al Ing. Jesús Isaac Ruiz Vela del Laboratorio Nacional de Investigación en Tecnologías del Frío (LANITEF-CIDESI) por su ayuda con la caracterización de TGA-DSC.

A la Dra. Perla Elvia García Casillas del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por su apoyo en las caracterizaciones de WAXD.

A la I.Q. Ana Lourdes Rodríguez Villanueva del Laboratorio de Rayos X del FCQ-UASLP por su apoyo con las caracterizaciones de WAXD.

Al Dr. Miguel De Icaza Herrera del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada y al Dr. Vicente Amaya Amaya por el apoyo en las pruebas preliminares del efecto piezoeléctrico.

Al Dr. Francis Avilés Cetina, a Miguel Rivero-Ayala, a César Antonio Pérez Aranda y a Luis Itzkuautli Mondragón Herrera del Centro de Investigación Científica de Yucatán por su valioso apoyo en la caracterización mecánica y piezoeléctrica de los materiales.

Al Dr. Jorge Simón Rodríguez, Emmanuel Hernández y el equipo de la Universidad Autónoma de Zacatecas por su ayuda en la caracterización de los materiales para aplicaciones en blindaje electromagnético.

Finalmente, a mi familia, por su paciencia y apoyo incondicional en cada paso de este trabajo. Gracias por su constante acompañamiento.

# Resumen

En la búsqueda de materiales innovadores, la ciencia de materiales se ha consolidado como un campo esencial. Entre estos, los materiales 2D como los dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs) como el disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ), y los MXenes, una nueva familia de materiales 2D, han recibido considerable atención debido a sus propiedades únicas. Estos materiales se destacan por sus sobresalientes propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas y térmicas, además de su estructura, gran área superficial y química de superficie ajustables, lo que los convierte en candidatos prometedores para una amplia gama de aplicaciones. Por otro lado, el fluoruro de polivinilideno (PVDF), un polímero reconocido por su alta resistencia dieléctrica y comportamiento piezoeléctrico, además de propiedades mecánicas distintivas, ha despertado un interés significativo en diversas aplicaciones, que van desde la electrónica hasta la biomedicina. La integración de estos materiales en composites podría mejorar aún más sus propiedades y expandir su uso en campos como la electrónica, la energía y la biomedicina, ofreciendo soluciones avanzadas y versátiles para diversas aplicaciones tecnológicas.

Este proyecto se enfoca en el estudio y desarrollo de compuestos de PVDF reforzados con nanopartículas de diferente naturaleza, con el objetivo de mejorar diversas propiedades. Los nanomateriales empleados como refuerzo fueron sintetizados y caracterizados antes de su incorporación en los compuestos. Se estudiaron los parámetros de procesamiento del  $MoS_2$  exfoliado en fase líquida con disolvente orgánico y se monitorearon sus propiedades mediante las caracterizaciones de UV-Vis, XRD, Raman, SEM y TEM. La síntesis de los MXenes a partir de la fase precursora MAX fue desarrollada mediante el estudio de distintos parámetros reportados en la literatura, eligiendo los más apropiados para el proyecto. La caracterización de los materiales MXenes se realizó mediante UV-Vis, DRX, FTIR, Raman, SEM-EDX y TEM. Se identificaron las propiedades de los materiales MXenes, incluyendo la presencia de los grupos funcionales en la superficie laminar.

Este trabajo incluyó la aplicación de algoritmos de inteligencia artificial, específicamente redes neuronales artificiales optimizadas con algoritmos genéticos, para simular y optimizar el proceso de síntesis del  $MoS_2$  exfoliado.

La investigación de los nanocompuestos se dividió en dos etapas principales para abordar diferentes aspectos del estudio. En la primera etapa, se examinaron compuestos de PVDF con nanopartículas de  $MoS_2$  y  $Ti_3C_2T_x$  (MXenes), materiales seleccionados por su potencial para mejorar las propiedades del PVDF. Los nanocompuestos obtenidos en esta etapa

fueron estudiados exhaustivamente en sus propiedades estructurales mediante FTIR y WAXD, en sus propiedades térmicas mediante DSC y en sus propiedades mecánicas mediante ciclos de carga-descarga y ensayos de tensión a la rotura, utilizando como probetas los filamentos obtenidos del proceso de extrusión.

Durante la segunda etapa, se evaluaron compuestos de PVDF plastificado reforzado también con  $MoS_2$  y  $Ti_3C_2T_x$ , logrando la obtención de especímenes mediante impresión 3D. Este enfoque permitió explorar la capacidad de procesamiento mejorada del PVDF plastificado y su potencial para aplicaciones específicas que requieren una fabricación precisa y personalizada. Estos nanocompuestos fueron caracterizados en sus propiedades estructurales mediante FTIR y WAXD, en sus propiedades termo-mecánicas mediante TGA-DSC y DMA, y también se evaluaron en su respuesta piezoeléctrica mediante ensayos de compresión en sensores fabricados con las películas de los nanocompuestos. Además, se llevaron a cabo caracterizaciones en diferentes rangos del espectro electromagnético para evaluar las capacidades de los compuestos en el blindaje contra interferencias electromagnéticas (EMI). Las caracterizaciones que se hicieron fueron con un Anillo Resonante (SRR) en el rango de los 400 a los 600 MHz, con una Cavidad Resonante Perturbada en un rango de 2.25 a 2.35 GHz y con una Guía de Onda Rectangular WR-90 en el rango de frecuencia de 5 hasta 13 GHz. Esta investigación ha culminado en el desarrollo exitoso de compuestos de PVDF reforzados con nanopartículas, ofreciendo mejoras significativas en sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y electromagnéticas, lo que amplía su potencial de aplicación en diversos campos industriales. Además, el enfoque diversificado empleado, combinando técnicas de extrusión y manufactura aditiva, ha permitido superar desafíos clave en la integración de nanopartículas como refuerzos, abriendo nuevas posibilidades en la fabricación de materiales compuestos avanzados.

**Palabras clave:** PVDF, Compuesto, Impresión 3D, MXenes,  $MoS_2$  exfoliado, piezoelectricidad, Interferencia electromagnética.

# Abstract

In the search for innovative materials, materials science has emerged as an essential field. Among these, 2D materials such as transition metal dichalcogenides (TMDCs) like molybdenum disulfide ( $MoS_2$ ), and MXenes, a new family of 2D materials, have garnered considerable attention due to their unique properties. These materials stand out for their outstanding optical, mechanical, electrical, and thermal properties, as well as their adjustable structure, large surface area, and surface chemistry, making them promising candidates for a wide range of applications. On the other hand, polyvinylidene fluoride (PVDF), a polymer recognized for its high dielectric resistance and piezoelectric behavior, along with distinctive mechanical properties, has generated significant interest in various applications, ranging from electronics to biomedicine. The integration of these materials into composites could further enhance their properties and expand their use in fields such as electronics, energy, and biomedicine, offering advanced and versatile solutions for various technological applications.

This project focuses on the study and development of PVDF compounds reinforced with nanoparticles of different nature, with the aim of enhancing various properties. The nanomaterials used as reinforcement were synthesized and characterized before their incorporation into the compounds. Parameters for the liquid-phase exfoliation of  $MoS_2$  with organic solvent were studied, and its properties were monitored through UV-Vis, XRD, Raman, SEM, and TEM characterizations. The synthesis of MXenes from the precursor MAX phase was developed by studying parameters reported in the literature, selecting the most appropriate ones for the project. Characterization of the MXene materials was carried out using UV-Vis, XRD, FTIR, Raman, SEM-EDX, and TEM. The properties of MXene materials, including the presence of functional groups on the laminar surface, were identified.

The investigation of the nanocomposites was divided into two main stages to address different aspects of the study. In the first stage, PVDF compounds with  $MoS_2$  and  $Ti_3C_2T_x$  (MXenes) nanoparticles were examined, materials selected for their potential to improve PVDF properties. The nanocomposites obtained in this stage were thoroughly studied for their structural properties using FTIR and WAXD, their thermal properties using DSC, and their mechanical properties using load-unload cycles and tensile tests on filaments obtained from the extrusion process.

During the second stage, plasticized PVDF compounds reinforced with  $MoS_2$  and  $Ti_3C_2T_x$  were evaluated, achieving the production of specimens through 3D printing. This approach allowed exploration of the enhanced processability of plasticized PVDF and its potential for specific applications requiring precise and customized manufacturing. These nanocomposites were characterized in their structural properties using FTIR and WAXD, their thermo-mechanical properties using TGA-DSC and DMA, and their piezoelectric response using compression tests on sensors made from the nanocomposite films. Additionally, characterizations were conducted in different ranges of the electromagnetic spectrum to assess the compounds' capabilities in shielding against electromagnetic interference (EMI). These characterizations were performed with a Split Ring Resonator (SRR) in the range of 400 to 600 MHz, with a Perturbed Resonant Cavity in a range of 2.25 to 2.35 GHz, and with a WR-90 Rectangular Waveguide in the frequency range of 5 to 13 GHz. This research has culminated in the successful development of PVDF compounds reinforced with nanoparticles, offering significant improvements in their mechanical, thermal, electrical, and electromagnetic properties, thereby expanding their potential application in various industrial fields. Furthermore, the diversified approach employed, combining extrusion techniques and additive manufacturing, has enabled overcoming key challenges in the integration of nanoparticles as reinforcements, opening up new possibilities in the manufacturing of advanced composite materials.

**Keywords:** PVDF, Composite, 3D Printing, MXenes, Exfoliated  $MoS_2$ , Piezoelectricity, Electromagnetic Interference.



# Contenido

I.	Introducción.....	15
II.	Revisión Bibliográfica .....	20
	2.1 Nanomateriales .....	20
	2.2 Nanoplaquetas de <b>MoS<sub>2</sub></b> (disulfuro de molibdeno) .....	20
	2.2.1 Métodos de obtención de las nanoplaquetas de <b>MoS<sub>2</sub></b> .....	21
	2.2.2 Propiedades y aplicaciones de las nanoplaquetas de <b>MoS<sub>2</sub></b> .....	21
	2.3 Fase MAX .....	22
	2.4 MXenes.....	24
	2.4.1 Métodos de obtención de los materiales MXenes .....	27
	2.4.2 Propiedades y aplicaciones de los MXenes .....	28
	2.4.3 Estudios toxicológicos.....	31
	2.5 Polímeros .....	31
	2.5.1 Fluoruro de polivinilideno (PVDF) .....	32
	2.6 Nanocompositos.....	34
	2.6.1 Nanocompositos basados en PVDF .....	35
	2.6.2 Métodos de obtención de los Nanocompositos basados en PVDF .....	35
	2.6.3 Cristalización de los polímeros.....	37
	2.7 Impresión 3D.....	38
	2.8 Microondas y Radiación Electromagnética .....	40
	2.8.1 Aplicaciones de las frecuencias de microondas .....	41
	2.8.2 Interferencia electromagnética (EMI) .....	41
III.	Planteamiento del problema.....	43
	3.1 Objetivo General .....	45
	3.2 Objetivos Particulares.....	45
	3.3 Hipótesis .....	46
IV.	Metodología .....	47
	4.1 Materiales y equipo .....	47
	4.1.1 Materiales y equipos .....	47
	4.2 Procedimientos experimentales.....	48
	4.2.1 Síntesis de nanomateriales.....	48
	4.2.2 Preparación de los nanocompuestos extruidos.....	48
	4.2.3 Impresión por FDM de probetas para caracterización termo-mecánica.....	49

4.2.4 Preparación de probetas para caracterización en interferencia electromagnética	50
4.2.5 Arquitectura de los sensores piezoeléctricos	51
4.3 Técnicas de caracterización	52
4.3.1 Espectroscopías	52
4.3.2 Microscopía de transmisión de electrones	55
4.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (XEDS)	56
4.3.4 Difracción de rayos X (XRD)	56
4.3.5 Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD)	57
4.3.6 Análisis termogravimétrico - Calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)	58
4.3.7 Ensayos de tensión en compositos basados en PVDF	58
4.3.8 Análisis dinámico mecánico (DMA) en compositos basados en PVDF	59
4.3.9 Caracterización Eléctrica	61
4.3.10 Caracterización de parámetros de alta frecuencia para aplicaciones en Interferencia Electromagnética	62
V. Resultados	71
5.1 Análisis de nanomateriales	71
5.2 Análisis de nanocompuestos	75
5.2.1 Análisis de propiedades estructurales	75
5.2.2 Análisis de propiedades termo-mecánicas	82
5.2.3 Análisis de respuesta piezoeléctrica	92
5.2.4 Caracterización Microondas	96
5.2.5 Comparación de resultados con literatura	114
VI. Discusión	125
VII. Conclusiones	129
VIII. Referencias	131
X. APÉNDICE	147
PRODUCTOS ACADÉMICOS	147

# Índice de Figuras

Figura 1. Representación de las fases cristalinas principales del PVDF.	16
Figura 2. Estructura del <i>MoS2</i> exfoliado.	17
Figura 3. Diferentes estructuras de los MXenes de acuerdo al precursor.	18
Figura 4. Elementos de la tabla periódica que se sabe forman parte de fases MAX fases [62].	22
Figura 5. Estructura de la celda unitaria de las fases MAX, 211 (n = 1), 312 (n = 2) y 413 (n= 3) [62].	23
Figura 6. Síntesis de MXenes a partir de fases MAX ejemplares. Modificado de [71].	26
Figura 7. Ejemplo de grupos funcionales sobre la superficie MXeno.	27
Figura 8. Esquema molecular de las conformaciones $\alpha$ y $\beta$ del PVDF.	33
Figura 9. Sistema de impresión FDM.	39
Figura 10. Representación esquemática de una onda electromagnética (adaptado de [125]).	40
Figura 11. Representación esquemática que muestra el mecanismo de blindaje electromagnético (adaptado de [126]).	42
Figura 12. A) Probetas PVDF-TPPE- <i>MoS2</i> y b) Probetas PVDF-TPPE-MXenes para DMA.	50
Figura 13. Especímenes de esquema y fotografía de a) películas para anillo dividido, b) cilindros para cavidad resonante perturbada, y c) probeta impresas en 3D para guía de onda rectangular WR90.	51
Figura 14. Arquitectura del sensor piezoeléctrico de PVDF plastificado.	52
Figura 15. Vista general de a) diseño del espécimen de prueba, b) configuración experimental y c) diagrama de la fijación de la muestra.	59
Figura 16. Esquema de probeta DMA. Probeta DMA ASTM D7028.	61
Figura 17. Montaje para pruebas de respuesta piezoeléctrica en modo compresión del sensor.	62
Figura 18. Parámetros S.	63
Figura 19. Esquema del anillo resonante separado.	65
Figura 20. Cavidad Resonante Perturbada de aluminio.	66
Figura 21. Esquema de montaje de Guía de Ondas WR-90.	68
Figura 22. Medición de XRD en <i>MoS2</i> en bulto y exfoliado, así como en la fase MAX y MXenes.	71
Figura 23. Espectros UV-Vis de <i>MoS2</i> en bulto y exfoliado, dispersión en metanol para ambas muestras.	72
Figura 24. TEM de a) MXenes y b) <i>MoS2</i> exfoliado.	73
Figura 25. Espectros Raman de polvo de fase MAX $Ti_3AlC_2$ y MXenes $Ti_3C_2Tx$ . Los picos marcados con * se asignan a las vibraciones fuera del plano de los átomos de Ti y C.	75
Figura 26. Espectros FTIR de compuestos de PVDF- <i>MoS2</i> .	76
Figura 27. Espectros FTIR de compuestos de PVDF-MXenes.	77
Figura 28. Fracción relativa de la fase cristalina $\beta$ según el análisis FTIR.	78
Figura 29. Esquema de la deconvolución de picos usando WAXD para la identificación de las fases cristalinas en los compositos basados en PVDF.	79

Figura 30. Patrones de WAXD de compuestos de PVDF- <i>MoS2</i> .	80
Figura 31. Patrones de WAXD de compuestos de PVDF-MXenes.	80
Figura 32. Cristalinidad total de nanocompuestos de PVDF basados en el análisis de WAXD.	81
Figura 33. Tamaño de cristalito de nanocompuestos de PVDF basados en el análisis de WAXD.	82
Figura 34. TGA-DSC de compuestos de PVDF- <i>MoS2</i> .	83
Figura 35. TGA-DSC de compuestos de PVDF-MXenes.	84
Figura 36. Punto de fusión para compuestos basados en PVDF calculados con TGA-DSC.	85
Figura 37. Punto de degradación para compuestos basados en PVDF calculados con TGA-DSC.	86
Figura 38. a) Módulo de almacenamiento, b) Módulo de pérdida y c) Tan $\delta$ del Análisis dinámico mecánico de composites PVDF- <i>MoS2</i> .	88
Figura 39. Módulo de almacenamiento, b) Módulo de pérdida y c) Tan $\delta$ del Análisis dinámico mecánico de composites PVDF-MXenes.	90
Figura 40. Gráfico típico de la respuesta piezoeléctrica de los sensores basados en PVDF a los 10 ciclos de carga-descarga en los ensayos de compresión.	92
Figura 41. Gráfico comparativo del coeficiente piezoeléctrico de los sensores basados en PVDF.	94
Figura 42. Parámetro $S_{11}$ para composites reforzados con a) <i>MoS2</i> y b) acercamiento de 480-520 MHz las muestras.	96
Figura 43. Parámetro $S_{11}$ para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 480-520 MHz para las muestras.	97
Figura 44. Frecuencia de resonancia en decibels para composites reforzados basados en PVDF.	98
Figura 45. Frecuencia de resonancia en Hertz para composites reforzados basados en PVDF.	99
Figura 46. Parámetro $S_{11}$ para composites reforzados con a) <i>MoS2</i> y b) acercamiento de 2.28-2.29 GHz para las muestras.	100
Figura 47. Parámetro $S_{11}$ para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 2.28-2.29 GHz para ambas muestras.	101
Figura 48. Frecuencia de resonancia en decibels para composites reforzados basados en PVDF.	102
Figura 49. Frecuencia de resonancia en Hertz para composites reforzados basados en PVDF.	103
Figura 50. Propiedades dieléctricas de los composites basados en PVDF. Calculados a 2.29459 GHz: a) Parte Real de la Permitividad ( $\epsilon'$ ), b) Parte Imaginaria de la Permitividad ( $\epsilon''$ ), c) $\tan\delta$ y d) Conductividad.	104
Figura 51. Parámetro $S_{11}$ para composites reforzados con a) <i>MoS2</i> y b) acercamiento de 8-12 GHz para ambas muestras.	107
Figura 52. Parámetro $S_{11}$ para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 8-12 GHz para ambas muestras.	108
Figura 53. Parámetro $S_{21}$ para composites reforzados con a) <i>MoS2</i> y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.	108

Figura 54. Parámetro $S_{21}$ para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.	109
Figura 55. Coeficiente de absorción electromagnética para composites reforzados con a) <i>MoS2</i> y b) acercamiento de 8-12 GHz para ambas muestras.	110
Figura 56. Coeficiente de absorción electromagnética para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 8-12 GHz para ambas muestras.	110
Figura 57. Coeficiente de las propiedades de absorción para composites reforzados con a) <i>MoS2</i> y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.	111
Figura 58. Coeficiente de las propiedades de absorción para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.	111
Figura 59. Coeficiente de las propiedades de reflexión para composites reforzados con a) <i>MoS2</i> y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.	112
Figura 60. Coeficiente de las propiedades de reflexión para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.	112
Figura 61. Desempeño de blindaje para composites reforzados con a) <i>MoS2</i> y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.	113
Figura 62. Desempeño de blindaje para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.	114
Figura 63. Comparación de difractorgramas WAXD de composites basados en PVDF. a,b) [45] y c,d) este trabajo.	116
Figura 64. Comparación de espectros FTIR de composites basados en PVDF. a,b) este trabajo y c) [10],d) [18], e) [121].	117
Figura 65. Comparación de termogramas de composites basados en PVDF. a,b) este trabajo y c,d) [45].	118
Figura 66. Comparación de curvas de tensión-deformación de composites basados en PVDF: a) [10], b) [157] y c, d) este trabajo. a) [10], b) y c,d) este trabajo.	119
Figura 67. Comparación de espectros FTIR de composites basados en PVDF. a,b) este trabajo, c) óxido de grafeno como refuerzo en [10] y d) con TiO <sub>2</sub> [121].	120
Figura 68. Ejemplo de señal sinusoidal obtenida en pruebas preliminares de sensores de PVDF utilizando un osciloscopio.	121
Figura 69. Ejemplo de señal sinusoidal reportada en la literatura como válida para la caracterización de sensores basados en PVDF a) [158] y b) [157].	122
Figura 70. Comparación de señales piezoeléctricas obtenidas de sensores basados en PVDF: a) Señal piezoeléctrica registrada en este trabajo, b) Señal reportada en [159], c) Señal reportada en [160].	123

<b>Figura 71. Variación de propiedades con la concentración de nanopartículas de <i>MoS2</i> en los compositos.</b>	<b>126</b>
<b>Figura 72. Variación de propiedades con la concentración de nanopartículas de MXenes en los compositos.</b>	<b>127</b>

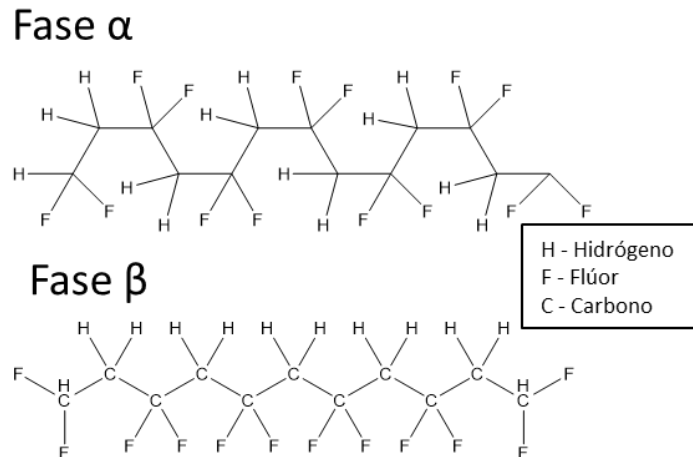
## Índice de Tablas

<b>Tabla 1. Nanorefuerzos de los compositos.</b>	<b>75</b>
<b>Tabla 2. Valores extremos de propiedades dieléctricas en función de concentraciones de <i>MoS2</i> y MXenes.</b>	<b>105</b>
<b>Tabla 3. Comparación del <i>bandgap</i> calculado con algunas referencias. Modificada de [155].</b>	<b>115</b>

# I. Introducción

El fluoruro de polivinilideno (PVDF) destaca como un polímero termoplástico ampliamente utilizado, reconocido por sus notables propiedades eléctricas, ferroeléctricas, dieléctricas, mecánicas y químicas [1–6]. Su versatilidad lo ha llevado a diversas aplicaciones en una amplia gama de industrias y campos. Además de ser utilizado en la fabricación de tuberías, el PVDF y sus compuestos encuentran aplicación en dispositivos de recolección de energía, tales como celdas solares y sistemas piezoeléctricos. También se utilizan en la industria de la remediación ambiental y nuclear, así como en electrónica, dispositivos médicos, recubrimientos y pinturas para protección contra la corrosión, membranas y sistemas de filtración para purificación de agua, y en la industria aeroespacial y automotriz para componentes estructurales y aislantes. Estas diversas aplicaciones resaltan la versatilidad y la importancia del PVDF en múltiples sectores industriales [7,8]

El PVDF se destaca por su polimorfismo cristalino, evidenciado por la existencia de hasta cinco fases cristalinas distintas identificadas como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$ . Sin embargo, comúnmente se hace referencia únicamente a las tres primeras fases cristalinas, esto debido a su prevalencia en el polímero, y en la mayoría de los estudios, solo se mencionan dos fases, la  $\alpha$  y la  $\beta$ . Las variaciones entre estas fases se originan a partir de las distintas conformaciones que adoptan las cadenas moleculares durante su plegado, así como de la disposición de estas cadenas en la celda unitaria. Las dos fases cristalinas principales del PVDF son la  $\alpha$  y la  $\beta$ , también conocidas como la forma II y la forma I, respectivamente, según algunos autores. Una distinción macroscópica clave entre ambas radica en que la fase  $\beta$  exhibe un momento dipolar intrínseco que no está presente en la fase  $\alpha$  como se muestra en la Figura 1. Esta propiedad se deriva de las diferentes configuraciones de las celdas unitarias respectivas, las cuales son influenciadas tanto por la conformación de las cadenas moleculares como por su disposición en la red cristalina [9]. La fase cristalina  $\beta$  del PVDF es la responsable del efecto piezoeléctrico, gracias a su momento dipolar intrínseco [10]. Esta fase cristalina se caracteriza por ser más densa y ordenada, lo que le confiere propiedades mecánicas superiores en comparación con el polímero que contiene una mayor proporción de otras fases cristalinas o fase amorfa [2].



**Figura 1. Representación de las fases cristalinas principales del PVDF.**

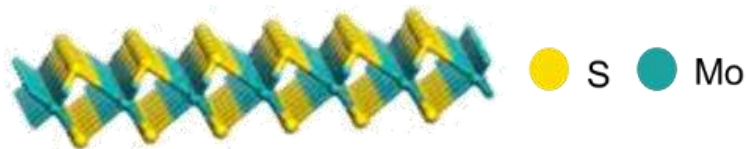
La fase cristalina  $\beta$  deseada no está inherentemente presente en el PVDF en una proporción mayoritaria y, por lo tanto, no se obtiene de manera predominante sin la aplicación de métodos específicos de procesamiento. En consecuencia, las propiedades excepcionales de este polímero se logran al inducir la fase  $\beta$  mediante técnicas específicas, tales como el electrohilado, el recocido, la extrusión y el estirado en frío [11–15]. La introducción de nanopartículas, como MXenes, nanotubos de carbono, nanoplaquetas de grafeno y  $MoS_2$ , ha demostrado mejoras en propiedades mecánicas y eléctricas, resaltando la importancia de los nanomateriales y los métodos de procesamiento [4,10,16–19].

La impresión en 3D del PVDF presenta desafíos debido a sus propiedades intrínsecas. La elevada cristalinidad y la estructura semicristalina del PVDF dificultan su fusión y procesamiento térmico, que son esenciales en las tecnologías de impresión tridimensional. Además, la alta viscosidad del PVDF en estado fundido y su tendencia a la cristalización rápida durante el enfriamiento limitan su capacidad para fluir y mantener la forma deseada durante el proceso de impresión. Para superar estas limitaciones, se ha explorado el uso de plastificantes en el PVDF. Estos aditivos pueden mejorar la flexibilidad y reducir la cristalinidad, lo que facilita la extrusión y la formación de capas más uniformes durante la impresión en 3D. La introducción de plastificantes no solo mejora la procesabilidad del PVDF, sino que también amplía las posibilidades de fabricación, permitiendo la creación de estructuras más complejas y la expansión de sus aplicaciones en el ámbito de la fabricación aditiva.



La constante exploración de nuevas nanopartículas, como los dicalcogenuros de metales de transición y los MXenes, busca mejorar características específicas del PVDF, como facilidad de procesamiento, respuesta piezoeléctrica y resistencia mecánica [24].

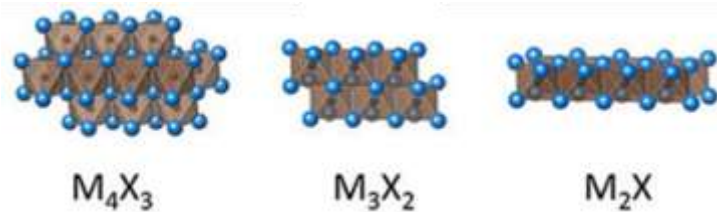
El  $MoS_2$  exfoliado (Figura 2) emerge como una alternativa sostenible con propiedades únicas [20–27]. El  $MoS_2$ , un semiconductor con una banda prohibida directa de 1.8 eV en su monocapa, presenta diversas aplicaciones y beneficios al ser incorporado como nanorefuerzo en compuestos poliméricos, como los de PVDF. Este material ha logrado avances significativos en campos como la conversión de energía, almacenamiento y la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER). Su estructura laminar y resistencia a la presión hacen que sea mecánicamente flexible y térmicamente estable, con posibles aplicaciones en electrónica flexible, almacenamiento y recolección de energía, así como en la catálisis electroquímica. La fabricación de estructuras híbridas con  $MoS_2$  y grafeno puede mejorar las propiedades individuales y ampliar las aplicaciones en campos como transistores de efecto de campo, dispositivos de memoria, fotodetectores, celdas solares, electrocatalizadores para HER y baterías de iones de litio. Para aprovechar plenamente su potencial, se requiere el desarrollo de métodos de producción a gran escala para nanohojas inorgánicas bidimensionales, donde la exfoliación en fase líquida se presenta como un método eficiente y fácil para la preparación de estos materiales.



**Figura 2.** Estructura del  $MoS_2$  exfoliado.

Los MXenes, una extensa familia de nanomateriales, ofrecen propiedades excepcionales [28–35] Estos materiales bidimensionales (2D) derivados de la remoción selectiva del elemento A de un material en fase MAX, ofrecen beneficios al incorporarse en compuestos de matriz de PVDF. Provenientes de grabados en fases MAX, los MXenes son carburos, nitruros o carbonitruros 2D con fórmula  $M_{n+1}X_nT_x$  como se muestra en la Figura 3, donde M es el metal de transición, X puede ser carbono (C) o nitrógeno (N), y T representa la funcionalidad asociada. Su síntesis implica la remoción de capas A y la exfoliación mediante sonicación. Los MXenes presentan propiedades hidrofílicas debido a grupos superficiales como -O, -F, -OH o -Cl, a diferencia de otros materiales 2D. Esto facilita el anclaje de otros

materiales activos y su uso como sustrato funcionalizado. Sus propiedades mecánicas y termodinámicas son estables, y la funcionalización los puede convertir en semiconductores. Los materiales MXenes presentan una alta conductividad, lo que los hace adecuados para aplicaciones en almacenamiento de energía, electrodos, sensores y transistores. Su uso como refuerzos en compuestos de matriz de PVDF podría mejorar propiedades mecánicas y eléctricas, ampliando su aplicabilidad en diversos campos, como la electrónica flexible y la catálisis electroquímica.



**Figura 3.** Diferentes estructuras de los MXenes de acuerdo al precursor.

En este estudio, se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de  $Ti_3C_2T_x$  (MXenes) y  $MoS_2$  exfoliado en fase líquida con el propósito de incorporarlos en nanocompuestos de matriz de PVDF. Los nanocompuestos se prepararon mediante un método de extrusión en caliente. Se llevó a cabo una exploración para comprender los efectos en la cristalinidad y la proporción de fases cristalinas  $\alpha$  y  $\beta$  del polímero al variar el contenido de material de refuerzo en concentraciones relativamente inexploradas en otros estudios. El análisis de las propiedades de los compuestos se llevó a cabo con refuerzos nanométricos y también adicionando plastificante para facilitar su procesamiento mediante FDM. Las propiedades estructurales se correlacionan con propiedades termomecánicas, piezoeléctricas y electromagnéticas, proporcionando una comprensión completa de los nanocompuestos resultantes.

En el marco de esta investigación, se emplearon algoritmos de inteligencia artificial para optimizar el proceso de síntesis de  $MoS_2$  exfoliado en fase líquida, utilizando ultrasonido. Los modelos de redes neuronales artificiales, optimizados mediante algoritmos genéticos, permitieron predecir y mejorar las propiedades ópticas del material bajo diversas condiciones experimentales. Esto no solo ahorró tiempo y recursos en la fase experimental, sino que también proporcionó un enfoque más preciso para entender las relaciones complejas entre las variables de síntesis y las propiedades resultantes del material. La

implementación de esta tecnología resalta el potencial de la inteligencia artificial en el avance de la ciencia de materiales.

Los resultados obtenidos revelaron la viabilidad de utilizar nanomateriales como refuerzos en compuestos de PVDF, así como la importancia de comprender cómo las características específicas de los materiales y las concentraciones de las nanopartículas afectan las propiedades finales del compuesto. Estos hallazgos no solo enriquecen nuestro entendimiento de los materiales compuestos, sino que también señalan hacia nuevas oportunidades para el diseño y la aplicación de materiales avanzados en diversas áreas tecnológicas y científicas.

En resumen, esta investigación representa un paso significativo hacia el desarrollo de compuestos poliméricos mejorados, con implicaciones potenciales en campos tan diversos como la electrónica, la ingeniería de materiales y el diseño de dispositivos electromagnéticos, entre otros. Mediante la combinación de conocimientos multidisciplinarios y enfoques innovadores, esta investigación contribuye al avance continuo de la ciencia de los materiales y ofrece nuevas perspectivas para el desarrollo de materiales compuestos con propiedades excepcionales.

## II. Revisión Bibliográfica

### 2.1 Nanomateriales

En el ámbito de la nanotecnología, se ha observado que las propiedades de los materiales pueden experimentar cambios notables cuando su tamaño se reduce a la escala de nanómetros [36]. Las nanopartículas, típicamente definidas por tener dimensiones del orden de los nanómetros, exhiben propiedades físicas y químicas alteradas debido al confinamiento espacial de los electrones. Este fenómeno modifica los niveles energéticos de los electrones dentro de las partículas y aumenta significativamente la relación superficie-volumen, lo que conduce a la manifestación de propiedades nuevas y distintivas que no se observan en el material en bulto ni en sus constituyentes fundamentales.

El concepto de nanotecnología fue usado por primera vez en los años 70s por Norio Taniguchi en Tokio, Japón. La nanotecnología se refiere al diseño y a la fabricación de materiales, dispositivos y sistemas con control a escala manométrica, siendo su esencia, el tamaño y el control [37].

### 2.2 Nanoplaquetas de $MoS_2$ (disulfuro de molibdeno)

El progreso en la exfoliación de materiales bidimensionales similares al grafeno ha evolucionado en paralelo con la investigación sobre el grafeno, abordando la cuestión de su escasez y explorando nuevas propiedades para ampliar su aplicación [38]. Los dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs) fueron uno de los primeros materiales bidimensionales investigados debido a su estructura nano-ordenada tipo sándwich, como se ilustra en la Figura 2. Inicialmente, se utilizó la intercalación electrolítica de hidrógeno y agua para la exfoliación de  $TaS_2$  y  $NbS_2$  [39]. Luego, se logró la exfoliación de  $MoS_2$  mediante intercalación de litio seguida de una reacción con agua, lo que genera burbujas de hidrógeno capaces de dividir el material en monocapas [40].

El  $MoS_2$  (disulfuro de molibdeno) ha despertado un interés significativo debido a su transición de un intervalo de banda indirecto a directo cuando se reduce a una sola lámina S-Mo-S de tres capas, lo que lo hace adecuado para aplicaciones electrónicas novedosas [23]. Según hallazgos reportados, se ha documentado que el intervalo de banda del  $MoS_2$  es un semiconductor con un intervalo de banda directo de 1.8 eV [41], 1.9 eV [42]. Una vez exfoliado, el  $MoS_2$  es frecuentemente considerado como un material bidimensional debido a su alta anisotropía resultante de una fuerte unión intracapa e interacciones intercapa débiles [40]. Se informa que cada capa de  $MoS_2$  tiene un grosor de aproximadamente 0.65 nm. La monocapa de  $MoS_2$  con el politipo prismático trigonal muestra un comportamiento

semiconductor (denominado 2H), mientras que la configuración de simetría cristalina octaédrica (denominada 1T) demuestra propiedades metálicas [43]. Similar al grafeno, el  $MoS_2$  es mecánicamente flexible, con un módulo de Young de  $0.33 \pm 0.07$  TPa [38]. Además, durante el proceso de exfoliación, estos compuestos laminados pueden ser intercalados con varios metales y compuestos [40]. Las aplicaciones destacadas del  $MoS_2$  incluyen la conversión de energía [44], el desarrollo de transistores [21], el almacenamiento de energía [45,46], y la reacción de evolución de hidrógeno (HER) [47].

### **2.2.1 Métodos de obtención de las nanoplaquetas de $MoS_2$**

Los métodos de síntesis para  $MoS_2$  varían desde la exfoliación micromecánica [20–23], la intercalación de litio [40,43,48–51], la exfoliación en fase líquida (LPE) [24–27,42,52–55], la cavitación [56], hasta métodos híbridos que combinan estos enfoques [19,57]. Se reporta que la intercalación de litio produce la mayor cantidad de material, aunque con costos más altos y tiempos de síntesis más largos. La exfoliación micromecánica produce material de alta calidad con pocas capas, pero sufre de bajo rendimiento, lo que limita sus aplicaciones actuales. La LPE es ampliamente reconocida como un método popular, logrando un equilibrio favorable entre rendimiento, requisitos de recursos, tiempo de procesamiento y calidad de las láminas obtenidas. También tiene un gran potencial para la producción en masa de nanomateriales bidimensionales. Los métodos híbridos han demostrado un rendimiento satisfactorio, aunque hasta ahora se han realizado estudios limitados, lo que genera expectativas de nuevos avances en este campo. Las investigaciones en curso tienen como objetivo lograr la calidad de película deseada, ya que diferentes métodos de síntesis pueden resultar en propiedades del material que ofrecen ventajas distintas para diversas aplicaciones [58].

### **2.2.2 Propiedades y aplicaciones de las nanoplaquetas de $MoS_2$**

El  $MoS_2$  emerge como una opción valiosa y sostenible en el campo de los nanomateriales, ofreciendo una alternativa más ecológica a otros materiales nanoestructurados. La exfoliación en fase líquida del  $MoS_2$  aporta numerosas ventajas al evitar la necesidad de procesos químicos agresivos y consumir menos energía. Además, el  $MoS_2$  exfoliado exhibe propiedades distintivas como alta área superficial [59,60], brecha de banda ajustable [41] [42] y excelente estabilidad química [50], lo que lo convierte en un candidato prometedor para diversas aplicaciones.

La estructura laminar del  $MoS_2$  y su resistencia a la presión hacen que sea mecánicamente flexible y térmicamente estable, con posibles aplicaciones en electrónica flexible,

almacenamiento y recolección de energía [21,45,46], así como en la catálisis electroquímica [47]. La fabricación de estructuras híbridas con  $MoS_2$  y grafeno puede mejorar las propiedades individuales y ampliar las aplicaciones en campos como transistores de efecto de campo, dispositivos de memoria, fotodetectores, celdas solares, electrocatalizadores para HER y baterías de iones de litio. Para aprovechar plenamente su potencial, se requiere el desarrollo de métodos de producción a gran escala para nanohojas inorgánicas bidimensionales, donde la exfoliación en fase líquida se presenta como un método eficiente y fácil para la preparación de estos materiales.

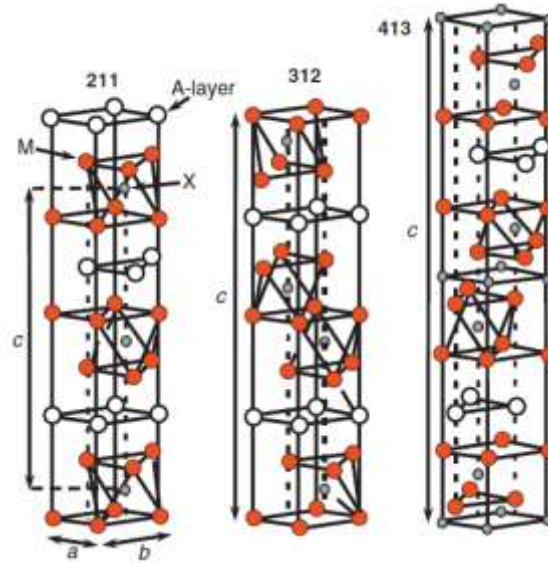
### 2.3 Fase MAX

Los MXenes son una clase emergente de materiales bidimensionales que se derivan de los materiales en la llamada fase MAX. Referirse a una fase MAX es hablar de materiales con una composición química del tipo  $M_{n+1}AX_n$ , como se muestra en la Figura 4, donde n puede ser 1, 2 o 3 (resultando en  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  o  $M_4AX_3$ ). Aquí “M” se encuentra representando a un metal de transición temprana, la “A”, un elemento del grupo A identificado en la Figura 4 que incluyen principalmente a los grupos 13 y 14 de la tabla periódica de los elementos. Finalmente, la “X” representa el carbono (C), el nitrógeno (N), o ambos elementos cuando se encuentran presentes [61].

H	M																A				X		He
Li	Be	Metal de transición temprana										Elemento de grupo A				C y/o N		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						

Figura 4. Elementos de la tabla periódica que se sabe forman parte de fases MAX fases [62].

De acuerdo con las proporciones factibles, la estructura cristalina de los compuestos inherentemente nano-laminados y termodinámicamente estables en fases MAX, se encuentran en la Figura 5. Debido a la diferencia en la repetición de las capas A, la estructura 211 tiene más propiedades metálicas y mejores propiedades de conducción eléctrica y térmica que las fases 312 y 413 que tienen más propiedades de tipo carburo o nitruro [62].



**Figura 5. Estructura de la celda unitaria de las fases MAX, 211 (n = 1), 312 (n = 2) y 413 (n= 3) [62].**

Una fase MAX es químicamente estable, pero las capas de A son químicamente más reactivas debido a su enlace relativamente débil en comparación con el enlace M-X. Se reporta, por ejemplo, que a altas temperaturas las fases MAX se descomponen parcialmente de acuerdo con la ecuación ( 1) [61].



La capa del elemento A entrelaza las capas M en la fase MAX, y los sitios octaédricos son ocupados por los átomos X [63]. El enlace covalente/iónico entre M-X es más fuerte en comparación con el enlace metálico de M-A, y es, gracias a las características entre los enlaces de M-X y M-A que es posible eliminar las capas "A" mediante grabadores adecuados que den como resultado terminaciones específicas. El uso de las altas temperatura para retirar A de la fase MAX, induce a la recristalización, y las capas MX se convierten en carburos o nitruros cúbicos tridimensionales no estratificados con estructuras de sal de roca con algo de ordenamiento en las vacancias dejadas por X.

Las fases MAX fueron identificadas por primera vez en 1971 por Nowotny y su equipo, quienes realizaron una exhaustiva investigación de carburos y nitruros con una estructura  $M_2AX$ , a las cuales denominaron fases de Hägg o fase-H [64]. En 1996, se logró la síntesis y caracterización de una muestra policristalina de  $Ti_3SiC_2$  mediante prensado reactivo en caliente, marcando el primer informe de caracterización en masa de este material. Este

estudio reveló la combinación de propiedades únicas de esta familia de compuestos, presentando sólidos nanolaminados termodinámicamente estables con propiedades derivadas de su estructura en capas. Se encontró que la conductividad eléctrica es el doble que la del titanio puro y que el compuesto es tan fácil de mecanizar como el grafito. Desde este trabajo inicial se propuso su naturaleza laminar, mostrando que son livianos y relativamente blandos, además de poder soportar altas tensiones de compresión a temperatura ambiente [65].

Estos carburos y nitruros destacan por una combinación de propiedades distintas propiedades, destacando las químicas y mecánicas. Dependiendo de las condiciones a las que se sintetizan, muestran tanto características metálicas como cerámicas. Son extremadamente rígidos elásticamente, excelentes conductores de calor y electricidad, altamente resistentes a la corrosión química y presentan coeficientes de expansión térmica relativamente bajos. A temperaturas más altas, pasan por una transición de plástico a quebradizo, mientras que a temperatura ambiente pueden comprimirse a tensiones tan altas como 1 GPa y recuperarse completamente al eliminar la carga, disipando el 25% de la energía mecánica [66]. Las fases MAX poseen una combinación de propiedades metálicas y cerámicas derivadas de los fuertes enlaces M-X que forman láminas estabilizadas dentro de una estructura laminar, unidas por las uniones más débiles M-A entre cada lámina. Este diseño resulta en un material estable química y térmicamente, además de ser elásticamente rígido y mecanizable. Además, los compuestos exhiben conductividad eléctrica y térmica, son resistentes a choques de alta temperatura y oxidación, lo que abre muchas aplicaciones interesantes para la diversidad química disponible en la familia de la fase MAX. Los materiales MXenes se derivan de las fases MAX, sintetizadas típicamente mediante sinterización sin presión. Este método, escalable y de bajo costo, es especialmente ventajoso para aplicaciones industriales. Luego, los polvos de fase MAX se someten a un ataque químico selectivo, eliminando las capas A mientras las capas MX permanecen intactas. Finalmente, se obtienen los polvos de partículas puras de MXene mediante centrifugado, lavado, filtrado y secado [67].

## **2.4 MXenes**

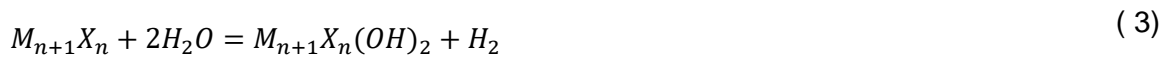
Los (MXenes) son una nueva familia de materiales bidimensionales (2D) de metales de transición (M) y carburos y/o nitruros (X) [68]. Esta familia de materiales surge de la remoción selectiva del elemento A en una fase MAX, donde ocasionalmente se reemplaza por grupos superficiales como hidroxilo (OH), oxígeno (O) o flúor (F). Luego, se procede a su exfoliación mediante sonicación. La remoción selectiva de las capas del elemento A es



posible gracias al fuerte enlace covalente/iónico de los elementos M-X de las fases MAX, en comparación con el enlace metálico de M-A unidos por enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals [69]. Al provenir, de materiales en fase MAX, los MXenes son carburos, nitruros o carbonitruros 2D con fórmula representativa  $M_{n+1}X_nT_x$ , donde M es el metal de transición, X puede ser carbono (C) o nitrógeno (N), y T representa la funcionalidad asociada [29].

Teóricamente habría tantos materiales MXenes como materiales en fase MAX. Se sabe que existen más de 60 fases MAX, y desde su descubrimiento en 2011, se propuso que el  $Ti_3C_2$ , que fue el primer material exfoliado, podía representar muy bien a una familia más grande de carburos y/o nitruros de metales de transición 2D, y para enfatizar sus propiedades similares a las del grafeno, el equipo que los descubrió, propuso etiquetarlos con el nombre de "MXenes" [61].

Para representar la posible exfoliación de una serie de fases MAX químicamente diversas, las reacciones operativas se han propuesto como:



La reacción en la ecuación ( 2) ilustra la extracción del aluminio de la fase MAX y la consiguiente liberación de las láminas de MX, produciendo  $AlF_3$  y  $H_2$ . Las reacciones ( 3) y ( 4) se atribuyen a los enlaces expuestos de las superficies de MX, los cuales reaccionan con el ambiente circundante. Esto conduce a la presencia de una mezcla de grupos terminales compuestos por oxígeno, hidroxilo y flúor en las superficies [67].

Al principio, como se ilustra en la Ecuación ( 2), los enlaces M-A metálicos, considerablemente más débiles en comparación con los enlaces M-X (que son covalentes o iónicos), se rompen primero. Posteriormente, los iones de flúor (F) se combinan con los iones de aluminio (Al) para formar  $AlF_3$ , lo que conlleva a la formación y liberación de  $H_2$ . De esta manera, la capa del Al se extrae gradualmente de la fase MAX, lo que permite que los materiales MXenes hereden la estructura hexagonal. En esta etapa, los MXenes exhiben una alta actividad y no puede mantenerse estable en agua o ácido, lo que ocasiona

que reaccionen espontáneamente con el  $H_2O$  y el  $HF$  para reducir la energía superficial, generando terminaciones superficiales de  $-F$ ,  $=O$  y  $-OH$  [70].

De forma gráfica, la síntesis de los MXenes se ejemplifica en la Figura 6 mediante la remoción selectiva de la capa de elementos A y posterior exfoliación mediante proceso de sonicación.

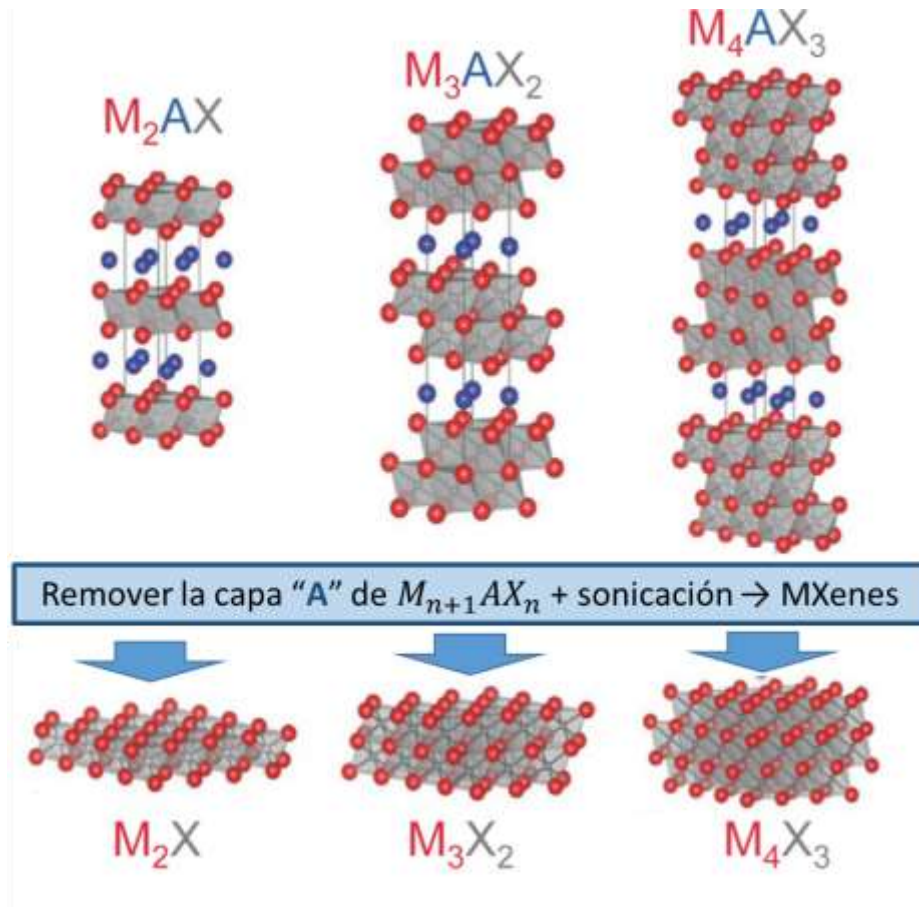


Figura 6. Síntesis de MXenes a partir de fases MAX ejemplares. Modificado de [71].

Derivado del proceso de remoción selectiva de las capas A en los materiales en fase MAX, se establece una sustitución ocasional de este elemento por los aportados del material de grabado, tal como se refleja en las ecuaciones ( 2 ) y ( 3 ). Por esta razón, tras el proceso de exfoliación, los MXenes suelen presentar una superficie química abundante en grupos funcionales, típicamente compuestos por  $-O$ ,  $-OH$  o  $-F$ . Estos grupos no solo pueden servir como sustratos funcionalizados para la nucleación y anclaje de otros materiales activos, sino que también les confieren una de sus propiedades más distintivas: la hidrofilia. Esta característica los distingue de otros materiales 2D similares al grafeno. Ejemplo de los grupos funcionales sobre la superficie de los MXenes, se muestran en la Figura 7.

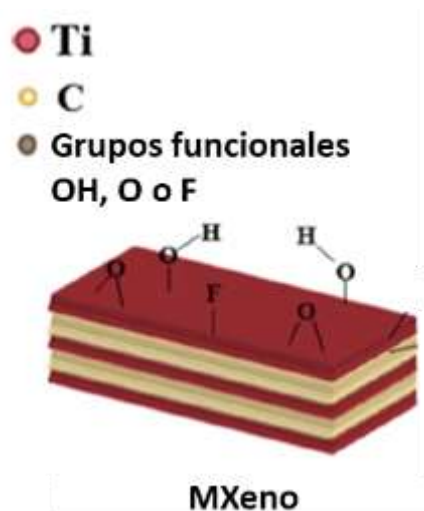


Figura 7. Ejemplo de grupos funcionales sobre la superficie MXeno.

#### 2.4.1 Métodos de obtención de los materiales MXenes

En primer lugar, se informó de la síntesis de MXenes mediante grabado químico en solución de ácido fluorhídrico ( $HF$ ) en 2011 [72]. Desde su descubrimiento, los MXenes fueron, en algunos aspectos, similares al grafeno, formando pilas de láminas y rollos [73] o una morfología tipo acordeón antes de la exfoliación [74], que posteriormente se denominaron MXenes apilados de múltiples capas [75] obtenidos por intercalación de grupos funcionales  $-O$ ,  $-F$ ,  $-OH$  [61,72] o  $-Cl$  [76] y su posterior exfoliación mediante sonicación. No fue hasta 2013 cuando se aislaron láminas de MXenes de una sola capa mediante la intercalación de grandes moléculas orgánicas, como el dimetil sulfóxido (DMSO) y, así, se logró la síntesis de materiales 2D verdaderamente nanométricos [73] o MXenes grandes de una/pocas capas [75] para explorar sus beneficios.

Posteriormente, se realizó el grabado químico selectivo mediante la intercalación de bifluoruro de amonio ( $NH_4HF_2$ ), un agente grabador de  $HF$  que contiene sal [77]. De esta manera, surgió después un método modificado llamado método  $HF$  "in situ", con el que se sintetizó una "arcilla" de  $Ti_3C_2T_x$ , generando  $HF$  combinando sales de fluoruro ( $LiF$ ,  $NaF$ ,  $KF$  y  $FeF_3$ ) y  $HCl$ . Con el método modificado, también se logró la intercalación de los iones metálicos en las capas intercaladas, lo que permitió una exfoliación posterior en un método menos agresivo y ayudó a minimizar el efecto de la alta toxicidad del manejo de  $HF$  [78]. Se informó que este material grabado conocido como "arcilla MXeno" podría ser delaminado inmediatamente por sonicación en agua, mientras que el material grabado con

*HF* primero debería ser intercalado con moléculas orgánicas, como *DMSO* [79] o *TBAOH* [80].

La selección de grabado *LiF – HCl* se optimizó en 2016 modificando la relación molar de agentes grabadores, partiendo del proceso de síntesis de "arcilla MXeno" para producir grandes láminas de  $Ti_3C_2T_x$  de alta calidad con baja concentración de defectos [79]. Fue identificado como un método de delaminación de capas mínimamente intensivo (MILD por sus siglas en inglés) porque no se requería sonicación para encontrar presencia de material nanométrico [36,79]. Este proceso facilitó la purificación de los compuestos resultantes y su posterior delaminación mediante un simple movimiento manual. La mejora se atribuyó al cambio en la composición de la solución de grabado que permite la intercalación de litio durante el proceso de grabado [79].

Se cree que, durante el proceso de exfoliación, el agua también juega un papel importante, sin mencionar que los grupos funcionales superficiales en los MXenes provienen de ella. Durante los procedimientos, se reporta que las moléculas de agua intercalan las capas para exfoliar las láminas. La intercalación de agua dentro de las láminas de alta relación de aspecto y cargadas negativamente (potencial Zeta de  $\sim -40$  mV) [81] resulta en un material tipo arcilla [82]. Además, se descubrió que el método de síntesis influye directamente en la química superficial de los MXenes. Se informó también de un mayor contenido de grupos funcionales que contienen flúor cuando se utiliza el grabado con *HF*, y un mayor contenido de grupos que contienen oxígeno cuando se utilizó el método de *HF "in situ"* [79]. Por lo tanto, al elegir el método de síntesis, es importante enfocarse en las propiedades deseadas a conseguir de los MXenes y tener en cuenta la intercalación que ocurre cuando se dispersan en una matriz compatible.

#### **2.4.2 Propiedades y aplicaciones de los MXenes**

Respecto de las propiedades electrónicas, del sistema MXeno, se reporta que son metálicos con la excepción de  $Sc_2CX_2$  ( $X = F, OH$  y  $O$ ),  $Ti_2CO_2$ ,  $Zr_2CO_2$  y  $Hf_2CO_2$  que son semiconductores. Los reportes indican sistemas mecánicos y termodinámicos estables, ya que los MXenes están completamente funcionalizados y, sin esa funcionalización, tienden a ser metálicos. Los MXenes como  $Hf_2CO_2$ ,  $Sc_2C(OH)_2$ ,  $Sc_2CO_2$ ,  $Zr_2CO_2$ ,  $Ti_2CO_2$  y  $Sc_2CF_2$  después de la funcionalización, actúan como semiconductores [63]. Los MXenes poseen una superficie hidrofílica y para algunos tipos, altas conductividades metálicas ( $\sim 6000-8000$  S/cm), lo que permite su aplicación en campos como el almacenamiento de energía,

electrodos transparentes, protección contra interferencias electromagnéticas (EMI), sensores y transistores [28].

Referente a las propiedades mecánicas de los MXenes, los resultados de experimentos de nanoindentación revelaron que el módulo de Young efectivo de una monocapa de  $Ti_3C_2T_x$  es de  $0.33 \pm 0.03$  TPa, lo cual representa el valor más alto reportado para materiales 2D procesados por solución [83], incluido el óxido de grafeno [84]. Los MXenes son mecánicamente flexibles [33,34] con estabilidad estructural, ajuste de tamaño, estructura multicapa [32] y con resistencia a la tracción y rigidez [85].

Aunque los valores del módulo de Young para monocapas de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) también son altos, representando aproximadamente una quinta parte del módulo de Young del grafeno prístino, la discrepancia entre los valores teóricos y experimentales es considerable para el óxido de grafeno. Adicionalmente, las simulaciones de dinámica molecular indican que el módulo de Young del  $Ti_3C_2$  es de 502 GPa [84]. Estos hallazgos sugieren que los MXenes son candidatos prometedores para brindar soporte mecánico o reforzamiento en compuestos.

La comparación de las áreas superficiales específicas (SSA) de los materiales MXenes revela una amplia variabilidad en función de los reportes, los métodos de síntesis y el procesamiento. Por ejemplo, el  $Ti_3C_2T_x$  sintetizado mediante grabado en  $LiF+HCl$  exhibe una SSA de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de  $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [82], mientras que aquellos preparados con métodos alternativos, como el grabado en  $HF$  al 49% y sonicación, muestran valores experimentales significativamente más bajos, como  $5.48 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [86], con solución al 40% de  $HF$  sin sonicación, reportó una SSA de  $8.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [87] y con una solución de  $HF$  al 50%, intercalados con DMSO y sonicados, fue de  $7.80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [88]. Comparativamente, los valores de SSA para óxido de grafeno (OGE) y puntos cuánticos de grafeno (GQD) varían entre  $34 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , respectivamente [89]. Además de las variaciones en el SSA de los MXenes, que son similares a otros materiales de carbono como el grafeno, tanto entre los diferentes reportes como en la naturaleza de los datos, es fundamental considerar todos los factores involucrados en los procedimientos de caracterización. Esto incluye la correlación de estas propiedades con otras características de los materiales en evaluaciones adicionales.

Los materiales MXene han despertado un gran interés en diversas aplicaciones, incluida la fabricación de dispositivos en 3D. Estos materiales se han utilizado como rellenos en compuestos de matriz polimérica para mejorar diversas propiedades. Por ejemplo, se han fabricado películas delgadas de MXenes/rGO para electrodos de supercondensadores,

donde la intercalación de polímeros catiónicos mejoró el rendimiento electroquímico [81]. Además, se han creado fibras inteligentes reforzadas con MXene para textiles con capacidades sensoriales, mostrando propiedades mecánicas y eléctricas mejoradas [90]. En la fabricación de biotintas, se han formulado hidrogeles de MXene/Ácido Hialurónico/Alginato de Sodio para aplicaciones biomédicas, demostrando propiedades mejoradas y biocompatibilidad [91].

Los materiales MXene también se han integrado en procesos como el electrohilado y el recubrimiento por aspersión para crear nanofibras y electrodos funcionales [92–94]. Además, se ha utilizado la moldura por compresión en caliente para fabricar partes sólidas en 3D, como compuestos de MXene/PVDF con propiedades termomecánicas mejoradas [49]. La inclusión de MXene en nanocompuestos poliméricos ha demostrado aumentar la velocidad de cristalización y mejorar propiedades como la resistencia mecánica y térmica [85,95].

Además, los MXenes se han utilizado en la fabricación de recubrimientos para mejorar las propiedades de dispositivos impresos en 3D, como electrodos de almacenamiento de energía. Aunque no se usaron específicamente en el proceso de impresión 3D, los recubrimientos de MXene mejoraron las propiedades electrónicas de los dispositivos [96] [97]. También se ha explorado la fabricación de electrodos tridimensionales recubiertos con MXene para aplicaciones de almacenamiento de energía, demostrando estabilidad y potencial para su uso en baterías recargables [98].

Los avances en tecnologías de manufactura aditiva y el desarrollo de tinta a base de MXenes están cada vez más interconectados, especialmente en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica (EES) [82]. La fabricación aditiva se ha utilizado para procesar tintas de materiales MXenes, con el objetivo de mejorar las propiedades eléctricas de los dispositivos 3D [82,99]. Se ha logrado la fabricación de dispositivos con alta capacitancia areal y gravimétrica, así como alta densidad de energía y potencia, utilizando impresión por extrusión de tinta [82]. Además, se ha demostrado la capacidad de estampado de tintas de MXenes para crear micro supercondensadores flexibles con arquitecturas controladas, lo que sugiere una producción escalable y económica [99]. La impresión directa de tinta de MXene mediante chorro de tinta ha permitido la creación de dispositivos óptico-electrónicos con operaciones láser ultra rápidas, con amplia versatilidad en sustratos y espectro de impresión [100]. La impresión en 3D ha sido esencial para la construcción de supercondensadores microscópicos con electrodos basados en MXene, ofreciendo alta densidad de energía y escala de fabricación [101].

Además, la impresión en 3D ha facilitado la construcción de dispositivos electrónicos integrados, mejorando las propiedades eléctricas y la densidad de energía de los dispositivos [102].

Los materiales MXene se han aplicado en una amplia gama de procesos de fabricación aditiva y tradicional para mejorar las propiedades de los materiales compuestos, dispositivos electrónicos y textiles inteligentes, mostrando un gran potencial en campos como la energía, la biomedicina y los materiales estructurales. La fabricación aditiva ha demostrado ser especialmente relevante, permitiendo la creación de dispositivos con alta capacitancia areal y gravimétrica, así como alta densidad de energía y potencia mediante la utilización de tintas de MXenes. Además, se ha observado que la impresión en 3D facilita la construcción de dispositivos electrónicos integrados, mejorando las propiedades eléctricas y la densidad de energía de los dispositivos. En conjunto, la tecnología de impresión en 3D y la tinta de MXene ofrecen una combinación prometedora para la fabricación de dispositivos con alto rendimiento en almacenamiento de energía [69,103].

### **2.4.3 Estudios toxicológicos**

En el ámbito de la investigación sobre materiales emergentes, los estudios de toxicidad juegan un papel crucial en la evaluación de la seguridad y viabilidad de su aplicación en diversas áreas. En este contexto, los MXenes, como el  $Ti_3C_2T_x$ , han sido objeto de múltiples investigaciones para determinar su impacto en la salud y el medio ambiente. Estudios ecotoxicológicos en peces cebras indican que los MXenes son considerados no tóxicos a concentraciones inferiores a  $100 \mu g mL^{-1}$  [104]. Sin embargo, los efectos citotóxicos observados en células cancerosas, en comparación con células normales, plantean interrogantes sobre su potencial impacto en la salud humana [71]. A pesar de ello, investigaciones sobre la adsorción de urea con MXenes como el  $Ti_3C_2T_x$  sugieren su biocompatibilidad y no toxicidad [105]. Es importante destacar que la química de la superficie de los MXenes desempeña un papel crucial en su citotoxicidad potencial, lo que subraya la necesidad de considerar cuidadosamente diversos factores en la evaluación de su seguridad, por ejemplo, el desarrollo de un método sin flúor para la preparación del MXenes podría dar lugar a una disminución de la citotoxicidad y a una mejor biocompatibilidad [34].

### **2.5 Polímeros**

Los polímeros, también conocidos como macromoléculas, están formados por un gran número de unidades moleculares que están unidas por enlaces covalentes. Estas

macromoléculas se obtienen típicamente a través de un proceso de polimerización a partir de compuestos reactivos de baja masa molar. Por ejemplo, algunos polímeros convencionales presentan una disposición flexible del esqueleto de átomos de carbono, a menudo combinada con heteroátomos, mientras que otros exhiben un esqueleto más rígido. Normalmente representan compuestos orgánicos, que contienen átomos de carbono junto con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y halógenos, entre otros. Estas diversas estructuras y composiciones químicas confieren a los polímeros una amplia gama de propiedades y aplicaciones en diferentes campos [106].

Los materiales poliméricos sobresalen en múltiples aspectos frente a sus equivalentes cerámicos convencionales. Desde su ligereza hasta su capacidad para resistir deformaciones considerables sin fracturarse, estas cualidades los distinguen en términos de procesabilidad, flexibilidad y coste [107]. Los materiales poliméricos se utilizan potencialmente en muchos campos debido a su excelente flexibilidad y facilidad de procesamiento [108].

### 2.5.1 Fluoruro de polivinilideno (PVDF)

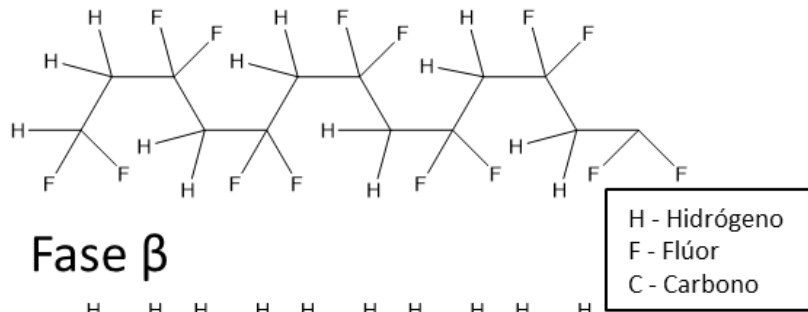
El fluoruro de polivinilideno, abreviado como PVDF, se obtiene mediante la polimerización del 1,1-difluor etileno, que comúnmente se conoce como fluoruro de vinilideno. La unidad repetitiva de este polímero es:



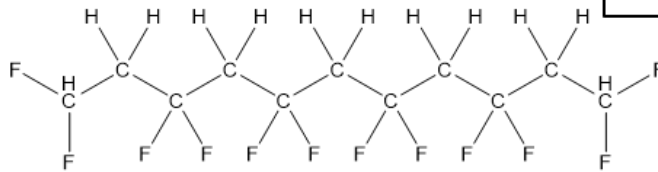
El PVDF es un polímero lineal con defectos cabeza-cabeza y cola-cola, los cuales se forman durante la polimerización debido a la reversión de monómeros. Estas irregularidades estructurales se piensa que incrementan la energía libre de las cadenas moleculares, provocando así una alteración en el empaquetamiento de las cadenas en la región cristalina, dando grupos de tipo  $-(CF_2 - CF_2)-$  y  $-(CH_2 - CH_2)-$ , siendo habitual un porcentaje de defectos en torno al 5% [109]. El PVDF suele ser un polímero semicristalino que contiene aproximadamente un 50% de fase amorfa, con porcentaje variable de acuerdo a los tratamientos aplicados. El peso molecular típico del PVDF oscila entre 60 y 70 kg/mol [110]. El PVDF, presenta al menos cuatro formas polimórficas cristalinas, donde las fases  $\alpha$  y  $\beta$  son las más predominantes, cuyos esquemas se muestran en la Figura 8, con la fase  $\alpha$  caracterizada por una configuración de cadena TGTG' (donde T - *trans*, G - *gauche*<sup>+</sup> y G' - *gauche*<sup>-</sup>) [111].



## Fase $\alpha$



## Fase $\beta$



**Figura 8. Esquema molecular de las conformaciones  $\alpha$  y  $\beta$  del PVDF.**

Las diferencias entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del PVDF están determinadas por las distintas conformaciones de las cadenas moleculares durante su plegado, así como por su disposición en la celda unidad. La fase  $\beta$  se distingue por tener un momento dipolar intrínseco, a diferencia de la fase  $\alpha$ , debido a las diferentes estructuras de sus celdas unitarias. Estas diferencias estructurales están influenciadas por la conformación y disposición de las cadenas moleculares en la red cristalina [9].

Los reportes indican que el PVDF muestra hasta cinco fases cristalinas, incluyendo las fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$ , obtenidas mediante diversos métodos de procesamiento [112]. Entre estas fases, la fase  $\beta$  del PVDF destaca por sus características eléctricas sobresalientes, incluyendo propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas, lo que lo hace valioso en aplicaciones tecnológicas diversas. La fase  $\beta$  del PVDF ha sido objeto de estudio y desarrollo debido a su potencial en campos como el almacenamiento de energía, dispositivos de válvulas de giro, biomedicina, sensores y andamios inteligentes [7]. Este polímero semicristalino, caracterizado por su polimorfismo, tiende a cristalizarse en una fase no polar.

A diferencia de otros materiales piezoeléctricos como el PZT, el PVDF exhibe un coeficiente piezoeléctrico negativo, lo que significa que se comprime en lugar de expandirse cuando se expone a un campo eléctrico. Además, el PVDF es utilizado debido a su estabilidad térmica, resistencia química y mecánica, así como su capacidad para disolverse en disolventes orgánicos altamente polares. Para mejorar sus propiedades, se han realizado diversas

investigaciones, incluyendo mezclas físicas, injertos químicos y modificaciones de superficie [6].

## **2.6 Nanocompositos**

Los nanocompuestos son materiales formados mediante la mezcla de dos o más fases distintas, típicamente una matriz polimérica y elementos de refuerzo, a escala nanométrica. Exhiben propiedades superiores en comparación con los compuestos convencionales debido a la pequeña escala de mezcla de fases [113]. Las nanopartículas poseen propiedades magnéticas, electrónicas, mecánicas y ópticas únicas, lo que las convierte en herramientas valiosas para mejorar las propiedades de los polímeros [6]. Las modificaciones impartidas a los nanomateriales dictan sus propiedades y, por lo tanto, tienen un impacto en los nanocompuestos obtenidos de ellos. Esta integración en matrices poliméricas representa un avance significativo en el desarrollo de materiales compuestos con propiedades mejoradas [114].

Estos nanocompuestos ofrecen un potencial prometedor para una amplia gama de aplicaciones, ya que las propiedades distintivas de las nanopartículas pueden ser aprovechadas para modificar y mejorar las características de los materiales poliméricos [114]. Además, el surgimiento de materiales bidimensionales, como los nanomateriales 2D, ha generado un interés creciente debido a su estructura planar y propiedades excepcionales, lo que los hace especialmente atractivos para aplicaciones en campos como la electrónica, la energía, la biomedicina y la ingeniería de materiales [36].

En la formación de materiales compuestos, dos o más fases física y químicamente distintas se unen (generalmente una matriz polimérica y un refuerzo), dando como resultado un producto con propiedades mejoradas en comparación con los componentes individuales. Las características y desempeño de los materiales compuestos están estrechamente ligados a las morfologías de las fases componentes y las propiedades en la interfaz entre ellas. De forma similar, los nanocompuestos operan bajo este principio, donde la mezcla de fases ocurre a una escala nanométrica (en contraste con la escala microscópica de los compuestos convencionales, en el rango de mm a cm). Esta característica dimensional única contribuye a que los nanocompuestos exhiban propiedades mejoradas en comparación con los polímeros convencionales o los compuestos rellenos con partículas de mayor tamaño [113].

### **2.6.1 Nanocompositos basados en PVDF**

El PVDF, uno de los fluoropolímeros más versátiles, es inerte y difícil de funcionalizar utilizando enfoques convencionales. La inducción de cristalización en fase  $\beta$  del polímero PVDF, la cual puede ser utilizada en sensores de polímeros, actuadores, transductores y otras aplicaciones eléctricas y ópticas, se ha logrado, entre otros métodos, mediante la elaboración de nanocompositos. Se explica que debido a que en esta conformación (fase  $\beta$ ) los átomos de flúor e hidrógeno están en lados opuestos del esqueleto del polímero, se forma un momento dipolar neto distinto de cero, y que la presencia de este dipolo es lo que hace que PVDF sea un buen polímero piezo y piroeléctricamente activo [10]. Diversos estudios de nanocompositos con matriz de PVDF reportan que el reforzamiento con nanomateriales de diferente índole (nanotubos de carbono [18], óxido de grafeno [10], disulfuro de molibdeno 2D [19] y MXenes [16]) favorece la cristalización del polímero en la fase  $\beta$ , siendo un precedente importante en el entendimiento de la interacción matriz refuerzo y los cambios en la conformación del polímero.

La alta afinidad del PVDF con una variedad de nanomateriales permite la formación de nanocompuestos con propiedades mejoradas. Esta interacción se basa en la capacidad del PVDF para establecer conexiones específicas con las superficies de diferentes nanopartículas, lo que facilita su dispersión homogénea dentro de la matriz polimérica. Por ejemplo, se ha observado que el PVDF puede formar un  $\beta$ -polimorfo puramente piezoeléctrico cuando se combina con nanopartículas en concentraciones muy bajas [10]. Además, las funcionalidades hidrofílicas presentes en muchos nanomateriales, como los MXenes, permiten una interacción sólida con el PVDF en soluciones acuosas [115]. Este fenómeno demuestra la viabilidad de utilizar el PVDF como matriz polimérica para una amplia gama de nanocompuestos, incluyendo aquellos con grafeno, arcilla, nanotubos y otras nanopartículas, lo que abre nuevas posibilidades para el desarrollo de materiales con propiedades mejoradas.

### **2.6.2 Métodos de obtención de los Nanocompositos basados en PVDF**

Entre los métodos más reportados para la elaboración de los nanocompositos basados en PVDF se encuentran el electrohilado [11,116], el recocido [12], el estirado en frío [14] y el método de moldeo por compresión en caliente [117]. En menor medida hay reportes de procesamiento de compositos de PVDF por extrusión [13] y modelado por deposición fundida (FDM, por sus siglas en inglés) [118,119]. En el caso específico del polímero PVDF, el objetivo del procesamiento difiere de otros polímeros, donde simplemente se busca

obtener una forma final definida. Aquí, se busca inducir la fase piezoeléctrica  $\beta$  [15], lo que amplía aún más sus posibles aplicaciones. A excepción del método de moldeo por compresión en caliente, los métodos de elaboración de estos nanocompuestos implican el uso de solventes como la dimetilformamida (DMF), lo cual conlleva compromisos en las propiedades estructurales y sus implicaciones asociadas.

El método de electrohilado se destaca como una técnica simple, altamente adaptable y económicamente eficiente para la fabricación de redes tridimensionales de polímeros con características ajustables de diámetro de fibra y porosidad. En este proceso, se establece un campo eléctrico entre una gota de solución o fundido de polímero y un sustrato conectado a tierra. Cuando la intensidad eléctrica supera la tensión superficial de la gota, esta emite un chorro cargado de solución de polímero que se extiende y adelgaza hasta solidificarse o ser recolectado en el sustrato. Las fibras resultantes se disponen de manera aleatoria, formando complejas redes tridimensionales [120]. Para el polímero PVDF, el electrohilado ofrece una vía efectiva para inducir la fase piezoeléctrica  $\beta$ , del polímero PVDF gracias a la gran elongación mecánica y fuerte campo eléctrico durante este proceso [11].

El proceso de moldeo por compresión en caliente (hot compression mold) se define como una técnica utilizada para fabricar materiales compuestos poliméricos con propiedades específicas mediante la aplicación de calor y presión. En este método, la mezcla de polímero, como el polivinilideno fluorado (PVDF), y nanopartículas se somete a altas temperaturas y presiones en un molde, lo que resulta en la formación de un producto final con propiedades mejoradas.

El proceso de moldeo por compresión en caliente del PVDF ofrece varias ventajas importantes. Es un método fácil de implementar, permitiendo un control preciso sobre la distribución de las nanopartículas en la matriz de PVDF. Además, es escalable y rentable, lo que lo hace adecuado para la producción en masa. En conjunto, estas características hacen que sea una opción atractiva para mejorar las propiedades del PVDF para diversas aplicaciones. Este enfoque de fabricación permite obtener compuestos flexibles con características mejoradas, como una mayor constante dieléctrica y una baja pérdida dieléctrica, lo que los hace prometedores para una amplia gama de aplicaciones en microelectrónica y dispositivos eléctricos [5].

El proceso de extrusión en caliente implica la fabricación de materiales compuestos poliméricos mediante la aplicación de calor y presión para conformar la mezcla de polímero, como el polivinilideno fluorado (PVDF), y nanopartículas en una forma específica. Durante

este método, la mezcla se funde y se fuerza a través de una boquilla en un estado moldeable, lo que resulta en la formación de un producto final con propiedades mejoradas. El proceso de extrusión ofrece diversas ventajas, según lo informado en la literatura. Es un proceso altamente eficiente y continuo que permite un control preciso sobre la distribución de las nanopartículas en la matriz de PVDF. Además, es escalable y rentable, lo que la hace adecuada para la producción en masa de compuestos poliméricos avanzados. Estas características la convierten en una opción atractiva para mejorar las propiedades del PVDF para diversas aplicaciones.

En términos de resultados, la extrusión en caliente facilita la obtención de compuestos flexibles con características mejoradas en propiedades mecánicas y térmicas [121]. Estas propiedades hacen que los compuestos resultantes sean prometedores para una amplia gama de aplicaciones en microelectrónica y dispositivos eléctricos. Además, este método ofrece la oportunidad de incorporar eficientemente nanopartículas en la matriz de PVDF, lo que permite aprovechar al máximo las propiedades mejoradas de estos materiales compuestos.

### **2.6.3 Cristalización de los polímeros**

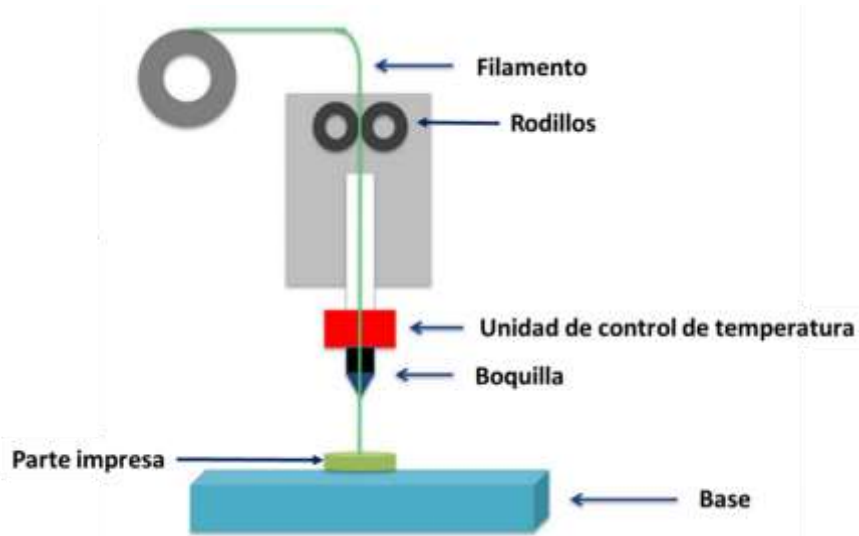
La cristalización se desarrolla en dos fases distintas: la primera es conocida como nucleación, donde se forma el cristal, y la segunda es el crecimiento del mismo. La nucleación, se puede identificar como el proceso inicial en la cristalización donde se forman los primeros núcleos de cristal a partir de la fase líquida o gaseosa. Es el momento en el que las partículas individuales se agrupan y organizan en estructuras ordenadas, dando lugar a la formación de los primeros cristales sólidos. La nucleación es esencial para el proceso de cristalización, ya que proporciona los puntos de partida para el crecimiento ulterior de los cristales. La nucleación es un paso fundamental en la formación de estructuras cristalinas y puede ser influenciada por una variedad de factores, como la temperatura, la presión, la concentración de solutos, la dispersión [117] y la presencia de superficies de nucleación. Además, la cristalización de los polímeros es un aspecto crucial en la formación de nanocompuestos.

La cristalización es el proceso mediante el cual los átomos, iones o moléculas se organizan en un patrón ordenado tridimensional para formar un sólido cristalino. En otras palabras, es el proceso de crecimiento y organización de los cristales a partir de una fase líquida o gaseosa [95]. La cristalización emerge como un proceso de vital importancia, ya que las modificaciones resultantes impactan en diversas propiedades de los polímeros, desde

luego también en el PVDF. Derivado de este proceso, se obtienen cambios significativos en propiedades clave, como las mecánicas, térmicas y otras. La presencia de nanopartículas en la matriz del PVDF proporciona una mayor cantidad de sitios de nucleación para la cristalización, lo que conlleva a una mejora en la resistencia, estabilidad térmica y otras propiedades relevantes del material, según lo evidencian varios estudios [117,122]. La formación de las fases cristalinas  $\alpha$  y  $\beta$  en el PVDF está influenciada por múltiples factores, como el método de procesamiento del polímero base, la presencia de partículas y el método de preparación del compuesto. La proporción de cada fase cristalina depende de estos factores y de la naturaleza de los materiales utilizados, lo que resalta la importancia de comprender y estudiar este proceso en detalle en comparación con otros materiales poliméricos. Cuando se utilizan métodos que implican sonicación en solución, como la mezcla agitada y sonicada y posterior procesamiento como la compresión en caliente o la extrusión, se observa la coexistencia de ambas fases cristalinas del PVDF. Esto se debe a que las cadenas moleculares, absorbidas en la superficie de las nanopartículas, actúan como agentes de nucleación, facilitando la formación de la fase cristalina similar durante la cristalización [18].

## **2.7 Impresión 3D**

La impresión 3D, también conocida como fabricación aditiva (AM, por sus siglas en inglés), es un conjunto de tecnologías de fabricación que permiten la construcción de objetos tridimensionales capa por capa utilizando polímeros, metales, cerámicas o componentes compuestos como se ejemplifica en la Figura 9. A diferencia de los métodos de fabricación tradicionales, la impresión 3D ofrece beneficios significativos en cuanto a la facilidad de fabricación del diseño y la logística de almacenamiento del producto, gracias a su capacidad de impresión bajo demanda. Uno de los métodos de impresión 3D más comunes es el proceso de extrusión de material (MEAM), también conocido como fabricación por deposición fundida (FDM) o modelado por deposición fundida. Este método es ampliamente utilizado debido a su facilidad de implementación y su rápida producción económica [123].



**Figura 9. Sistema de impresión FDM.**

El PVDF presenta una variedad de propiedades materiales destacables, como su alta resistencia a ácidos corrosivos y su reconocida biocompatibilidad. Además, es un material no tóxico con alta estabilidad térmica e hidrolítica, y exhibe buena resistencia a la degradación bajo radiación UV. Cuando se configura en la fase semi-cristalina adecuada, el PVDF es reconocido como uno de los pocos polímeros piezoeléctricos que demuestran un efecto piezoeléctrico lo suficientemente grande como para ser utilizado en aplicaciones de sensores, actuadores y recolección de energía [7].

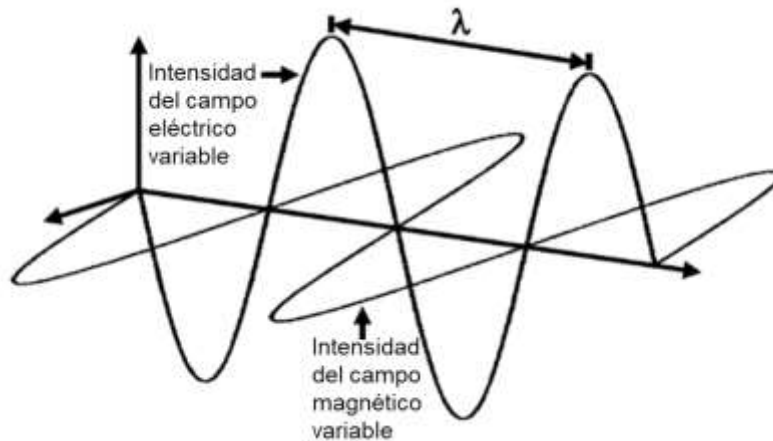
El proceso de impresión 3D de PVDF no está exento de desafíos. Por ejemplo, el encogimiento asociado con materiales semicristalinos como el PVDF es generalmente mayor que el de los polímeros amorfos. Este fenómeno puede provocar distorsiones no deseadas en las piezas impresas, especialmente a medida que aumenta la altura de las estructuras. Además, la calidad de la soldadura entre capas y la adherencia a la base de impresión son aspectos críticos que deben ser cuidadosamente controlados para garantizar la integridad estructural de las piezas [123].

A pesar de estos desafíos, la impresión 3D de PVDF ofrece numerosas ventajas, como la capacidad de producir componentes personalizados de forma rápida y económica, así como la posibilidad de integrar nanopartículas para mejorar aún más las propiedades del material. Los nanocompuestos de PVDF impresos en 3D tienen aplicaciones potenciales en una amplia gama de campos, incluyendo la microelectrónica, dispositivos médicos, sensores y actuadores, entre otros. El estudio sistemático de los parámetros de proceso y sus efectos en las características de las piezas impresas es fundamental para optimizar la calidad y el

rendimiento de los componentes fabricados mediante este método [123]. Esto es, porque la aplicación de tecnologías de impresión 3D para la fabricación de componentes o dispositivos funcionales es todavía un campo casi inexplorado debido a su elevada complejidad desde los puntos de vista materiales y funcionales. [124]

## 2.8 Microondas y Radiación Electromagnética

La radiación electromagnética (EM) es una forma de energía que se irradia en forma de una onda viajando a la velocidad de la luz, compuesta tanto por campos eléctricos como magnéticos que oscilan en ángulos rectos entre sí y en la dirección de la propagación. La representación esquemática de una onda electromagnética se encuentra en la Figura 10. Esta teoría fue presentada por primera vez por James Clerk Maxwell en 1864 a la Royal Society of London. Maxwell simplificó su teoría original, que constaba de 20 ecuaciones y variables, reduciéndola a las cuatro ecuaciones fundamentales de la teoría electromagnética, conocidas hoy como las ecuaciones de Maxwell. En su obra original, Maxwell describe el campo electromagnético como la región del espacio que incluye y rodea a los cuerpos sometidos a condiciones eléctricas o magnéticas.



**Figura 10. Representación esquemática de una onda electromagnética (adaptado de [125]).**

La radiación electromagnética se clasifica comúnmente según su longitud de onda en las siguientes categorías: ondas de radio, microondas, radiación infrarroja, luz visible, radiación ultravioleta, rayos X y rayos gamma. Las microondas, que forman parte del espectro electromagnético, tienen frecuencias que van desde 300 MHz hasta 300 GHz y longitudes de onda de 1 m a 1 mm, respectivamente. El término "microondas" fue acuñado por primera vez por A.G. Clavier en 1931 para describir la propagación de una señal de radio de 18 cm desde Dover, Reino Unido, hasta Calais, Francia. Las microondas se dividen en tres



bandas: la banda de Ultra Alta Frecuencia (UHF) con frecuencias de 300 MHz a 3 GHz, la banda de Super Alta Frecuencia (SHF) con frecuencias de 3 a 30 GHz y la banda de Frecuencia Extremadamente Alta (EHF) con frecuencias de 30 a 300 GHz [125].

### **2.8.1 Aplicaciones de las frecuencias de microondas**

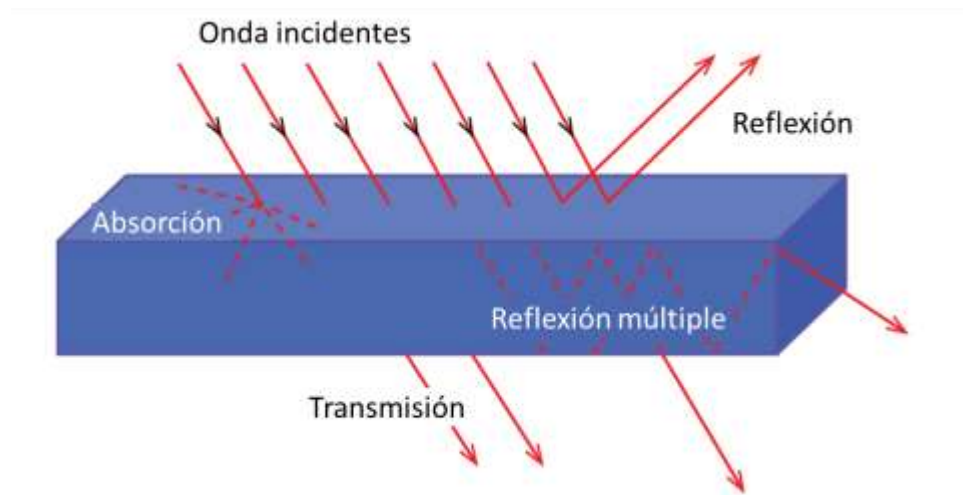
Las frecuencias de microondas se emplean en una amplia gama de aplicaciones, desde comunicaciones inalámbricas hasta sistemas médicos y astronómicos. Por ejemplo, en las redes Wi-Fi, se utilizan frecuencias como 2.4 GHz, 5 GHz y 8.1 GHz para la transmisión de datos de manera inalámbrica. En radares y sistemas de detección, la frecuencia de 8.1 GHz se emplea para una detección precisa de objetos cercanos. Asimismo, en sistemas de navegación satelital, como GPS, la frecuencia de 8.1 GHz ayuda a determinar la posición con precisión. En el ámbito médico, las frecuencias de microondas se utilizan en equipos como IRM (Imagen por Resonancia Magnética) y RMN (Resonancia Magnética Nuclear) para obtener imágenes detalladas del interior del cuerpo. En investigación científica y astronómica, estas frecuencias son clave para realizar experimentos y analizar fenómenos cósmicos específicos. Además, las comunicaciones satelitales también hacen uso de frecuencias de microondas para la transmisión de datos a través de enlaces por satélite. Es importante tener en cuenta que estas frecuencias son aproximadas y pueden variar según la región y las regulaciones específicas, además de que las aplicaciones pueden adaptar el uso de diferentes bandas dentro de las frecuencias mencionadas según sus necesidades de rendimiento y limitaciones técnicas [125].

### **2.8.2 Interferencia electromagnética (EMI)**

La interferencia electromagnética (EMI, por sus siglas en inglés) es la perturbación no deseada de señales electromagnéticas causada por la presencia de otras señales electromagnéticas en el entorno. Con el continuo avance de la electrónica, surge la necesidad imperativa de resguardar tanto equipos como personas de las ondas electromagnéticas no deseadas. Aunque el blindaje metálico es una práctica común, su costo elevado representa un desafío. En contraposición, los nanocompuestos poliméricos emergen como una opción más económica y versátil para esta tarea, mostrando una efectiva capacidad de blindaje. La EMI, puede afectar negativamente el rendimiento de dispositivos eléctricos al interrumpir su funcionamiento, plantea riesgos también para la salud humana, subrayando la importancia de un blindaje adecuado [126].

El blindaje electromagnético implica reducir la propagación de ondas electromagnéticas en un espacio específico mediante el uso de un escudo hecho de material conductor. Los

principales mecanismos para atenuar la EMI son la reflexión, la absorción y la reflexión múltiple, como se representa en la Figura 11. La reflexión, causada por portadores de carga móviles en el material, es el principal método de blindaje de EMI. Los metales, con sus electrones libres, son comúnmente usados para este propósito. La absorción, que requiere dipolos eléctricos o magnéticos en el material, cambia con el grosor del material y puede ser facilitada por una alta constante dieléctrica o permeabilidad magnética. La reflexión múltiple ocurre en superficies internas específicas o en interfaces de materiales, aunque puede disminuir el valor de blindaje total si el material es muy delgado. A frecuencias más altas, la radiación electromagnética solo penetra en la superficie del conductor, disminuyendo su penetración con el aumento de la profundidad del conductor [126].



**Figura 11. Representación esquemática que muestra el mecanismo de blindaje electromagnético (adaptado de [126]).**

Industrias como la aeronáutica, reactores nucleares, transformadores, defensa y sistemas de control requieren protección contra la EMI para sus equipos. Los materiales poliméricos para blindaje EMI han ganado popularidad debido a su facilidad de procesamiento y peso ligero en comparación con los tradicionales de metal. Estos materiales suelen contener rellenos conductores, como polvos metálicos o nanotubos de carbono, mezclados en una matriz polimérica. Además, se investigan otros tipos de escudos EMI, como los biodegradables, basados en cemento o cerámica, entre otros, con el objetivo de desarrollar soluciones más efectivas para diversas aplicaciones industriales [127].

### III. Planteamiento del problema

La búsqueda continua de materiales con propiedades mejoradas ha impulsado el interés en el desarrollo de compuestos poliméricos avanzados. En particular, el PVDF ha mostrado potencial en diversas aplicaciones debido a sus propiedades piezoeléctricas, térmicas y mecánicas únicas. La aplicación del PVDF se ve limitada por su baja cristalinidad en su forma prístina, especialmente en lo que respecta a la fase cristalina  $\beta$ , la cual es esencial para optimizar sus características en ciertas aplicaciones específicas.

Para abordar esta limitación, se planteó el desarrollo de compuestos poliméricos PVDF-materiales 2D mediante técnicas de extrusión y manufactura aditiva por modelado por deposición fundida (FDM). El objetivo es generar interacciones en la interfaz polímero-material 2D para inducir la cristalización en la fase  $\beta$  del PVDF y mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.

El desarrollo y optimización de materiales avanzados, como los compuestos de PVDF reforzados con MXenes y  $MoS_2$ , requiere un enfoque meticuloso que considere múltiples variables de síntesis y sus efectos en las propiedades finales del material. Tradicionalmente, este proceso implica un esfuerzo considerable en la experimentación, con numerosas iteraciones que demandan tiempo y recursos. Para enfrentar este desafío, la incorporación de algoritmos de inteligencia artificial (IA), como redes neuronales artificiales (RNA) y algoritmos genéticos (AG), permite simular y optimizar de manera más eficiente el proceso de síntesis. Esta metodología no solo facilita la predicción y ajuste de las condiciones experimentales, sino que también revela relaciones complejas entre variables que pueden no ser evidentes a través de métodos tradicionales. De esta manera, el uso de IA se convierte en una herramienta clave para acelerar el desarrollo de materiales, maximizando su rendimiento y minimizando los recursos necesarios.

Este enfoque implicó la incorporación de diferentes nanorefuerzos, como el carburo de titanio ( $Ti_3C_2T_x$ ) y el disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ), en diferentes concentraciones. Sin embargo, la obtención y dispersión efectiva de estos nanorefuerzos en la matriz polimérica PVDF planteó desafíos significativos.

Además, se requirió optimizar las condiciones de procesamiento para garantizar la correcta cristalización del PVDF en la fase  $\beta$ , lo que influye directamente en las propiedades finales del nanocompuesto. Esta optimización implicó una comprensión profunda de las interacciones entre los nanorefuerzos y el polímero, así como la selección adecuada de parámetros de procesamiento.

La utilización de los nanomateriales en este estudio conllevó desafíos considerables. En primer lugar, el  $MoS_2$  presentó una variedad de parámetros de procesamiento para su exfoliación, lo que requirió un estudio exhaustivo para optimizar la obtención de material nanométrico con las propiedades deseadas. El desarrollo de MXenos presentó desafíos significativos, desde la obtención del material precursor, la fase MAX, hasta el estudio detallado de los procesos de grabado selectivo, exfoliación, separación y almacenamiento de los nanomateriales obtenidos.

Otro desafío destacado fue la incompatibilidad del PVDF con el procesamiento por FDM debido a sus propiedades intrínsecas, lo que requirió resolver la integración de un compuesto plastificante para modificar sus propiedades mecánicas y permitir su procesamiento por FDM, manteniendo la interacción favorable con los nanomateriales.

Además, la investigación implicó superar las complicaciones en el proceso de impresión 3D del PVDF ya plastificado, debido a la falta de estudios previos sobre este procesamiento con los materiales compuestos obtenidos. También se requirió desarrollar diferentes tipos de probetas para caracterizaciones variadas, que incluyeron desde películas delgadas hasta prismas rectangulares impresos en 3D, lo que añadió complejidad al proceso de caracterización.

La culminación de este proyecto implicó superar estos desafíos mediante una investigación rigurosa y el desarrollo de soluciones innovadoras. El avance en el desarrollo de materiales compuestos PVDF-materiales 2D no solo podría haber tenido un impacto significativo en diversas aplicaciones tecnológicas y científicas, sino que también habría contribuido al crecimiento y la expansión del conocimiento en este campo.

### 3.1 Objetivo General

Desarrollar compuestos poliméricos a base de PVDF y materiales 2D mediante extrusión y modelado por deposición fundida (FDM), para inducir la cristalización del polímero y mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.

### 3.2 Objetivos Particulares

1. Obtener nanohojas del carburo de titanio ( $Ti_3C_2T_x$ ) multicapa de buenas características mediante grabado selectivo y exfoliación con ultrasonido en fase líquida. Óptimas características: alta relación entre grosor y longitud, así como una alta concentración de material.
2. Optimizar la concentración del  $MoS_2$  2D con exfoliación con ultrasonido en fase líquida con disolvente orgánico.
3. Caracterizar el disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ) y el carburo de titanio ( $Ti_3C_2T_x$ ) mediante microscopía electrónica, espectroscopía UV-Vis, IR y Raman y difracción de rayos X.
4. Dispersar adecuadamente los materiales 2D en los pellets de PVDF por medio de impregnación y extrusión.
5. Imprimir mediante el modelado por deposición fundida (FDM) las probetas de los nanocompositos con los porcentajes de refuerzo elegidos.
6. Caracterizar las probetas de los nanocompositos por WAXD, DMA, SEM, TGA-DSC y caracterización eléctrica.
7. Comparar el desempeño de los diferentes materiales 2D de acuerdo a su naturaleza y su funcionalidad en los nanocompositos mediante las caracterizaciones de FTIR, WAXD, DSC, TGA, DMA.
8. Incorporar algoritmos de inteligencia artificial para simular y optimizar el proceso de síntesis de los materiales.
9. Caracterización eléctrica de compositos PVDF-nanorefuerzos e identificar diferencias de acuerdo a la carga y el material utilizado.

### **3.3 Hipótesis**

La síntesis de materiales 2D, disulfuro de molibdeno y carburo de titanio y su incorporación como refuerzo en composites poliméricos obtenidos por extrusión e impresión 3D en modelado por deposición fundida (FDM por sus siglas en inglés) dará como resultado interacciones en la interfaz entre la matriz de fluoruro de polivinilideno (PVDF por sus siglas en inglés) y los materiales 2D, induciendo la cristalización del polímero en la fase piezoeléctrica  $\beta$  y favoreciendo propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas para una amplia gama de aplicaciones.

## IV. Metodología

En esta sección, se detalla la metodología utilizada en la preparación de los nanocompuestos extruidos e impresos por FDM. El proceso comienza con la síntesis de las nanohojas de  $MoS_2$  a través de exfoliación en fase líquida (LPE) y de los MXenes mediante un proceso combinado de grabado selectivo de Al y exfoliación. Posteriormente, se aborda la fabricación de los nanocompuestos, incorporando tanto los refuerzos al PVDF, como los refuerzos al PVDF con plastificante. Se describe el procedimiento para la creación de probetas utilizando los filamentos resultantes de los nanocompuestos, los cuales incluyen la adición del plastificante. Estas probetas se emplean para llevar a cabo la caracterización de propiedades termo-mecánicas, eléctricas, piezoeléctricas y de blindaje electromagnético. Los filamentos de los nanocompuestos sin plastificante fueron empleados para caracterizar propiedades mecánicas con ensayos de tensión. Se proporciona una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para obtener los resultados experimentales, junto con las condiciones en las que se realizaron dichos análisis.

### 4.1 Materiales y equipo

#### 4.1.1 Materiales y equipos

Para la exfoliación del  $MoS_2$ , se utilizó polvo de sulfuro de molibdeno (IV) (tamaño de partícula  $\sim 6 \mu\text{m}$ , Sigma-Aldrich), isopropanol ( $\geq 99,5\%$ , Sigma-Aldrich) y metanol ( $\geq 99,8\%$ , Baker) tal como se recibieron. Para la síntesis de los MXenes se utilizó la fase MAX, polvo de carburo de titanio y aluminio ( $Ti_3AlC_2$ , pureza: 99%, APS: 40-60 $\mu\text{m}$ ), que fue adquirida de Nanoshel (LLC), ácido fluorhídrico (HF) al 48% y dimetilsulfóxido (DMSO) con pureza del 99.9% que fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Para la fabricación de los nanocompositos, se utilizó el fluoruro de polivinilideno (PVDF) con una densidad de 1.74 g/mL a 25°C, un peso molecular promedio de  $\sim 534,000$  según GPC, en forma de polvo, adquirido de Sigma-Aldrich. Todos los materiales mencionados anteriormente fueron utilizados en su forma original sin sufrir alteraciones o procesamientos adicionales.

Para la sonicación de los nanomateriales se utilizó una sonda de ultrasonido de la marca Cole Parmer y para la obtención de los filamentos se usó un extrusor de la marca Filabot®.

## 4.2 Procedimientos experimentales

### 4.2.1 Síntesis de nanomateriales

#### 4.2.1.1 $MoS_2$ exfoliado en fase líquida (LPE)

Las nanohojas de  $MoS_2$  se obtuvieron mediante LPE. Se colocaron 100 mg de polvo de  $MoS_2$  en vaso de precipitados de 100 mL junto con 50 mL de alcohol isopropílico (IPA). La mezcla se sometió a sonicación con una sonda ultrasónica al 60% de amplitud durante 8 horas en un baño frío. La suspensión obtenida se secó en un horno a 65 °C, y los polvos se almacenaron para su posterior uso.

#### 4.2.1.2 Síntesis de los $Ti_3C_2T_x$ (MXenes)

Para la síntesis de los MXenes, se añadió lentamente 1 g de  $Ti_3AlC_2$  (fase MAX) con un tamaño de partícula de 40-60  $\mu m$  a 40 ml de una solución acuosa al 15% de HF. La mezcla reactiva se agitó durante 24 horas [128] a 35 °C [129] para el proceso de remoción selectiva del Al. Luego, se añadieron 50 mL de agua desionizada a la mezcla y se centrifugó a 3500 rpm durante 5 minutos. La mezcla se lavó repetidamente con agua desionizada, alternando ciclos de centrifugación hasta que el pH del sobrenadante alcanzó ~6. Se descartó el exceso de sobrenadante del producto de reacción, y los polvos húmedos se dispersaron en 40 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) mediante agitación magnética durante 18 horas durante el proceso de intercalación [130]. Se añadieron 30 ml de agua desionizada a la suspensión, se centrifugó a 3500 rpm durante 15 minutos para recuperar los MXenes intercalados y separar el DMSO restante. Luego, la mezcla se sometió a sonicación durante 1 hora en un baño frío y, finalmente, el material de  $Ti_3C_2T_x$  (MXenes) se secó en un horno a 65 °C.

### 4.2.2 Preparación de los nanocompuestos extruidos

#### 4.2.2.1 Nanocompuestos de PVDF reforzado con $MoS_2$ y MXenes.

Los nanocompuestos fueron fabricados mediante una combinación de mezcla en solución, secado y extrusión. Los procedimientos se llevaron a cabo de la siguiente manera: 50 g de polvo de PVDF se incorporaron en 150 mL de agua y se dispersaron con agitación magnética. La cantidad requerida de nanorefuerzo se pesó y se disolvió en 40 mL de IPA para el  $MoS_2$ , y en 40 mL de agua desionizada para los MXenes. Luego, se sometieron a sonicación durante 30 minutos con una sonda ultrasónica a una amplitud del 50% en un baño frío. La suspensión de nanomateriales se agregó lentamente al PVDF mientras se mantenía agitación constante durante 30 minutos a temperatura ambiente hasta lograr una mezcla homogénea de los materiales. La mezcla homogénea de los materiales se secó en un horno a 65 °C para eliminar cualquier rastro de agua y disolvente. La extrusión de la



mezcla de polvo seco se realizó utilizando un extrusor Filabot® precalentado a 260 °C para obtener una serie de filamentos de PVDF/nanorefuerzo con un diámetro de ~2 mm, incluyendo el blanco (con concentraciones del 0.01%, 0.5%, 0.1%, 0.2%, y 1% en peso).

#### **4.2.2.2 Nanocompuestos de PVDF plastificado reforzado con $MoS_2$ y MXenes.**

Los nanocompuestos se fabricaron mediante un proceso que implicaba disolución, mezcla, secado y extrusión. Para comenzar, 50 g de polvo de PVDF y 1 g de plastificante Scona TPPE 1102 Pall se dispersaron lentamente en 150 mL de agua mientras se agitaba continuamente con un agitador magnético.

Las nanopartículas se pesaron por separado. Las partículas de MXenes se dispersaron en 40 mL de agua y se sometieron a un proceso de sonicación de 30 minutos en un baño frío utilizando una sonda ultrasónica Cole Parmer con una amplitud del 50%. De manera similar, las nanopartículas de  $MoS_2$  se dispersaron en 40 mL de IPA y se sometieron a las mismas condiciones de sonicación que las partículas de MXenes. Las dispersiones de nanopartículas se incorporaron gradualmente a la mezcla de PVDF, que se agitó continuamente durante 30 minutos a temperatura ambiente para garantizar una mezcla homogénea. Posteriormente, se eliminó el disolvente de la mezcla homogénea mediante un proceso de secado en un horno a 65 °C. Los polvos secos resultantes se extruyeron utilizando un extrusor Filabot® a una temperatura de 260 °C, lo que permitió la producción de filamentos con un diámetro de 1.75 mm. Los filamentos se extruyeron con concentraciones de nanopartículas del 0.01%, 0.5%, 0.1% y 0.2% en peso, incluyendo el blanco.

#### **4.2.3 Impresión por FDM de probetas para caracterización termo-mecánica**

La impresión de las probetas para la caracterización termo-mecánica (DMA) se llevó a cabo utilizando filamentos de 1.75 mm de diámetro obtenidos de los nanocompuestos de PVDF plastificado. Los especímenes, con dimensiones de 50 x 5 x 0.5 mm, se imprimieron usando un bolígrafo de impresión 3D de la marca Myriwell con una boquilla de 0.7 mm, a una temperatura de 225 °C, sobre una cama caliente a 90 °C, la cual estaba cubierta con ScotchBlue Tape #2090.

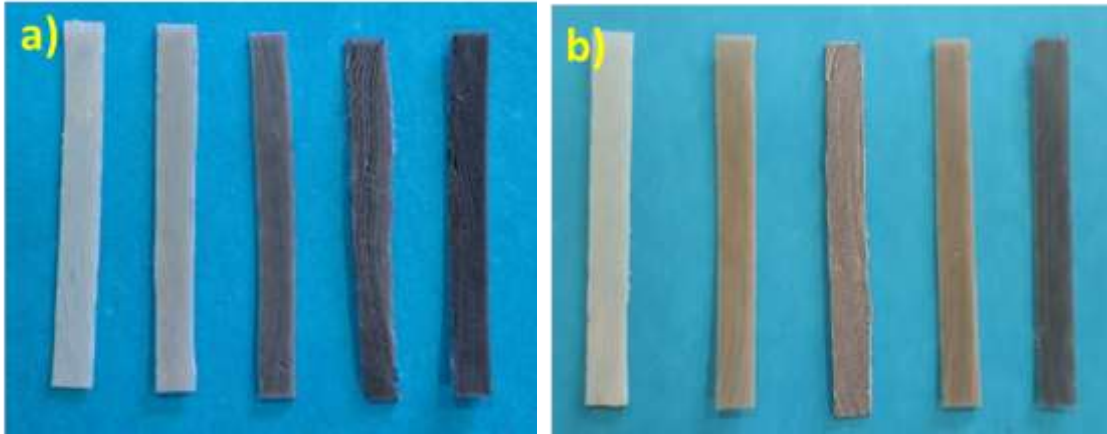


Figura 12. A) Probetas PVDF-TPPE- $MoS_2$  y b) Probetas PVDF-TPPE-MXenes para DMA.

#### 4.2.4 Preparación de probetas para caracterización en interferencia electromagnética

Para llevar a cabo la caracterización en interferencia electromagnética de los compuestos basados en PVDF, fue necesario fabricar tres tipos de probetas, diseñadas específicamente para cada tipo de montaje y porta-muestras. A continuación, se detalla el proceso de elaboración de cada una de ellas cuyo diagrama esquemático se muestra en la Figura 13.

##### 4.2.4.1 Especímenes de prueba de Resonador de Anillo Dividido

Para crear las muestras de anillo dividido, se colocaron dos segmentos de nanocompuestos plastificados en forma de filamento, de 5 cm de longitud cada uno, entre dos placas de vidrio con dimensiones de 25 x 75 mm. Las placas de vidrio que sostenían los segmentos de filamento se aseguraron con 6 clips de sujeción y se calentaron en un horno a 230 °C hasta que el compuesto se fundió, formando una película delgada. Después del enfriamiento, las películas se desprendieron de las placas de vidrio y se cortaron con una perforadora para obtener muestras con un diámetro de 6 mm y un grosor de aproximadamente 0.20 mm.

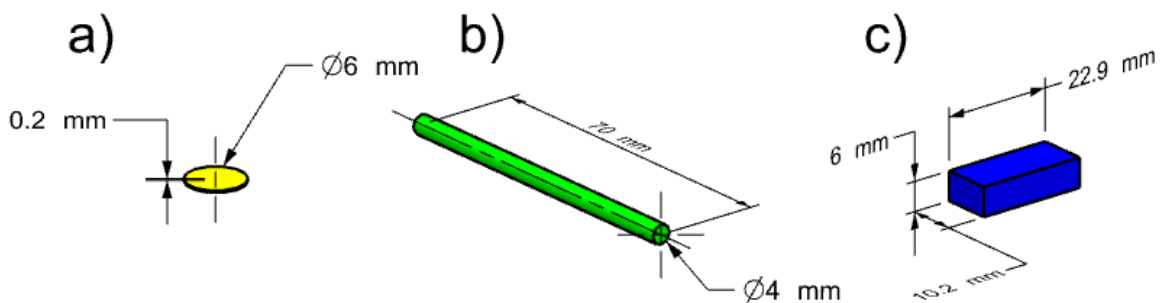
##### 4.2.4.2 Especímenes de Cavidad Cilíndrica Resonante

Para preparar las muestras destinadas a la cavidad resonante perturbada, los nanocompuestos plastificados en forma de filamento fueron cortados en segmentos de aproximadamente 1 mm de altura. Estos segmentos compuestos fueron colocados dentro de tubos de vidrio con un diámetro interno de 4 mm y una longitud de 15 cm. Los tubos de vidrio, que contenían los segmentos compuestos, se colocaron en un horno a 230 °C durante 10 minutos hasta que el polímero se fundió por completo. El compuesto fundido se compactó dentro del tubo de vidrio para eliminar posibles huecos y fusionar todos los

segmentos en una sola pieza homogénea. Posteriormente, los tubos de vidrio que contenían las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente antes de fracturarse para obtener la probeta de forma cilíndrica, la cual se cortó finalmente para crear muestras con un diámetro de 4 mm y una longitud de aproximadamente 7 cm.

#### 4.2.4.3 Especímenes de guía de onda rectangular WR-90

Los especímenes para la guía de onda WR90 se fabricaron utilizando el proceso de FDM. Se utilizó una pluma de impresión 3D de la marca Myriwell y filamentos de nanocompuestos plastificados con un diámetro de 1.75 mm para crear las muestras directamente dentro de los soportes de muestra de la guía de onda. Como resultado, se obtuvieron especímenes de prueba con dimensiones de 22.86 x 10.16 x 6 mm y un peso promedio de aproximadamente 2 g. La temperatura de impresión se fijó en 210 °C, y la boquilla de la pluma de impresión 3D tenía un diámetro de 0.7 mm.

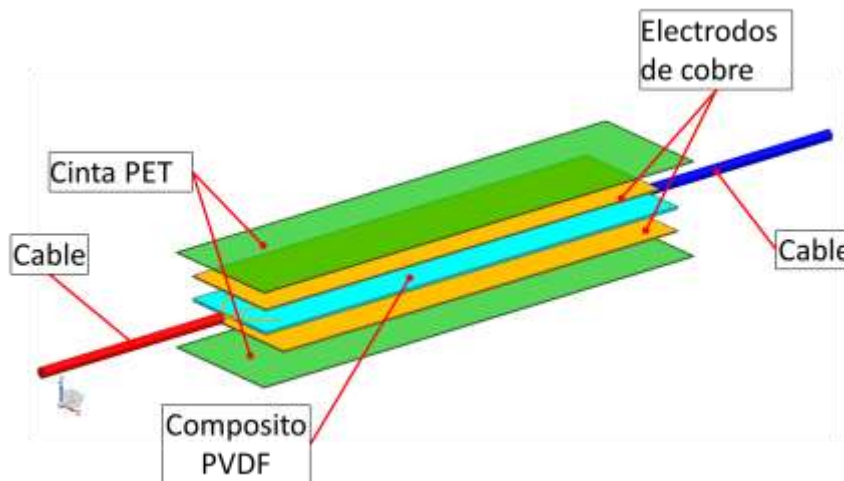


**Figura 13. Especímenes de esquema y fotografía de a) películas para anillo dividido, b) cilindros para cavidad resonante perturbada, y c) probeta impresas en 3D para guía de onda rectangular WR90.**

#### 4.2.5 Arquitectura de los sensores piezoeléctricos

Para la fabricación de sensores piezoeléctricos tipo sándwich, se inicia con la preparación del material compuesto piezoeléctrico, compuesto por PVDF plastificado y reforzado con MoS2 exfoliado y MXenes. Este material se procesa mediante la elaboración de láminas a partir de trozos de filamento con un diámetro de 1.75 mm. Dichos filamentos se presionan entre dos porta-muestras de vidrio, asegurados con 6 clips, y se someten a un proceso de fusión en un horno a 230 °C. Posteriormente, las películas delgadas resultantes se desprenden de las placas de vidrio y se cortan en formas rectangulares de 46 x 10 x ~0.4 mm. Se aplican electrodos utilizando cinta auto-adherible delgada de cobre y se recubren

con cinta auto-adherible de PET para obtener la arquitectura deseada (ver Figura 14). Los electrodos se conectan mediante cables que facilitan la transmisión de las señales eléctricas generadas por el material piezoeléctrico. Este diseño tipo sándwich asegura una distribución uniforme de la fuerza aplicada sobre el material, optimizando así la generación de cargas eléctricas en respuesta a deformaciones. Este procedimiento tiene como objetivo la creación de sensores eficientes con propiedades piezoeléctricas mejoradas, capaces de convertir las fuerzas mecánicas en señales eléctricas para diversas aplicaciones sensoriales.



**Figura 14. Arquitectura del sensor piezoeléctrico de PVDF plastificado.**

### **4.3 Técnicas de caracterización**

Las muestras obtenidas de las nanopartículas fueron analizadas mediante diferentes técnicas de caracterización para obtener información sobre propiedades estructurales, morfológicas, elementales y de propiedades ópticas. Asimismo, se realizó la caracterización de los nanocompositos analizando sus propiedades de cristalinidad, estructurales, térmicas, mecánicas, eléctricas (piezoelectricidad) y dieléctricas. A continuación, se describe brevemente el desarrollo de las caracterizaciones hechas a los materiales.

#### **4.3.1 Espectroscopías**

##### **4.3.1.1 Espectroscopia de absorción molecular ultravioleta-visible (UV-Vis)**

La espectroscopia UV-Visible se empleará para identificar orbitales moleculares susceptibles a transiciones electrónicas, las cuales son inducidas por la absorción de energía lumínica en la región ultravioleta-visible de las muestras. En esta técnica se

cuantifica la absorción de luz en relación con la longitud de onda. El espectro proporciona información de las transiciones electrónicas presentes en el material. También, la espectroscopia UV-Vis proporciona un método práctico para estimar la banda prohibida óptica en semiconductores al explorar las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción [131]. Esta técnica posibilita la verificación exhaustiva del espectro completo de absorción de luz de las muestras dentro del rango UV-Visible, permitiendo su comparación con las formas y absorciones previamente reportadas. Además, facilita el cálculo de la brecha de banda prohibida del  $MoS_2$  a través de los diagramas de Tauc-Mott.

El análisis de las nanopartículas se llevó a cabo en un espectrofotómetro HACH DR5000 (EE. UU.) en el rango de longitud de onda de 190 a 900 nm. Las muestras se analizaron en suspensión en metanol.

#### **4.3.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo**

La espectroscopia infrarroja, como método de análisis, se enfoca en estudiar la absorción o emisión de energía radiante producida por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio. En este contexto, los componentes de los enlaces químicos experimentan movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango infrarrojo. Cabe destacar que, en un espectro infrarrojo, pueden identificarse bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares, y cada una de estas bandas refleja un movimiento vibracional específico de uno de los enlaces presentes en la molécula. De esta manera, el conjunto de estas bandas constituye la distintiva huella dactilar del compuesto en análisis.

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se revela como una herramienta valiosa para el análisis elemental de la superficie MXeno, demostrando su utilidad en la identificación de los grupos funcionales presentes en las láminas [85]. También, la aplicación de la espectroscopia infrarroja cobra una relevancia particular al considerar el polímero central de nuestro trabajo, el PVDF (fluoruro de polivinilideno). Este polímero presenta modos vibracionales específicos que son esenciales para su caracterización. La identificación precisa de las bandas relacionadas con los grupos funcionales en el PVDF permite una comprensión detallada de su composición química. Además, la espectroscopia infrarroja juega un papel crucial en el monitoreo de las fases cristalinas presentes en el PVDF, especialmente las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . Las bandas de absorción IR, características de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en cada muestra, se encuentran a  $766\text{ cm}^{-1}$  y  $840\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [7]. Estas fases cristalinas son de particular importancia debido a

su impacto directo en las propiedades y aplicaciones del polímero. El seguimiento preciso de las fases cristalinas en el PVDF adquiere una relevancia significativa al proporcionar una herramienta de monitoreo de las variaciones resultantes al incorporar diversas nanopartículas en distintas proporciones [4,18].

Esta caracterización fue utilizada para identificar las fases cristalinas en los compuestos de PVDF. Los espectros FTIR del PVDF muestran bandas características, según lo informado en otros estudios [4,7,132,133]. Las bandas relevantes para los cálculos de las fases cristalinas en este trabajo incluyen el estiramiento del enlace  $CF_2$  alrededor de  $763\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la fase cristalina  $\alpha$ , y el balanceo de grupos  $CH_2$  a aproximadamente  $840\text{ cm}^{-1}$  para la fase cristalina  $\beta$  [7].

La determinación de la relación de fase  $\beta$  a fase  $\alpha$ , denominada  $F(\beta)$ , se realiza mediante la Ecuación (6)(1) referenciada en [7,134]:

$$F(\beta) = \frac{X_\beta}{X_\alpha + X_\beta} = \frac{A_\beta}{\left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}\right)A_\alpha + A_\beta} \quad (6)$$

En la Ecuación (6),  $X_\alpha$  y  $X_\beta$  representan la fracción de masa de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente. Las bandas de absorción en  $763\text{ cm}^{-1}$  y  $840\text{ cm}^{-1}$  se designan como  $A_\alpha$  y  $A_\beta$ , mientras que los coeficientes de absorción en estas frecuencias específicas se expresan como  $K_\alpha$  y  $K_\beta$ . Este método se utilizó para cuantificar los resultados obtenidos de los espectros infrarrojos del compuesto [134]. Además, la proporción de fases podría estimarse considerando únicamente las dos fases cristalinas,  $\alpha$  y  $\beta$ .

Para los análisis de FTIR de las muestras fue usado un espectrómetro de transformada de Fourier Bruker Tensor 37 ATR en modo de transmitancia con 32 escaneos y una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Las mediciones de las muestras de nanopartículas fueron hechas con el material en forma de polvo seco sin tratamiento adicional, medido directamente en el equipo y las mediciones para los compositos basados en PVDF se hicieron con muestras preparadas en forma de película delgada.

#### 4.3.1.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se fundamenta en el estudio de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Se trata de una técnica de análisis que se lleva a cabo directamente sobre el material sin requerir ningún tipo de preparación especial. Proporciona información detallada sobre la estructura molecular del material objeto de

estudio. En este proyecto, utilizaremos esta técnica para examinar el orden y/o desorden de las estructuras cristalinas presentes en los materiales 2D.

La espectroscopia Raman desempeña un papel crucial en nuestro proyecto con MXenes, ofreciendo una herramienta valiosa para analizar las vibraciones moleculares y estructurales de estos materiales. Permite evaluar la calidad y uniformidad de los MXenes obtenidos, proporcionando información detallada sobre su composición y estructura [135]. En el caso específico del  $MoS_2$  exfoliado bajo diversas condiciones, el análisis Raman es crucial para revelar variaciones en la estructura cristalina, la presencia de defectos y posibles fases específicas [136].

Para el análisis de espectroscopía Raman fue usado un espectrómetro Raman LabRAM HR Evolution con un láser de excitación de 633 nm y una resolución de  $1.2839\text{ cm}^{-1}$ , utilizando muestras de polvo.

#### **4.3.2 Microscopía de transmisión de electrones**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se fundamenta en la interacción de electrones con una muestra, donde la imagen se genera mediante el haz de electrones que atraviesa la muestra. Los contrastes en la imagen resultan de las variaciones en el haz difractado o dispersado por distintos elementos en la microestructura o los defectos presentes. El haz transmitido se proyecta en una pantalla fluorescente o película fotográfica para producir la imagen final. Este método, ampliamente utilizado en el estudio de dislocaciones, permite aumentos significativos, alcanzando hasta aproximadamente 1,000,000 [137]. La aplicación de la microscopía electrónica de transmisión es una herramienta esencial para confirmar la producción exitosa de materiales bidimensionales. Se empleará esta técnica para validar la obtención de materiales 2D, estudiando sus propiedades estructurales y morfológicas [55], particularmente en las partículas de los materiales MXenes y el  $MoS_2$  exfoliado a diferentes condiciones.

Las micrografías electrónicas de transmisión se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM-1010 (TEM) operando a 80 kV. Para preparar las muestras, se empleó el siguiente procedimiento. Típicamente, unas muestras de aproximadamente 10 mg de las nanopartículas se diluyeron en 10 ml de acetona. La mezcla se sonicó por 10 minutos en baño de ultrasónico, para garantizar la dispersión. Después, una gota de la solución se depositó con un tubo capilar sobre una rejilla de cobre recubierta con membrana formvar. Una vez seca la rejilla, se analiza directamente en el microscopio.

### **4.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (XEDS)**

La caracterización por SEM es una técnica esencial para investigar las características microestructurales de diversos materiales. Esta metodología se basa en la interacción de electrones con la muestra, utilizando un microscopio de barrido que proporciona ampliaciones significativas y una alta resolución gracias a la corta longitud de onda de los electrones. Lentes magnéticas focalizan el haz de electrones para formar imágenes detalladas. La caracterización a través de SEM permite un estudio detallado de la morfología y el estado químico las partículas [55], de la dispersión y tamaños de partículas [53]. Los microscopios electrónicos de barrido equipados con detector de energía dispersiva (EDS), habilitan la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX). Esto permite hacer un análisis químico cualitativo y semicuantitativo de áreas específicas de la superficie de la muestra.

En este trabajo, la caracterización por SEM resulta muy útil para estudiar las propiedades estructurales y las características morfológicas de las partículas, especialmente el MoS<sub>2</sub> exfoliado a diferentes condiciones, pudiendo examinar las diferencias entre las muestras y obtener así, puntos de referencia en la optimización del proceso planteado. Asimismo, se observa la morfología y el apilamiento de las láminas MXeno durante este análisis. Para esta técnica, se utilizó un equipo FEI Nova NanoSem200 (SEM) para la morfología de las partículas, algunas fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Jeol JSM-6610LV (FESEM) equipado con capacidades de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX).

### **4.3.4 Difracción de rayos X (XRD)**

La caracterización por XRD es una técnica utilizada para analizar la estructura cristalina de materiales [138]. Esta técnica utiliza la radiación de longitud de onda equivalente a la distancia entre los planos de la red cristalina. Al incidir los rayos X en una muestra cristalina, se generan picos de difracción con intensidades variables. Un detector móvil de rayos X registra los ángulos  $2\theta$  en los cuales se difracta el haz en el difractómetro, proporcionando un patrón característico para cada material analizado [137].

Esta técnica se emplea para identificar las fases cristalinas de los compuestos analizados. Por un lado, identificar los compuestos, tanto de la fase MAX y los MXenos en sus distintas etapas de síntesis, en bulto y exfoliados. En el caso del MoS<sub>2</sub> por LPE, se monitorea que la



fase cristalina se mantenga a medida que el proceso cambia de parámetros de procesamiento.

Los difractogramas fueron obtenidos usando un equipo Rigaku Ultima IV, modelo D8 Advance de Bruker, empleando radiación Cu K $\alpha$ 1 (longitud de onda de 0.154 nm).

#### 4.3.5 Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD)

También conocida como Dispersión de rayos X de Ángulo Amplio (WAXS), la técnica de WAXD analiza las estructuras en el material a una escala de longitud mucho más reducida que las distancias interatómicas. El WAXD ofrece mediciones estructurales en sistemas cristalinos y semicristalinos, centrándose en el dominio de la nanoescala (0.2-100 nm).

El análisis WAXD es usado en este trabajo para la identificación de las fases cristalinas del PVDF a medida que cambia de tipo de partícula de refuerzo y de cantidad de ellas [139].

Para los patrones de difracción de rayos X de este análisis, se utilizó un equipo de difracción de rayos X PANalytical X'Pert Pro con radiación Cu K $\alpha$  ( $k = 0,154$  nm), con una velocidad de escaneo de 0,05°/s.

El grado de cristalinidad se calculó a partir de los difractogramas analizando los picos de difracción. El índice de cristalinidad (CI) se determinó después del ajuste de picos con Origin® 2016 utilizando la ecuación ( 7) [140].

$$\text{Grado de cristalinidad} = \frac{S_c}{S_c + S_a} \times 100\% \quad (7)$$

$S_c$  y  $S_a$  corresponden a las áreas acumulativas de las regiones cristalinas y amorfas, respectivamente.

Con esta técnica de caracterización se calculó el tamaño de cristalito perpendicular a los planos de difracción (hkl),  $L_{hkl}$  en nanómetros, utilizando la ecuación de Scherrer como se muestra en la ecuación ( 8).

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

En esta ecuación,  $k$  representa el factor de Scherrer (0.9 para una función Gaussiana),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ancho del pico correspondiente y  $\theta$  es la posición del pico.

Las muestras se prepararon en forma de pellets de aproximadamente 5 mm de largo, cortando los filamentos de ~2 mm de diámetro. Otras muestras de composites basados en PVDF plastificado fueron analizadas con un Difractómetro de rayos X SIEMENS, modelo D-5000, equipado con un generador de radiación CuK $\alpha$  con filtro de Ni. El rango del ángulo de difracción fue de 5° a 50° con una velocidad de escaneo de 0,02° por paso. En este caso, las muestras se prepararon también en forma de pellets de aproximadamente 5 mm de largo, cortando los filamentos que para estos materiales fueron de 1.75 mm de diámetro.

#### **4.3.6 Análisis termogravimétrico - Calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)**

El análisis TGA es un método cuantitativo basado en la pérdida de masa de un material en función de la temperatura. La información que se obtiene con el análisis abarca la descomposición, combustión, y residuos finales. Este análisis se complementa con el análisis DSC, con el que identifican las transiciones térmicas del material, proporcionando datos sobre temperaturas de transformación y entalpías de sólidos y líquidos en relación con la temperatura.

Particularmente en este trabajo, estas caracterizaciones en conjunto son empleadas para estudiar la formación y contribución de diferentes fases cristalinas del PVDF y sus variaciones al incorporarse las partículas de refuerzo [7]. Algunos composites fueron analizados solamente por DSC, y fue utilizado un calorímetro TA Instruments DSC Q2000. Los composites basados en PVDF plastificado fueron analizados con un instrumento TGA/DSC 3+ de Mettler Toledo en un rango de temperatura de 25 a 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y utilizando aproximadamente 10 mg de muestra. El gas de purga utilizado fue N<sub>2</sub> a una velocidad de 40 mL/min.

#### **4.3.7 Ensayos de tensión en composites basados en PVDF**

La prueba de tensión, una técnica fundamental en la caracterización de materiales, se utiliza para evaluar diversas propiedades mecánicas clave de los compuestos. Entre estas propiedades se encuentran la resistencia a la tracción, que proporciona información sobre la fuerza requerida para estirar o alargar los materiales, y el módulo de tracción, que revela la rigidez y la resistencia a la deformación [141]. En el caso de los compuestos basados en PVDF, la prueba de tensión permite estudiar cómo estas propiedades mecánicas varían con diferentes contenidos de las partículas de MXenes y de MoS<sub>2</sub> exfoliado, destacando aspectos cruciales de la interacción interfacial y la dispersión de las partículas en la matriz de PVDF. Estos datos son esenciales para comprender el comportamiento estructural y las

capacidades de carga de los materiales compuestos, contribuyendo a la optimización de sus aplicaciones en diversos campos.

Para las pruebas mecánicas, se utilizó una máquina de ensayos universales Shimadzu Autograph AGS-X Series (Kioto, Japón) en modo de tracción. Los ensayos de tensión se efectuaron en los composites de PVDF reforzados con nanopartículas de materiales MXenes y  $MoS_2$ . Las probetas utilizadas fueron secciones de filamento de 90 mm de longitud y aproximadamente  $\sim 2$  mm de diámetro. Se utilizó una Máquina de Ensayos Universales Shimadzu Autograph AGS-X Series (Kyoto, Japón) en modo de tensión. Para asegurar la aplicación de la fuerza de tensión de manera controlada, la probeta (filamento) se asegura entre dos sujetadores impresos por FDM, y a su vez, los sujetadores se aseguran con las abrazaderas en la máquina de pruebas como se indica en la Figura 15.

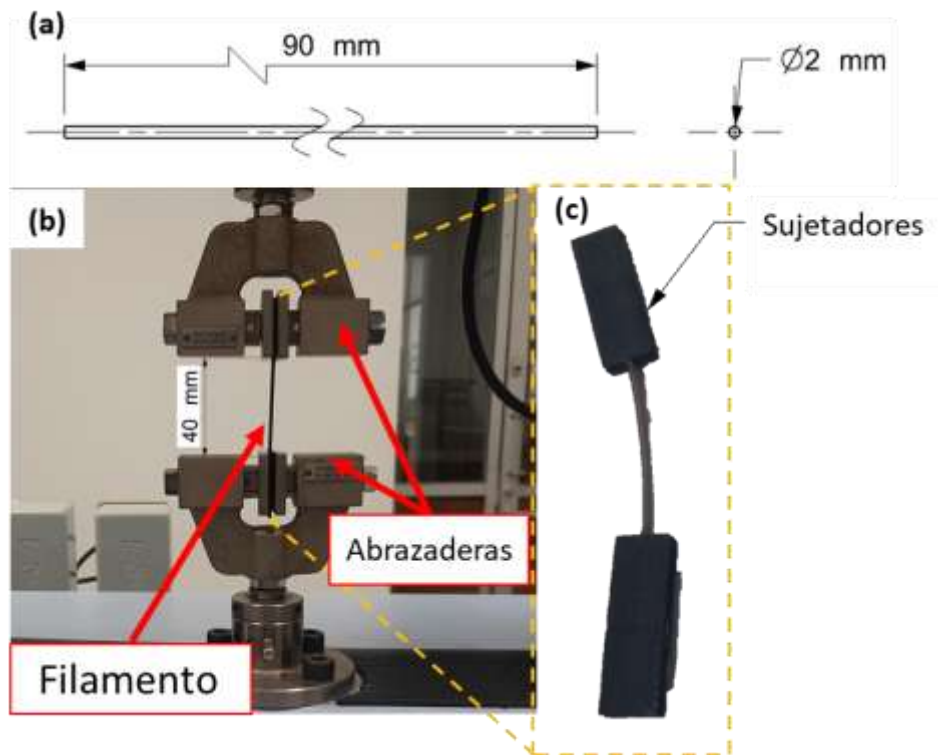


Figura 15. Vista general de a) diseño del espécimen de prueba, b) configuración experimental y c) diagrama de la fijación de la muestra.

#### 4.3.8 Análisis dinámico mecánico (DMA) en composites basados en PVDF

El DMA es una técnica esencial para caracterizar materiales, especialmente polímeros, al aplicar un desplazamiento y medir la respuesta mecánica en un entorno de temperatura

controlada. Proporciona información clave sobre propiedades termo-mecánicas, permitiendo evaluar:

- *Elasticidad*: Resistencia del polímero a deformaciones permanentes, revelando la estructura elástica y su rigidez.
- *Respuesta Viscosa*: Deformación sin ruptura debido a la disipación de energía por fricción interna, proporcionando detalles sobre la amortiguación.

Además, el análisis DMA estudia propiedades como:

- *Módulo de Almacenamiento* ( $E'$ ): Capacidad del material para almacenar energía elástica bajo carga cíclica.
- *Módulo de Pérdida* ( $E''$ ): Cuantifica la energía disipada en forma de calor debido a la fricción interna del material.
- *Factor de Disipación* ( $\tan \delta$ ): Relación entre la energía disipada y almacenada, útil para evaluar la capacidad de amortiguación.
- *Temperatura de Transición Vítrea* ( $T_g$ ): Punto de cambio entre estado vítreo y plástico, crucial para entender el comportamiento de polímeros amorfos bajo carga dinámica.
- *Temperatura de Fusión* ( $T_m$ ): Punto de transición de sólido a líquido, relevante para materiales termoplásticos bajo carga dinámica.

La utilización del DMA es crucial en el estudio de las propiedades mecánicas del PVDF. Su enfoque permite una comprensión detallada de las propiedades viscoelásticas del material, proporcionando información fenomenológica valiosa. Al emplear el DMA, se pueden explorar aspectos dinámicos y comportamientos viscoelásticos que no serían fácilmente accesibles mediante otras técnicas [142].

En el estudio DMA de este proyecto, se utilizó el equipo TA Instruments DMA 2980. Se evaluaron las propiedades mecánicas de una muestra impresa por FDM con dimensiones de 50 x 5 x 0.5 mm mostrada en la Figura 16. que fue sometida a un rango de temperatura que abarcó desde -60 °C hasta 110 °C. Durante el ensayo, se aplicó el modo tensión de carga para analizar la respuesta de la muestra a la deformación bajo condiciones dinámicas. Estos parámetros permitieron obtener información detallada sobre las propiedades viscoelásticas del material en función de la temperatura, proporcionando valiosos datos para comprender su comportamiento mecánico en el rango de temperaturas especificado.

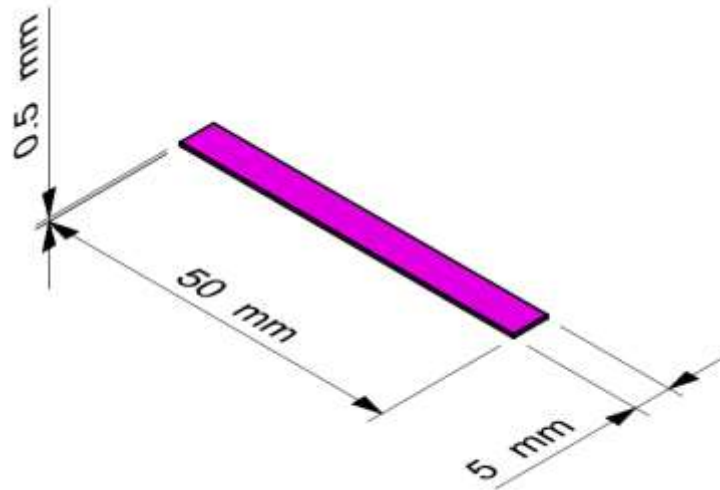


Figura 16. Esquema de probeta DMA. Probeta DMA ASTM D7028.

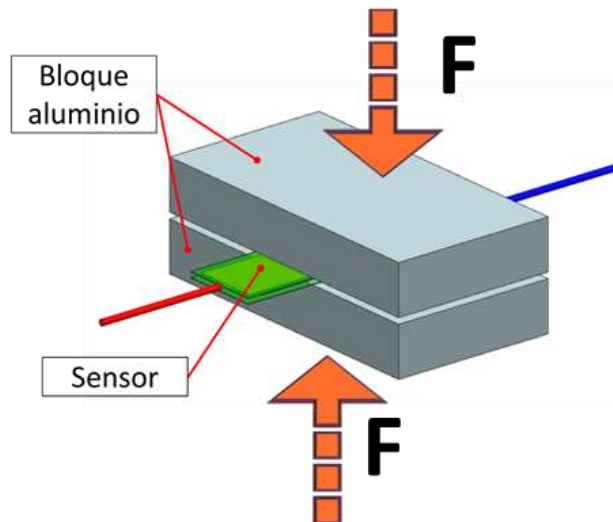
#### 4.3.9 Caracterización Eléctrica

La caracterización eléctrica desempeña un papel crucial en el estudio de las propiedades de respuesta piezoeléctrica de un material. Esta técnica permite evaluar la generación de carga eléctrica en respuesta a tensiones mecánicas aplicadas, una característica esencial en materiales piezoeléctricos como el PVDF [143,144]. La capacidad de medir y comprender el comportamiento eléctrico en presencia de deformaciones mecánicas proporciona información valiosa sobre la eficacia del material para convertir energía mecánica en energía eléctrica. En el contexto de los nanocompuestos de PVDF, la caracterización eléctrica se convierte en una herramienta esencial para evaluar el impacto de las nanopartículas, como los MXenes y el  $MoS_2$ , en las propiedades piezoeléctricas del PVDF, brindando una visión integral de su desempeño en aplicaciones potenciales, como sensores y dispositivos de almacenamiento de energía.

La caracterización realizada permite correlacionar diversas propiedades del PVDF. En primer lugar, se evalúa la respuesta piezoeléctrica de sensores elaborados con este material en relación con la proporción de la fase cristalina piezoeléctrica  $\beta$ . Asimismo, se verifica el impacto de la cristalinidad en la potenciación de esta respuesta. Por último, se analiza la rigidez alcanzada por el material y el movimiento que pueden experimentar las cadenas poliméricas en respuesta al estímulo mecánico.

El montaje para la caracterización de la respuesta piezoeléctrica de los sensores de PVDF plastificado se llevó a cabo según se presenta en la Figura 17. Se aplicaron 10 ciclos de carga-descarga hasta 300 N utilizando la Máquina de Pruebas Universales Shimadzu

Autograph AGS-X Series (Kyoto, Japón), equipada con una celda de carga de 1 kN y una velocidad de desplazamiento del cabezal de 2 mm/min (manteniendo la misma velocidad para carga y descarga) en modo compresión. Además, se empleó un Multiplexor de la marca Keysight modelo 34980A con una velocidad (frecuencia) de adquisición de datos de 50 ms. La señal analógica de carga y desplazamiento de la MPU se acopló al multiplexor, el cual también recibió la señal de voltaje de la muestra de manera sincronizada.



**Figura 17. Montaje para pruebas de respuesta piezoeléctrica en modo compresión del sensor.**

#### **4.3.10 Caracterización de parámetros de alta frecuencia para aplicaciones en Interferencia Electromagnética**

##### ***Parámetros de dispersión***

Los parámetros de dispersión, también conocidos como parámetros S, constituyen los coeficientes de reflexión y transmisión entre la onda incidente y la onda reflejada. La caracterización de estos parámetros desempeña un papel crucial en la evaluación del comportamiento de dispositivos en el rango de radiofrecuencia (RF) y microondas. Estos parámetros, representados por coeficientes de reflexión y transmisión, proporcionan una comprensión completa del rendimiento de un dispositivo ante condiciones lineales y frecuencias específicas. La magnitud, ganancias o pérdidas en decibeles y la fase son características fundamentales de estos parámetros, los cuales describen cómo las corrientes y tensiones en una línea de transmisión son afectadas por discontinuidades, como las presentes en redes de dos puertos.

Estos parámetros proporcionan una descripción integral del comportamiento de un dispositivo en condiciones lineales dentro de un rango de frecuencia específico. Cada parámetro se caracteriza por su magnitud, ganancias o pérdidas en decibeles, y fase. Los parámetros S son de uso prevalente en redes que operan en radiofrecuencia (RF) y frecuencias de microondas. Para llevar a cabo la medición de los parámetros S, es imperativo especificar tanto la frecuencia como la impedancia característica o la impedancia del sistema.

Los parámetros S se refieren a la manera en que las corrientes y tensiones se ven afectadas al encontrarse con una discontinuidad en una línea de transmisión, ocasionada por la introducción de una red. En otras palabras, la onda se enfrenta a una impedancia diferente a la impedancia característica de la línea.

Dentro de los parámetros S, como se ejemplifica en la Figura 18, el  $S_{11}$  refleja el coeficiente de reflexión a la entrada, midiendo la potencia recibida en el puerto uno respecto a la potencia aplicada al mismo puerto. El  $S_{12}$ , por su parte, evalúa la ganancia con la tensión inversa, comparando la potencia recibida en el puerto uno con la potencia enviada por el puerto dos. Asimismo, el  $S_{21}$ , coeficiente de transmisión directa o ganancia con la tensión directa, analiza la potencia recibida en el puerto dos en relación con la potencia enviada por el puerto uno. Finalmente, el  $S_{22}$ , coeficiente de reflexión a la salida, cuantifica la potencia reflejada en el puerto dos comparada con la potencia enviada por este mismo puerto.

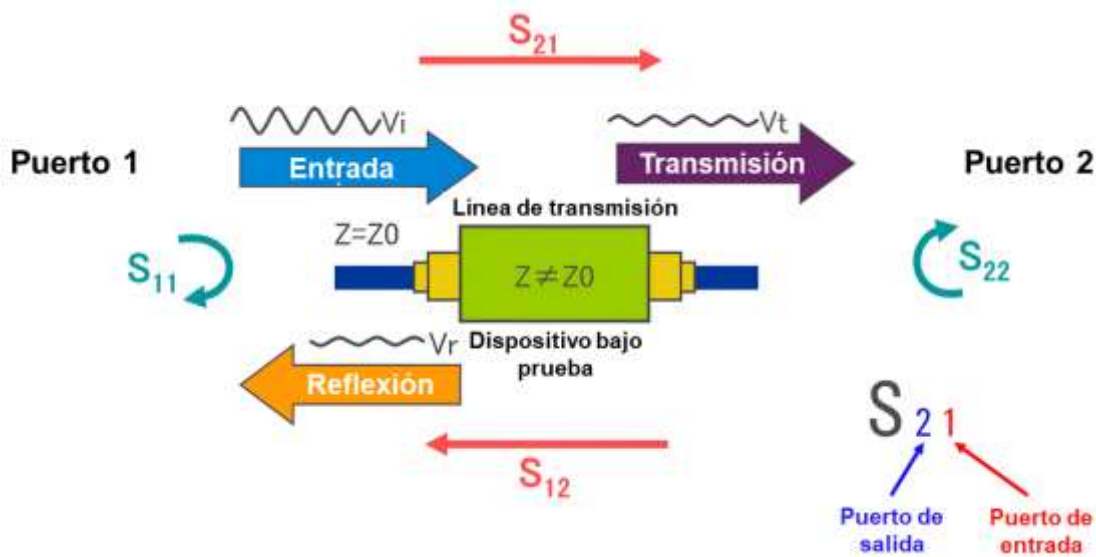


Figura 18. Parámetros S.

En el contexto de compuestos de PVDF, la caracterización de estos parámetros adquiere especial relevancia debido a la creciente aplicación de este material en dispositivos de alta frecuencia. La capacidad del PVDF para modificar sus propiedades piezoeléctricas y eléctricas bajo estímulos mecánicos lo convierte en un candidato prometedor para aplicaciones en sensores, dispositivos de almacenamiento de energía y convertidores. La determinación precisa de los parámetros de dispersión en estos compuestos proporciona información esencial para optimizar su rendimiento en aplicaciones que requieren una respuesta eficiente a frecuencias elevadas.

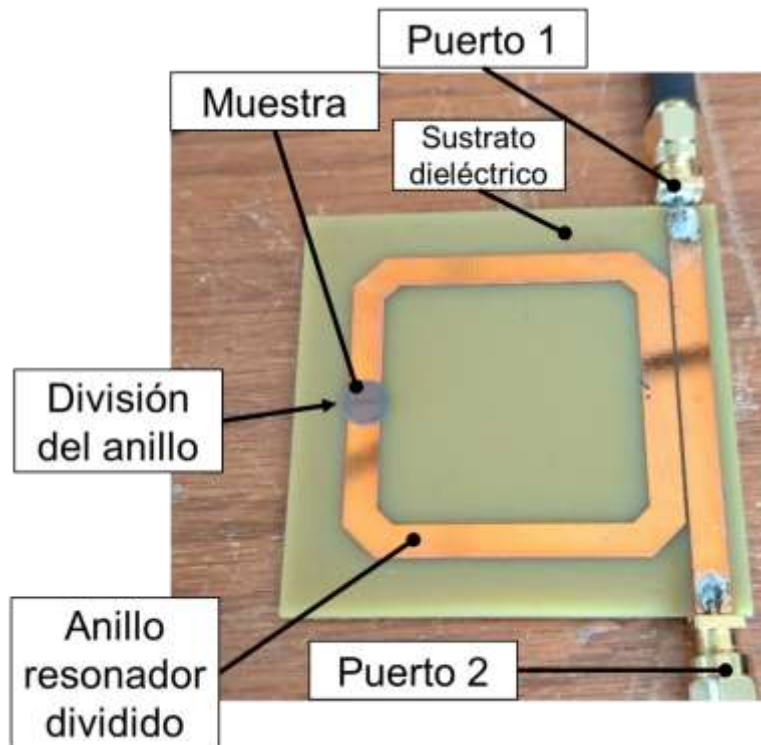
Mediante los parámetros de alta frecuencia, se estudian los cambios en los composites basados en PVDF plastificado en relación a la constante dieléctrica y de pérdidas. Esto por la influencia que proporciona la alta conductividad de los materiales MXenes y las propiedades semiconductoras de  $MoS_2$ . Los cambios identificados son importantes en relación al potencial para aplicaciones en almacenamiento de energía y en aplicaciones de interferencia electromagnética [145]. En tres caracterizaciones efectuadas, se utilizó un equipo FieldFox Microwave Analyzer N9917A (hasta 18 GHz) en su modo de VNA (Vector Network Analyzer) para las mediciones de los parámetros de alta frecuencia para aplicaciones en Interferencia Electromagnética. A continuación, se abordan los parámetros particulares para cada análisis.

#### **4.3.10.1 Anillo resonante separado**

En la caracterización de materiales en el rango de frecuencia de 400 a 600 MHz, se busca entender las propiedades electromagnéticas de los materiales, incluyendo su capacidad para interactuar con ondas electromagnéticas en ese rango crítico. Las técnicas de medición y análisis exploran las respuestas de absorción, reflexión y blindaje electromagnético, proporcionando información valiosa sobre la eficacia de estos materiales en aplicaciones prácticas.

Un resonador de anillo dividido (SRR) se implementó mediante tecnología de circuito impreso (PCB) en un sustrato FR4. El SRR impreso tiene forma cuadrada con esquinas aplanadas y está acoplado a una línea de transmisión de microstrip recta que incluye puertos SMA hembra de  $50 \Omega$  en cada uno de sus dos extremos. El PCB basado en FR4 es de doble cara, asignándose la parte inferior como plano de tierra del circuito. El SRR incluye una abertura donde se colocan las muestras para caracterizar los materiales bajo prueba. La Figura 19 contiene una representación esquemática de las partes que componen el anillo resonante dividido.





**Figura 19. Esquema del anillo resonante separado.**

La medición del parámetro S ( $S_{21}$ ) se realizó en los dos puertos SMA hembra de  $50 \Omega$  del PCB, conectando dos cables coaxiales SMA macho a macho de 1 m de longitud, uno proveniente del analizador de redes vectoriales N9917A de Keysight Technologies® y el otro regresando al mismo instrumento. Esta conexión permite obtener  $S_{21}$  como una función de la frecuencia, que es el coeficiente de transmisión. La medición de  $S_{21}$ , incluyendo cada una de las muestras en prueba, se realizó en frecuencias de UHF de 400 a 600 MHz y considerando 1001 valores para encontrar la primera frecuencia de resonancia del SRR. Las mediciones se realizaron después de una calibración SOLT de 2 puertos utilizando un kit de calibración SMA 85521A también de Keysight Technologies®. Finalmente, mencionar que se incluyeron dos adaptadores coaxiales hembra tipo-N a macho SMA desde los dos puertos hembra tipo-N del N9917A hasta los dos cables SMA de  $50 \Omega$ .

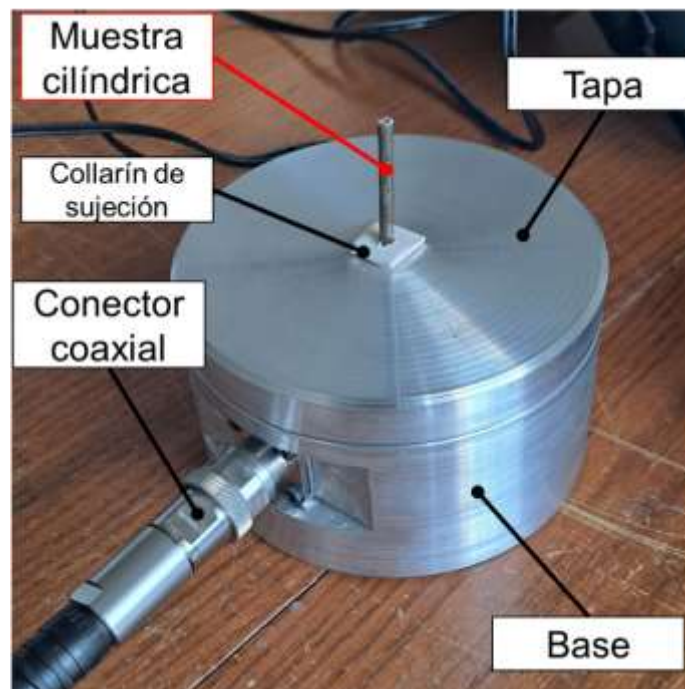
#### **4.3.10.2 Cavity Cilíndrica Resonante**

Las pruebas de resonancia de materiales en frecuencias específicas, como 2.283 GHz y 2.287 GHz, tienen diversas aplicaciones en diseño de dispositivos electrónicos, blindaje electromagnético, comunicaciones inalámbricas, sensores y detectores, desarrollo de materiales avanzados e investigación en nanotecnología. Estas pruebas revelan cómo los

materiales interactúan con las ondas electromagnéticas a ciertas frecuencias, ofreciendo información vital para diversas aplicaciones.

Las propiedades dieléctricas, que incluyen la parte real e imaginaria de la permitividad, el  $\tan \delta$  y la conductividad eléctrica, son fundamentales en la caracterización de materiales en una cavidad resonante perturbada. Estos conceptos proporcionan una comprensión detallada de cómo un material responde a campos electromagnéticos en un entorno específico, como una cavidad resonante, lo que es crucial para su aplicación en diversos dispositivos y tecnologías.

Para esta caracterización se usó un resonador de cavidad cilíndrica (CRC) utilizando una pared circular de aluminio cuyo esquema se representa en la Figura 20. Este cilindro consta de una base metálica en la parte inferior y una tapa en la parte superior, con una perforación central para introducir las muestras cilíndricas de los materiales bajo prueba. La base y la tapa tienen el mismo grosor que la pared del cilindro. Las dimensiones del CRC se ajustaron para lograr el modo  $TM_{010}$  a 2.296 GHz, correspondiente a la banda S. El CRC cuenta con un conector coaxial hembra N-type de  $50 \Omega$  que atraviesa la pared a la mitad de la altura del cilindro (altura/2). Este conector está conectado a tierra y en contacto con la pared, mientras que en el interior del cilindro y en el pasador central del conector coaxial, se soldó un bucle de alambre de cobre.



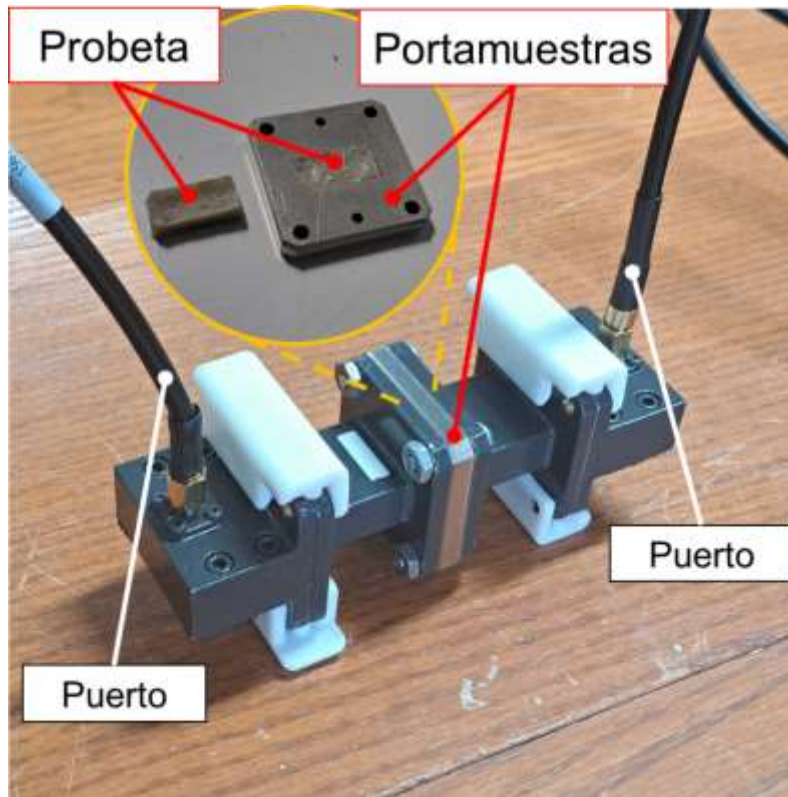
**Figura 20. Cavidad Resonante Perturbada de aluminio.**

Para las mediciones, la muestra de los composites plastificados de PVDF en forma cilíndrica se introducen a través de la perforación en la tapa hasta la base del CRC. Para estabilizar la muestra y garantizar la posición vertical, se usa un collarín de sujeción hecho de goma. Las mediciones de  $S_{11}$ , incluyendo las muestras en prueba, se realizaron en el conector coaxial hembra N-type de  $50 \Omega$  del CRC, conectado a un cable coaxial N-type macho a macho de 1 m de largo, que a su vez se conectó al analizador de redes vectoriales N9917A de Keysight Technologies ®. Esto permitió obtener  $S_{11}$  en función de la frecuencia (coeficiente de reflexión) en un rango de 2.25 a 2.35 GHz, con 10001 valores de frecuencia considerados, y después de una calibración SOL de 1 puerto utilizando un kit de calibración N-type T N9910X/801 de Keysight Technologies.

#### **4.3.10.3 Guía de ondas WR-90**

La caracterización para el cálculo de los parámetros S es una técnica importante en la que se analizan las propiedades de transmisión de una guía de ondas para determinar cómo afecta a las ondas electromagnéticas que se propagan a través de ella. Los parámetros S, también conocidos como parámetros de dispersión, describen cómo se transmiten las ondas electromagnéticas a través de un sistema de múltiples puertos, como una guía de ondas. Esta caracterización proporciona información crucial sobre la capacidad de la guía de ondas para transmitir señales electromagnéticas en diferentes condiciones, lo que es fundamental para el diseño y la optimización de sistemas de comunicación y otros dispositivos que utilizan guías de ondas para la transmisión de señales.

Se empleó un guía de onda rectangular WR-90 (WR-90 RWG) como configuración experimental de acuerdo al esquema en la Figura 21. La WR-90 RWG incluye puertos hembra SMA de  $50 \Omega$  en cada uno de los 2 extremos. Se utilizó un portamuestras con dimensiones transversales idénticas a las del guía de onda. Este portamuestras se utilizó para alojar la probeta impresa en 3D con forma de prisma rectangular bajo prueba y permitir que las ondas electromagnéticas pasaran a través de ellos a frecuencias de la banda X, con el propósito de caracterizar la transmisión, reflexión y absorción.



**Figura 21. Esquema de montaje de Guía de Ondas WR-90.**

Con esta caracterización se efectuó la medición, por separado de los parámetros S ( $S_{11}$  y  $S_{21}$ ). A partir de estos parámetros, se efectuó el cálculo del coeficiente de absorción electromagnética ( $A$ ), un efecto que se produce a partir del paso de las ondas electromagnéticas a través de un medio transfiriendo energía a él, es decir, la energía absorbida por el medio.

La absorción de dispersión  $S_{11}$  y  $S_{21}$  se calculó mediante la relación de estos parámetros. Es asociada comúnmente con la reflexión y transmisión de una onda electromagnética, y la fórmula general para la absorción, en términos de los parámetros  $S_{11}$  y  $S_{21}$  es:

$$A = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2 \quad (9)$$

Donde  $S_{11}$  es el coeficiente de reflexión y  $S_{21}$  es el coeficiente de transmisión.

La fórmula se deriva de los principios de conservación de la energía, interpretando la absorción como la fracción de la energía incidente que no se refleja ni se transmite, siendo, por ende, absorbida por el material o el dispositivo. Es importante mencionar que esta fórmula es una simplificación y está sujeta a ciertas condiciones. En contextos particulares,

como en la teoría de microondas o RF, podrían existir factores adicionales que requieran consideración para obtener mediciones precisas de absorción.

Se calculó, en continuidad de las propiedades de los materiales con estos parámetros, la eficiencia de blindaje electromagnético del material. Esta eficiencia denota su capacidad para atenuar el ruido electromagnético, el cual puede expresarse como una relación de radiación transmitida y la radiación incidente. La eficiencia de blindaje del material ( $SE_T$ ) se define como una combinación del rendimiento de blindaje debido a las propiedades de absorción ( $SE_A$ ) y reflexión ( $SE_R$ ) del respectivo material, Y su representación puede ser formulada tal como se exhibe en la Ecuación ( 10):

$$SE_T = 10 \log_{10} \left( \frac{P_T}{P_I} \right) = SE_A(dB) + SE_R(dB) \quad (10)$$

donde  $P_I$  y  $P_T$  son la potencia de las radiaciones incidentes y transmitidas respectivamente. Para calcular los componentes de la eficiencia de blindaje total, se hace uso de los parámetros de dispersión obtenidos con el analizador de redes vectorial. Dichos componentes se expresan como:

$$SE_R(dB) = -10 \log_{10}(1 - |S_{11}|^2) \quad (11)$$

$$SE_A = -10 \log_{10} \left( \frac{|S_{21}|^2}{1 - |S_{11}|^2} \right) \quad (12)$$

donde  $|S_{21}|$  y  $|S_{11}|$  son las magnitudes de los coeficientes de transmisión y reflexión, respectivamente.

La medición de parámetros S se efectuó utilizando un analizador de redes vectoriales, y la medición de parámetros S ( $S_{11}$  y  $S_{21}$ ) se realizó en los dos puertos hembra SMA de 50  $\Omega$  del WR-90 RWG mediante la conexión de dos cables coaxiales SMA macho a macho de 1 m de longitud, uno proveniente del analizador de redes vectoriales N5222A de Keysight Technologies® y el otro retornando al mismo instrumento. Esta conexión permite obtener  $S_{11}$  y  $S_{21}$  como funciones de la frecuencia, que representan los coeficientes de reflexión y transmisión, respectivamente. La medición de  $S_{11}$  y  $S_{21}$ , incluyendo cada una de las muestras bajo prueba, se llevó a cabo a frecuencias de la banda X, de 8 a 12 GHz, considerando 10001 valores para calcular las propiedades de absorción. Estas mediciones se realizaron después de una calibración SOLT de 2 puertos utilizando un kit de calibración SMA 85521A, también de Keysight Technologies®.

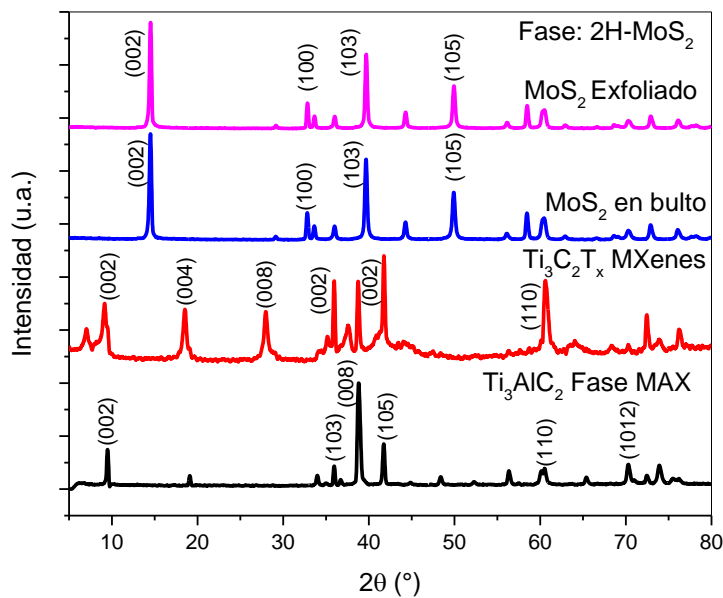
Con esta técnica, es posible medir las propiedades de absorción de la muestra insertada, así como la permitividad y permeabilidad complejas mediante el post-procesamiento de las mediciones en el Analizador de Redes Vectoriales (VNA), utilizando algoritmos como el de Nicolson-Ross-Weir. Al conocer la permitividad y permeabilidad complejas, se obtienen parámetros como la permitividad relativa, la tangente de pérdidas y la conductividad, lo que brinda información relevante sobre su posible aplicación en protección contra interferencias electromagnéticas (EMI shielding).

## V. Resultados

A continuación, se muestran los resultados para los composites basados en PVDF plastificado y reforzado con nanopartículas de  $MoS_2$  y MXenes. Estos resultados son adicionales a los ya discutidos en los artículos presentados en la sección V. En primer lugar, se exponen los resultados derivados de la caracterización de los nanomateriales, seguidos por el estudio de los nanocompuestos basados en PVDF.

### 5.1 Análisis de nanomateriales

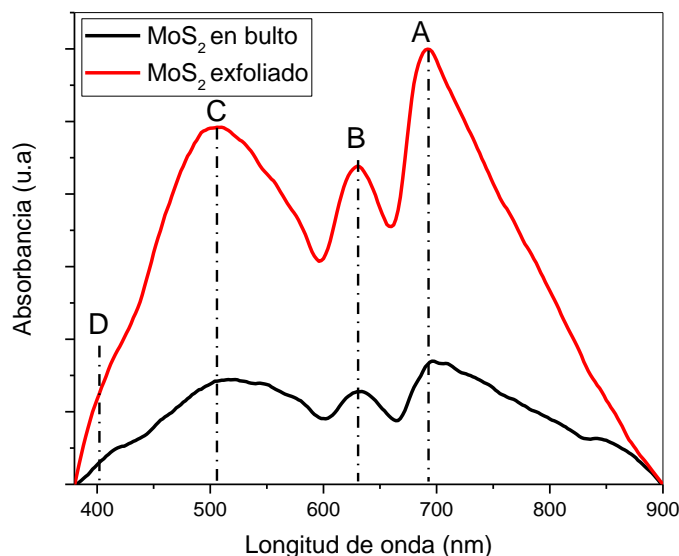
Se llevaron a cabo análisis exhaustivos de las propiedades de nanopartículas utilizando tres técnicas diferentes: Difracción de rayos X (XRD), Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Los difractogramas de los nanomateriales en la Figura 22 permitieron un seguimiento cercano de los cambios en el tamaño cristalino, así como la identificación de la fase cristalina inalterada  $2H - MoS_2$ , tanto en el material original como en su forma exfoliada.



**Figura 22. Medición de XRD en  $MoS_2$  en bulto y exfoliado, así como en la fase MAX y MXenes.**

Los MXenes ( $Ti_3C_2T_x$ ) generados a partir del material de fase MAX ( $Ti_3AlC_2$ ) también fueron identificados con éxito. En cuanto a los espectros de absorción UV-Vis de  $MoS_2$  de la Figura

23 en sus formas original y exfoliada, se estudiaron en el rango de 380-800 nm. Fue destacable el fortalecimiento de los cuatro picos de absorción correspondientes a las transiciones excitónicas A-D después del proceso de exfoliación, en comparación con la señal débil proporcionada por el material en su estado original.



**Figura 23. Espectros UV-Vis de  $MoS_2$  en bulto y exfoliado, dispersión en metanol para ambas muestras.**

La exitosa exfoliación de las nanopartículas en ambas muestras se confirmó mediante TEM. En las imágenes ampliadas de las muestras presentadas en la Figura 24c.d, se observa la presencia de estructuras laminares, típicas de estos materiales apilados en capas delgadas tipo sándwich. En ambos casos, se observaron capas delgadas y apiladas, lo cual es una característica distintiva de las nanohojas. Además, se resaltaron bordes afilados y superficies planas en estas estructuras, indicando la calidad del material. También se observaron variaciones significativas en la morfología de las partículas en las muestras analizadas, con diferencias notables en la forma y distribución del tamaño de las partículas. como se ilustra en la Figura 24



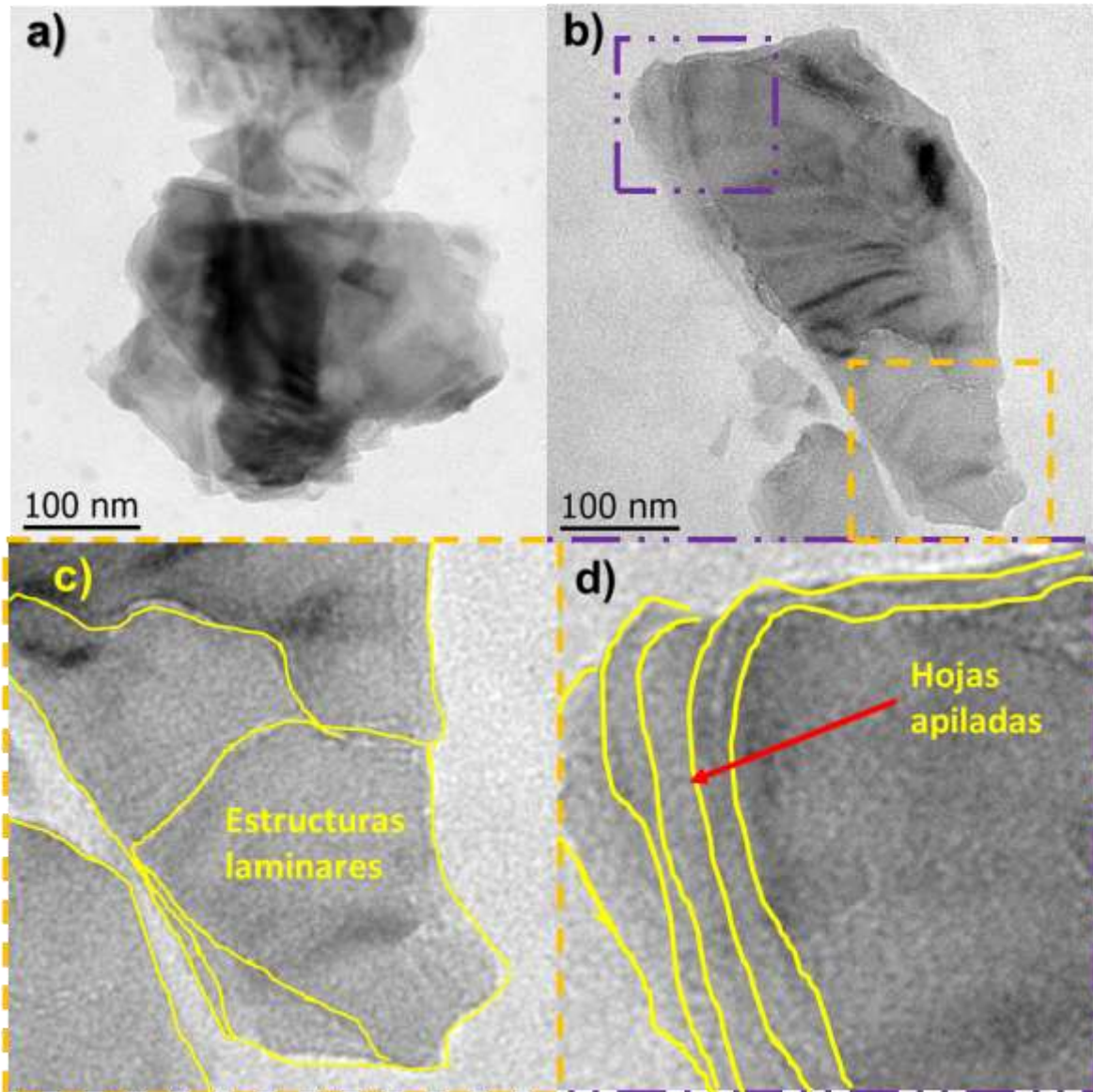


Figura 24. TEM de a) MXenes y b)  $MoS_2$  exfoliado.

Se realizó un análisis comparativo de los polvos MXenes y su material precursor, la fase MAX, mediante espectroscopía Raman. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 25, donde se identificaron los picos característicos de la fase MAX alrededor de 260, 402 y 604  $cm^{-1}$ , etiquetados como  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_3$ , y  $\omega_4$ , respectivamente. Estos picos son características clave de  $Ti_3AlC_2$  y concuerdan adecuadamente con los reportes de la literatura [146]. Se les atribuyen a las oscilaciones de cizalladura y longitudinales de los átomos de Ti y Al.

Los reportes indican que  $\omega_1$  está asociado con las vibraciones de Al, por lo tanto, su desaparición está correlacionada con el grabado selectivo de este elemento durante la síntesis de los MXenes [147]. Un reporte similar se encuentra para el ensanchamiento de los picos en el espectro de los MXenes, indicando que disminuye el orden en el material [146].

En el espectro Raman de los MXenes, como el  $Ti_3C_2T_x$ , las bandas D ( $\omega_5$ ,  $1360\text{ cm}^{-1}$ ) y G ( $\omega_6$ ,  $1560\text{ cm}^{-1}$ ) son indicadores clave de la estructura del carbono [146]. Una relación D/G más alta (D>G) sugiere un mayor grado de desorden en la estructura del material. La banda G representa las vibraciones de enlaces  $sp^2$  en una red hexagonal, indicando regiones ordenadas, mientras que la banda D está relacionada con defectos y desorden, como enlaces  $sp^3$  y presencia de grupos funcionales. En el espectro de la Figura 25 se identificó un ligero aumento de intensidad de la banda D respecto a la banda G, lo que indica un mayor desorden o presencia de defectos estructurales en el  $Ti_3C_2T_x$ . Esta relación de picos podría sugerir que hay más imperfecciones, bordes y grupos funcionales en la estructura de los materiales MXenes obtenidos.

El incremento tan acentuado de estos picos (D y G) muestra que las superficies MXeno han sido expuestas a más carbono. La inclusión de carbono grafitico puede significativamente potenciar la eficiencia de transferencia de carga en la capa de carburo, ofreciendo así beneficios sustanciales para mejorar la eficiencia en la conversión de energía de los dispositivos energéticos. Ambos picos G y D son atribuidos a sitios  $sp^2$ . No obstante, la presencia de la banda G está relacionada con la extensión del enlace C–C en sustancias carbonáceas, siendo comúnmente asociada con anillos  $sp^2$  y estructuras de cadenas. En cambio, el pico D se manifiesta exclusivamente en anillos  $sp^2$  perturbados [146], reforzando la identificación de los grupos funcionales en material con visible desorden.

Los picos que se han marcado con asterisco (\*) en la Figura 25 a  $153$  y  $210\text{ cm}^{-1}$  son atribuidos a vibraciones fuera del plano de los átomos de Ti y C. La aparición de un aumento en el pico a  $153\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de  $Ti_3C_2T_x$  oxidado, un fenómeno que no se observa en nuestras muestras con un láser de  $630\text{ nm}$ . Este efecto es consistente con los resultados obtenidos mediante láser a  $514.5\text{ nm}$ , como se ha informado anteriormente [147]. Sin embargo, en otro estudio, se observó la presencia de MXenes oxidados, atribuyéndose al mismo láser usado [146]. El espectro Raman obtenido es un indicativo claro de la síntesis exitosa de los materiales MXenes ( $Ti_3C_2T_x$ ).

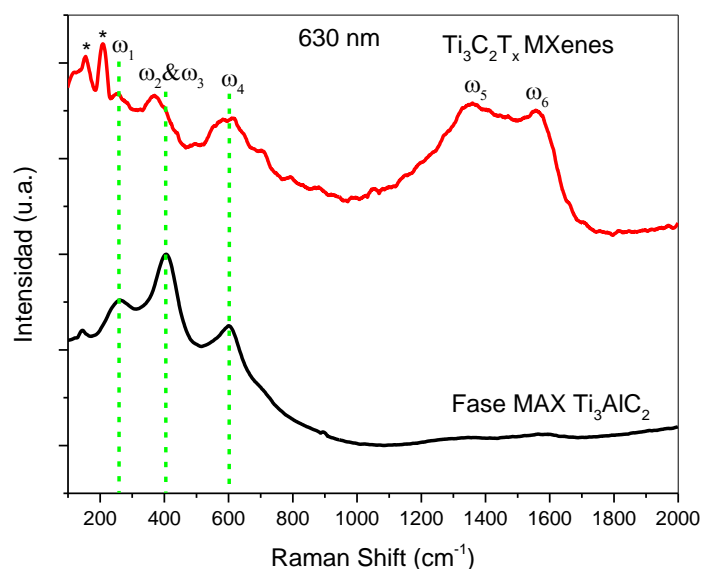


Figura 25. Espectros Raman de polvo de fase MAX  $Ti_3AlC_2$  y MXenes  $Ti_3C_2T_x$ . Los picos marcados con \* se asignan a las vibraciones fuera del plano de los átomos de Ti y C.

## 5.2 Análisis de nanocompuestos

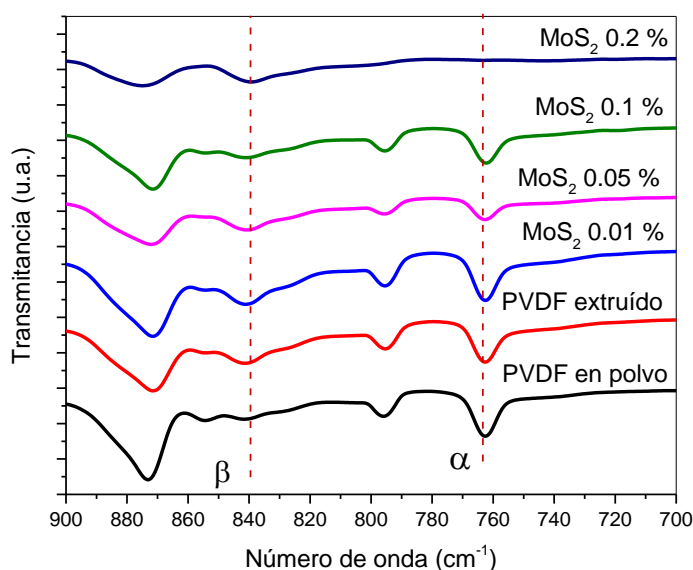
### 5.2.1 Análisis de propiedades estructurales

Se hizo un monitoreo de las propiedades estructurales de los nanocompuestos a medida que variaban las concentraciones de partículas. Se observaron cambios en los compuestos en relación con la fracción de fases cristalinas  $\alpha$  y  $\beta$ , la cristalinidad y el tamaño de cristalito, mediante caracterizaciones complementarias utilizando Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Difracción de rayos X de Ángulo Amplio (WAXD). Los nanocompuestos fueron categorizados y etiquetados según el tipo y contenido de refuerzo, como se detalla en la Tabla 1.

Tabla 1. Nanorefuerzos de los compositos.

Tipo de refuerzo	Contenido de refuerzo (% en peso)			
$MoS_2$ exfoliado	0.01	0.05	0.1	0.2
$Ti_3C_2T_x$ MXenes	0.01	0.05	0.1	0.2

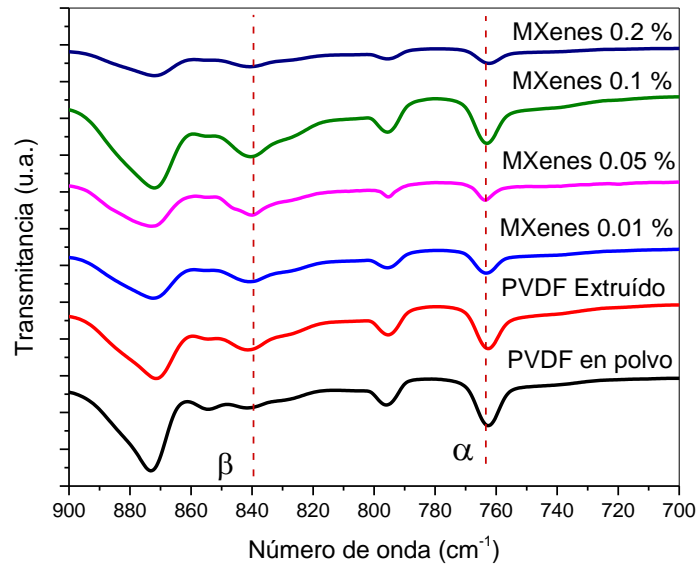
En la Figura 26 y en la Figura 27, las bandas ampliadas indican alteraciones en la fase cristalina de PVDF debido a la adición de nanomateriales, evidenciadas por cambios en las intensidades de las bandas en comparación con el polímero puro. El espectro IR muestra bandas distintas resultantes de las absorciones superpuestas de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ ; pero en este estudio no mostraron una presencia significativa de la fase cristalina y del PVDF en los nanocompuestos. Para analizar las variaciones de fase cristalina en nanocompuestos con diferentes niveles de refuerzos, se estudiaron las dos bandas características del PVDF reportadas como exclusivas para las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , ubicadas aproximadamente a  $763\text{ cm}^{-1}$  y  $840\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Hay más bandas identificadas con señal dominante para estas fases cristalinas, pero la mayoría comparten proporciones, por lo que se utilizan comúnmente sólo esas dos bandas.



**Figura 26. Espectros FTIR de compuestos de PVDF- $\text{MoS}_2$ .**

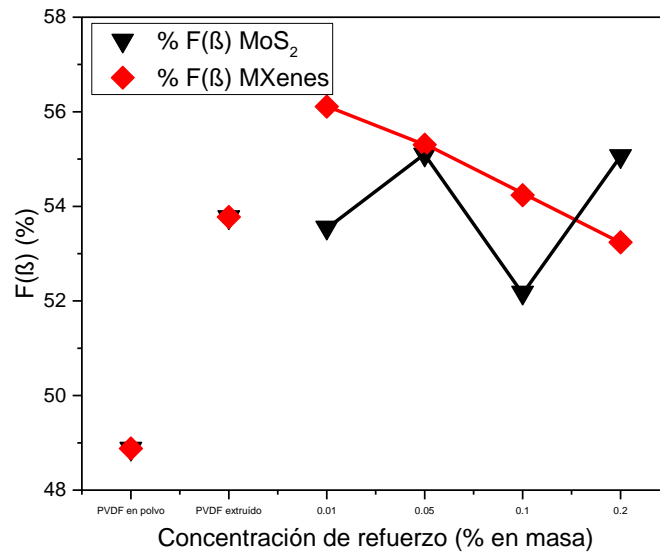
El aumento de la concentración de nanopartículas en los compuestos de PVDF plastificado, cuyos espectros FTIR se muestran en la Figura 26 y en la Figura 27, revela un notable crecimiento en la banda a  $840\text{ cm}^{-1}$ , asociada con la fase cristalina  $\beta$ , y una disminución moderada en la intensidad de la banda a  $763\text{ cm}^{-1}$ , relacionada con la fase cristalina  $\alpha$ . Aunque este efecto es notable, es menos pronunciado que en los compuestos de PVDF sin plastificante. Estos hallazgos concuerdan con el comportamiento de los compuestos en

otros estudios, a pesar de las propiedades modificadas esperadas debido a la adición del plastificante.



**Figura 27. Espectros FTIR de compuestos de PVDF-MXenes.**

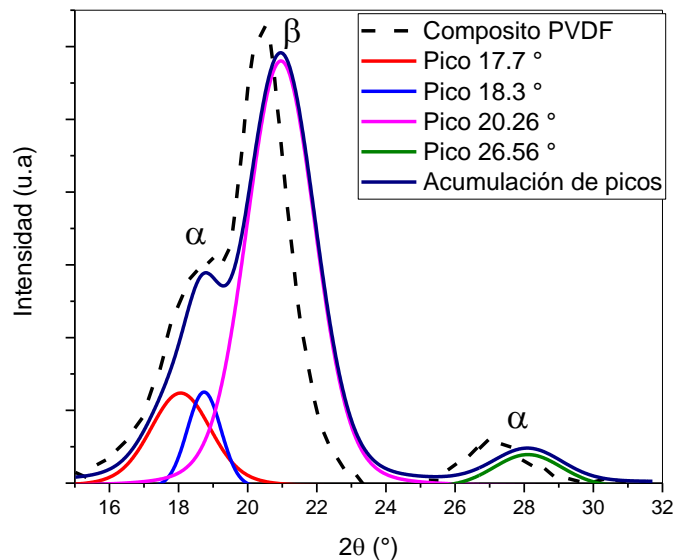
La fracción relativa de la fase cristalina  $\beta$  en comparación con la fase  $\alpha$  para los nanocompuestos se analiza a través de la Figura 28. Este análisis revela que, para ciertas cargas de refuerzo, las proporciones de fases cristalinas experimentan fluctuaciones, con un claro aumento en la fracción de fase  $\beta$  para concentraciones de MXenes, mientras que es menos predecible para los compuestos con  $MoS_2$ . Sin embargo, todos los nanocompuestos muestran una fracción significativamente mayor de la fase cristalina  $\beta$  en comparación con el polvo de PVDF. Este fenómeno demuestra una interacción efectiva de las nanopartículas con el PVDF plastificado durante el proceso de extrusión. En promedio, la fracción de fase  $\beta$  para los compuestos con  $MoS_2$  es aproximadamente del 53.1%, mientras que para los compuestos con MXenes es del 55.4%, lo que destaca una tendencia general hacia una mayor formación de fase  $\beta$  en presencia de MXenes.



**Figura 28. Fracción relativa de la fase cristalina  $\beta$  según el análisis FTIR.**

En el análisis de las propiedades estructurales de los nanocompuestos de PVDF, se empleó la técnica de WAXD como una extensión crucial a los análisis realizados mediante FTIR. La utilización esta técnica de caracterización permitió una evaluación detallada del tamaño de cristalito y la cristalinidad de los compuestos. Estos parámetros estructurales proporcionan una comprensión completa y generalizada de la configuración interna de los nanocompuestos, contribuyendo así a la comprensión de sus propiedades.

En los difractogramas, también se identificaron los ángulos de los picos provenientes de la literatura para cada tipo de fase cristalina de PVDF, con el fin de comprender el comportamiento de los cambios de fases y complementar la información con el FTIR. Los ángulos  $17.7^\circ$  (100),  $18.3^\circ$  (020),  $19.9^\circ$  (110) y  $26.56^\circ$  (021) para la fase cristalina  $\alpha$  y  $20.26^\circ$  (110)(200) para la fase cristalina  $\beta$  [7,140,148,149]. La Figura 29 presenta un esquema de la deconvolución de picos usando WAXD, lo que permitió identificar las fases cristalinas en los compositos basados en PVDF. La posición de los picos de difracción y el parámetro  $\beta$  fueron determinados mediante una función de ajuste Gaussiano utilizando Origin® 2016. Estos resultados complementan y refuerzan lo observado mediante FTIR, ofreciendo una visión más profunda de la relación entre la estructura cristalina y las propiedades de los nanocompuestos.



**Figura 29. Esquema de la deconvolución de picos usando WAXD para la identificación de las fases cristalinas en los compositos basados en PVDF.**

En la Figura 30 y en la Figura 31, se observa un evidente corrimiento de los picos desde los ángulos alrededor de  $18.3^\circ$  hacia la zona del  $20.26^\circ$ , evidenciando la presencia dominante de la fase cristalina  $\beta$  al incrementar la concentración de nanopartículas. Los picos de difracción de la fase cristalina  $\alpha$  se atenúan cuando el PVDF es extruido, lo cual es consistente con el análisis de los espectros IR. A medida que aumenta la carga de nanoreforzamiento, el pico de difracción a  $20.26^\circ$ , correspondiente a los planos (110/200) de la fase  $\beta$ , se hace más evidente.

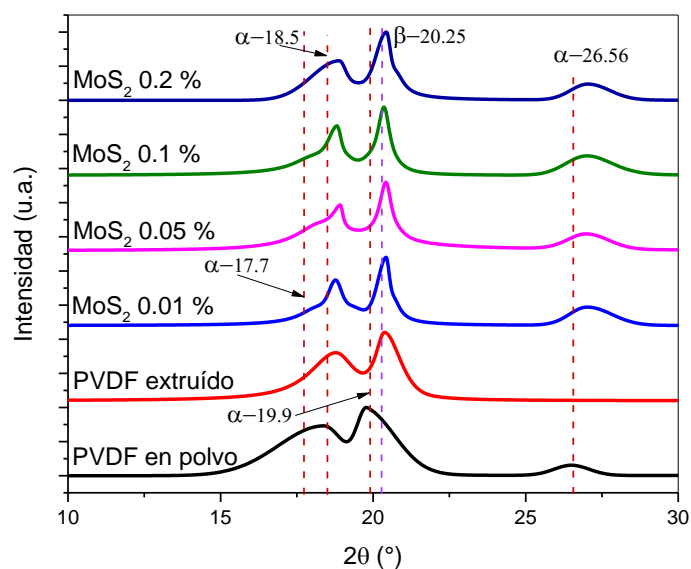


Figura 30. Patrones de WAXD de compuestos de PVDF- $MoS_2$ .

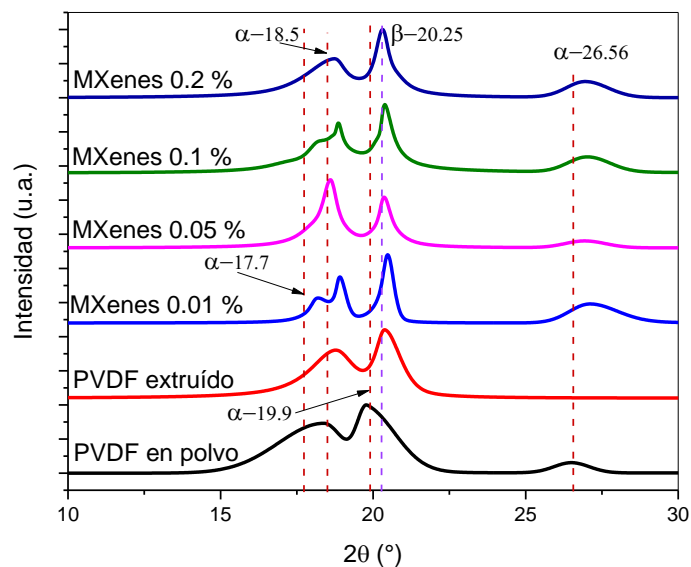
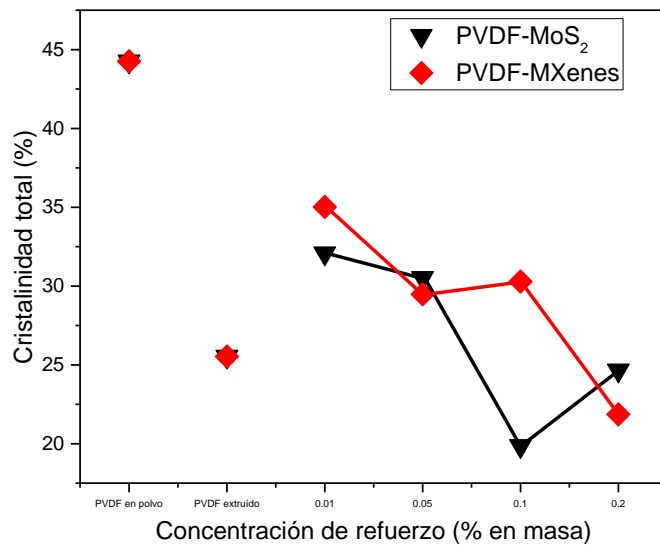


Figura 31. Patrones de WAXD de compuestos de PVDF-MXenes.

El descenso en la cristalinidad de los nanocompuestos en comparación con el blanco, como se muestra en la Figura 33, es causado por el plastificante al intercalarse entre las cadenas poliméricas, reduciendo la rigidez y el ordenamiento de las moléculas. Sin embargo, la

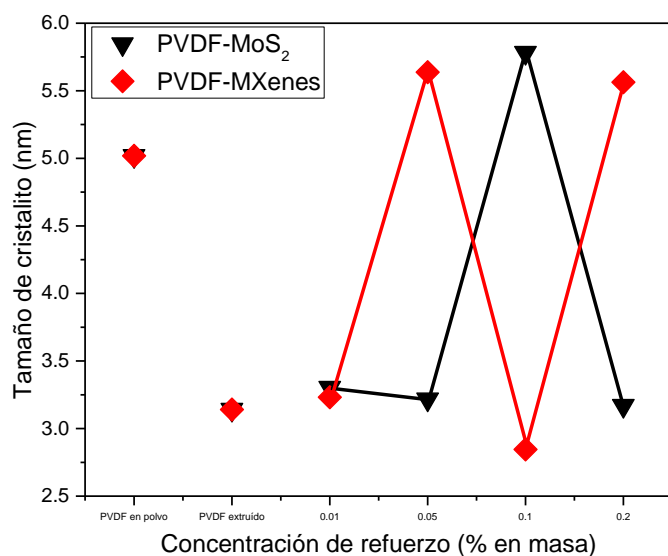


presencia de las nanopartículas neutraliza este efecto, aumentando la cristalinidad para algunas concentraciones.



**Figura 32. Cristalinidad total de nanocompuestos de PVDF basados en el análisis de WAXD.**

Un efecto similar se observa en el tamaño de cristalito de la Figura 33, aunque con una variación más pronunciada, posiblemente causada por una distribución variada de tamaños de cristales.



**Figura 33. Tamaño de cristalito de nanocompuestos de PVDF basados en el análisis de WAXD.**

Estos resultados indican que, en su mayoría, las nanopartículas aumentan la cristalinidad, favorecen la inducción de la fase cristalina  $\beta$  y reducen el tamaño de cristalito para diversas concentraciones. Sin embargo, este efecto se atenúa en concentraciones más altas, como se manejaron en este estudio, donde se sugiere una distribución más variada de tamaños de cristalito, incluyendo cristales de mayor tamaño.

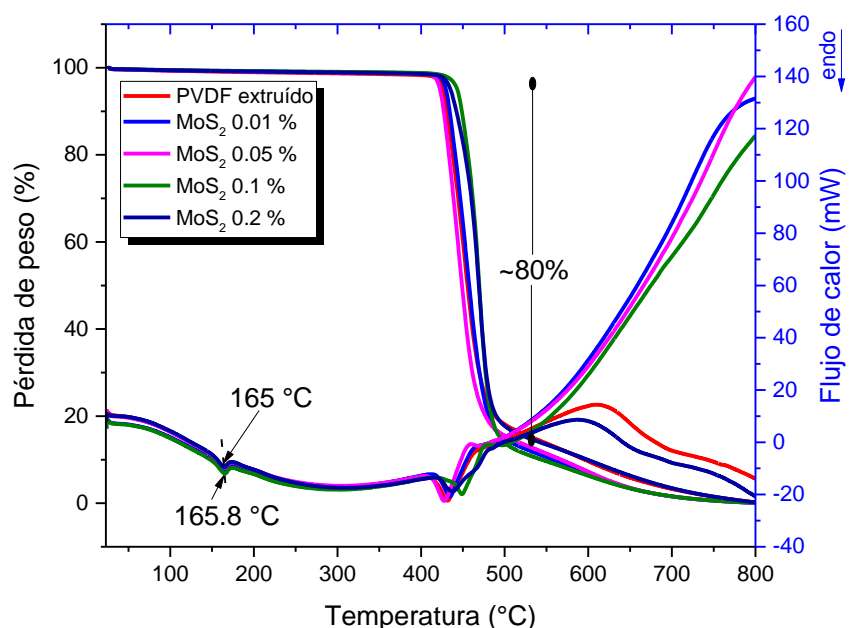
La disminución en la proporción de la fase cristalina  $\beta$  en los análisis de infrarrojos (IR) para concentraciones del 0.1 % en peso, o más, de nanopartículas y la estabilidad de la cristalinidad evidenciada en el análisis de difracción de rayos X (XRD), indican que la fase cristalina  $\alpha$  no se reduce completamente; de hecho, ocasionalmente se incrementa, lo que atenúa la señal de la fase cristalina  $\beta$ . La coexistencia de ambas fases cristalinas tiene un impacto en las propiedades termo-mecánicas, como se detalla en las secciones siguientes.

### 5.2.2 Análisis de propiedades termo-mecánicas

La investigación de la transición de fase, el comportamiento endotérmico y la estabilidad térmica de PVDF y sus compuestos se llevó a cabo mediante el análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC). Los termogramas de los materiales se presentan en la Figura 34 para los compuestos con  $MoS_2$  y en la Figura 35 para los compuestos con MXenes, cubriendo la región desde 100 °C hasta alrededor de los 550 °C,

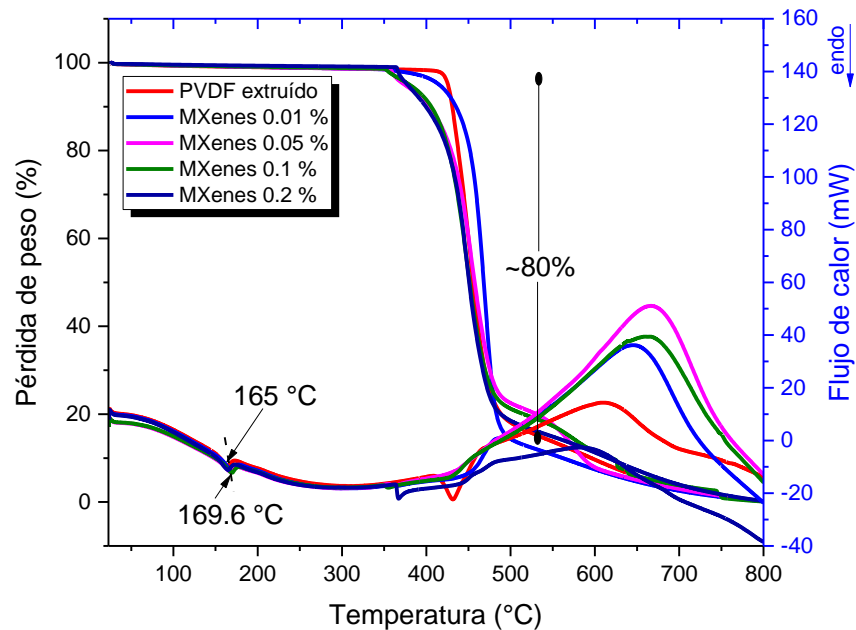
muy por encima del punto de degradación del PVDF. La Figura 37 muestra los puntos de fusión y degradación para los compuestos basados en PVDF calculados con el análisis TGA-DSC.

De acuerdo con los diagramas, en el caso de los compuestos de PVDF reforzados con  $MoS_2$ , se encuentra que muestran una estabilidad térmica mayor a medida que la carga de nanopartículas aumenta, extendiendo ligeramente el punto de fusión y, de manera más evidente, el punto de degradación. Esto es evidente con el corrimiento de los termogramas en TGA, cargados hacia la derecha para la mayoría de las muestras de compositos con  $MoS_2$  de la Figura 34.



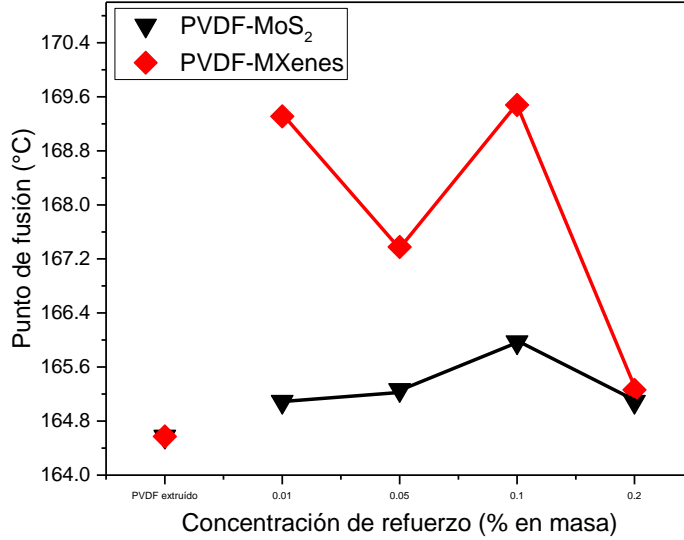
**Figura 34. TGA-DSC de compuestos de PVDF- $MoS_2$ .**

El PVDF reforzado con MXenes presenta una clara tendencia a reducir la temperatura de degradación a medida que aumenta la carga de refuerzo. Esto sugiere que, a temperaturas cercanas al punto de fusión, los compuestos con MXenes tienen más estabilidad térmica, mientras que alrededor del punto de degradación, se comportan más inestables.



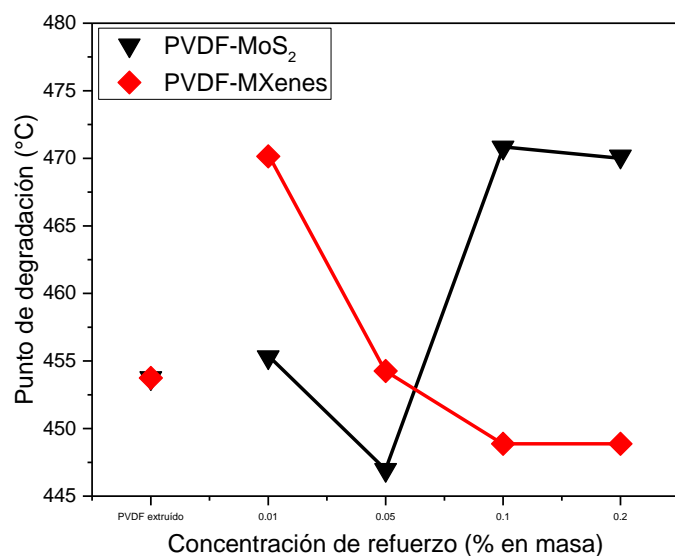
**Figura 35. TGA-DSC de compuestos de PVDF-MXenes.**

Un aspecto significativo en los análisis del punto de fusión, presentado en la Figura 36, es el aumento acentuado en la temperatura de fusión de los composites reforzados con ambas nanopartículas. Este incremento es particularmente notable en los compuestos que incorporan MXenes, lo que sugiere una mayor estabilidad térmica inducida por estas nanopartículas. El refuerzo con MXenes parece promover una interacción más fuerte entre la matriz polimérica y las nanopartículas, lo que a su vez eleva la temperatura a la que ocurre la fusión del material. Este comportamiento es indicativo de un material más robusto que puede soportar temperaturas más altas antes de cambiar de fase.



**Figura 36. Punto de fusión para compuestos basados en PVDF calculados con TGA-DSC.**

Por otro lado, la Figura 37 destaca un comportamiento interesante en relación con el punto de degradación de los composites. Se observa una mayor variación en las temperaturas de degradación entre los diferentes compuestos. Los materiales reforzados con  $MoS_2$  muestran una mejora en su resistencia a la degradación térmica, con un aumento en la temperatura a la que comienzan a descomponerse. En contraste, los compuestos con MXenes presentan una disminución en esta temperatura, lo que sugiere que, aunque los MXenes mejoran la temperatura de fusión, pueden introducir debilidades que hacen al material más susceptible a la degradación a temperaturas más bajas. Este comportamiento podría estar relacionado con la naturaleza específica de la interacción entre las nanopartículas y la matriz, que influye de manera distinta en las propiedades térmicas del material.



**Figura 37. Punto de degradación para compuestos basados en PVDF calculados con TGA-DSC.**

Las pruebas mecánicas realizadas mediante Análisis dinámico-mecánico (DMA) en los compuestos reforzados con nanopartículas han arrojado resultados reveladores en comparación con el material de referencia. Se destaca un comportamiento distintivo en estos nanocompuestos. De manera general, se observa un incremento significativo en la rigidez para aquellos compuestos que incorporan  $MoS_2$  (Figura 38a-c), mientras que, en contraste, se evidencia una marcada disminución en las propiedades mecánicas en los compuestos que contienen MXenes (Figura 39a-b).

En el caso de los compuestos de PVDF con  $MoS_2$ , se observa que tanto el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) como el módulo de pérdida ( $G''$ ) están por encima de los valores del PVDF blanco, indicando un comportamiento más rígido y elástico. Este resultado sugiere que estos nanocompositos exhiben una mayor resistencia a la deformación elástica y disipan menos energía almacenada en comparación con el material de referencia. Este incremento se atribuye a la efectiva incorporación de  $MoS_2$  en la matriz polimérica, actuando como refuerzo y mejorando la rigidez del material. Aunque la  $\tan \delta$  de los compositos con  $MoS_2$  también está ligeramente por encima del PVDF blanco, esta pequeña diferencia sugiere una capacidad levemente mayor de la muestra para absorber y disipar energía en comparación con el material de referencia. Aunque la magnitud de la diferencia es pequeña,

podría tener implicaciones sutiles pero significativas en el comportamiento dinámico y mecánico de la muestra durante el ciclo de carga y descarga.

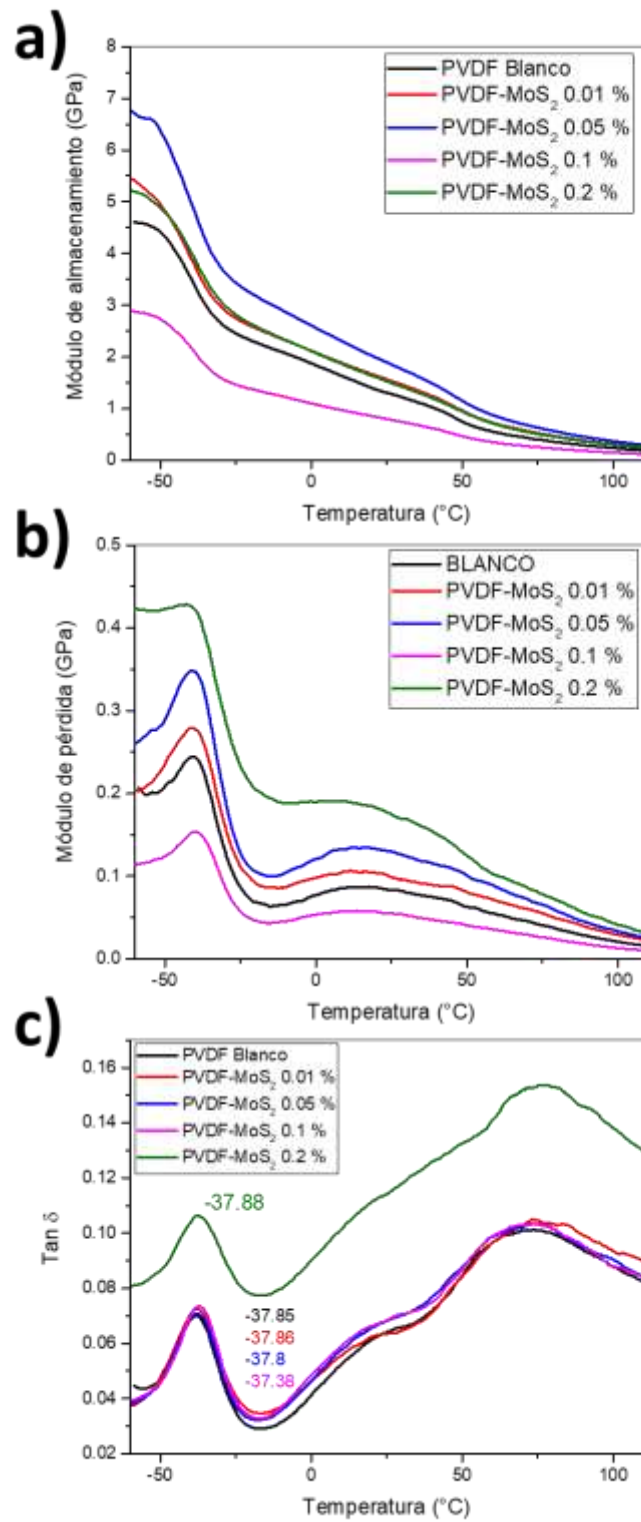


Figura 38. a) Módulo de almacenamiento, b) Módulo de pérdida y c) Tan  $\delta$  del Análisis dinámico mecánico de composites PVDF-MoS<sub>2</sub>.



En contraste, los compuestos con MXenes muestran una disminución en el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), indicando una reducción en la capacidad del material para almacenar energía elástica. Este cambio resulta en muestras más deformables y menos rígidas, probablemente atribuible a la introducción de MXenes, los cuales podrían actuar como perturbadores en la estructura polimérica, afectando negativamente la rigidez del material. A pesar de que el módulo de pérdida ( $G''$ ) es más bajo para las muestras con MXenes, sugiriendo una menor disipación de energía almacenada en comparación con el blanco, la  $\tan \delta$  (relación  $G''/G'$ ) está ligeramente por encima. Este ligero aumento sugiere que, aunque la disipación total de energía es menor, estas muestras disipan una proporción ligeramente más alta de la energía almacenada, indicando así una capacidad marginalmente mayor de absorción de energía y un comportamiento ligeramente más viscoso. Es notable que las concentraciones de los compuestos con MXenes disminuyen el módulo de almacenamiento en la mayoría de las concentraciones; sin embargo, se observa una ligera recuperación entre las muestras con concentraciones más elevadas.

Estos resultados indican que la adición de  $MoS_2$  refuerza las propiedades mecánicas del PVDF, contribuyendo a un aumento en la rigidez del material. En contraste, los MXenes muestran un efecto contrario al reducir la rigidez del material, posiblemente debido a su interacción y efecto disruptivo en la matriz polimérica. Estas notables diferencias establecen un importante precedente para reconocer la naturaleza particular de cada material reforzante.

En el caso particular de los compuestos con PVDF, los cambios en las propiedades térmicas no pueden atribuirse únicamente a las interacciones mecánicas con las nanopartículas, como las físicas, químicas o de van der Waals. Es fundamental considerar que estas interacciones contribuyen a la modificación en la estructura de las cadenas poliméricas, resultando en un material cuya estructura cristalina más ordenada y compacta, exhibe propiedades térmicas superiores y más evidentes [117].

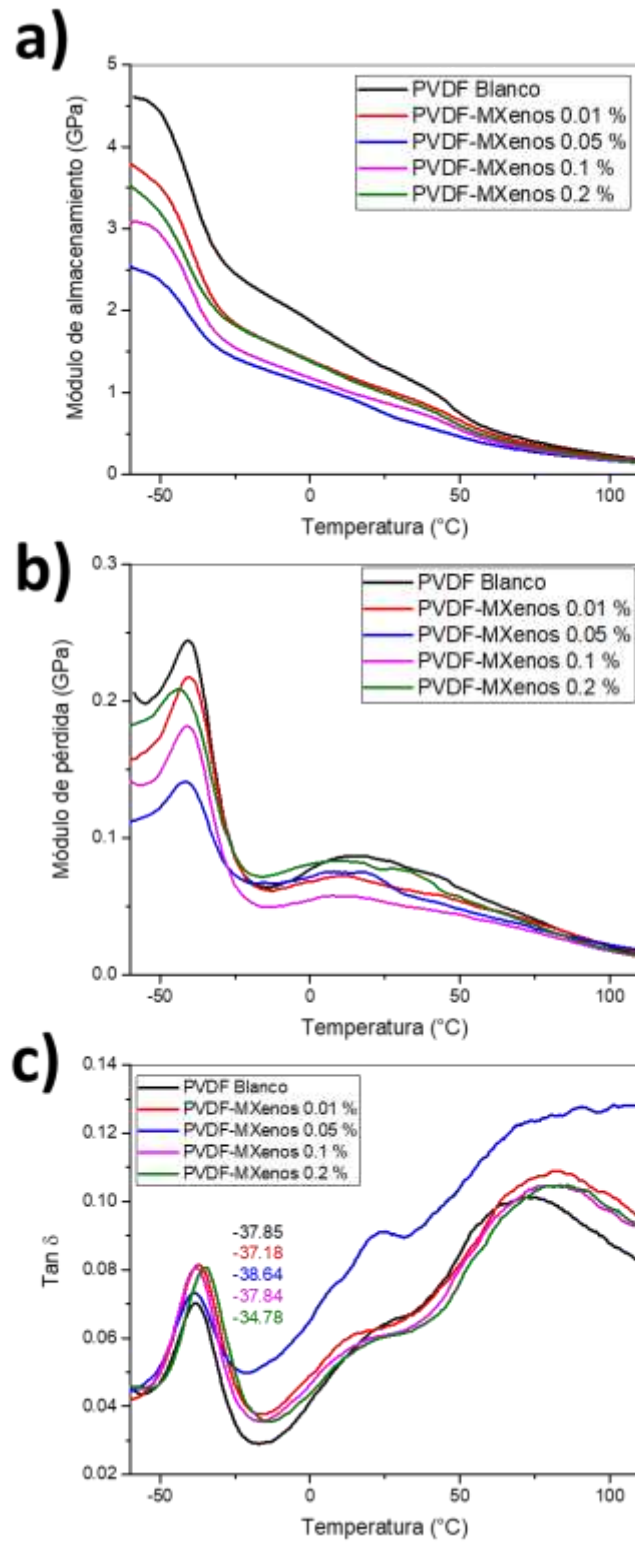


Figura 39. Módulo de almacenamiento, b) Módulo de pérdida y c) Tan  $\delta$  del Análisis dinámico mecánico de composites PVDF-MXenes.

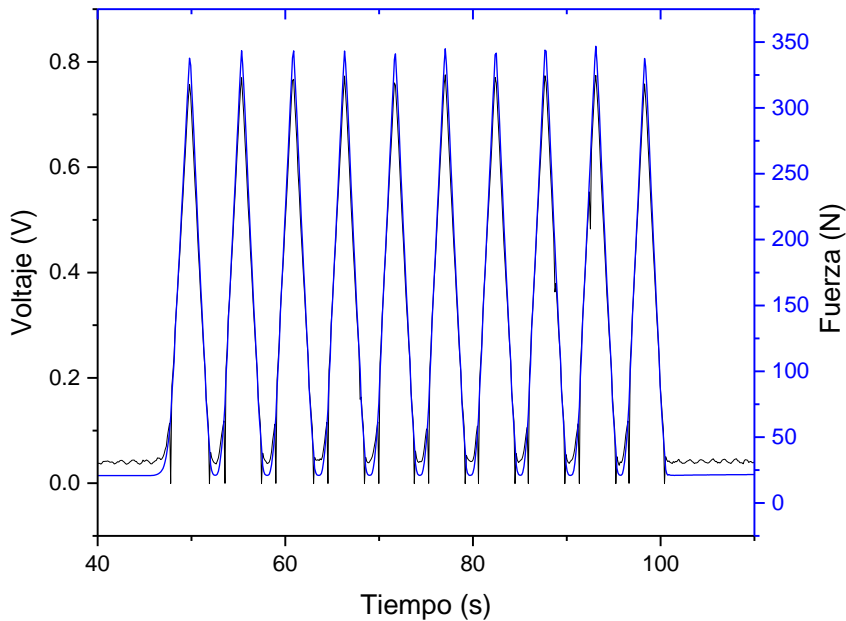
La correlación entre los resultados del análisis DMA en la **Figura 38** y la **Figura 39** y el comportamiento térmico observado en el estudio TGA-DSC de la **Figura 37**, sugiere una relación entre las propiedades mecánicas y térmicas de los compuestos. En el caso de los compuestos con  $MoS_2$ , donde se observa un aumento en el módulo de almacenamiento y una mayor rigidez en el análisis DMA, se correlacionan bien con el incremento en la temperatura de degradación del PVDF. La mayor rigidez y módulo de almacenamiento indican una mejora en la estabilidad estructural y, por ende, conducen a una mayor resistencia térmica antes de la degradación.

En contraste, los resultados de DMA para los compuestos con MXenes, que muestran una reducción en el módulo de almacenamiento y la rigidez, coinciden con la disminución en la temperatura de degradación observada en el análisis TGA-DSC. La pérdida de rigidez en el material podría estar relacionada con una menor resistencia térmica, lo que se manifiesta en una temperatura de degradación más baja. La interacción particular de los MXenes con la matriz polimérica de PVDF podría estar contribuyendo a esta disminución de la estabilidad térmica al afectar la estructura interna del material.

En resumen, la relación entre los resultados del análisis DMA y el comportamiento térmico sugiere que las propiedades mecánicas de los compuestos influyen en su estabilidad térmica, proporcionando una comprensión más integral de cómo los refuerzos afectan las características del PVDF en diferentes condiciones.

### 5.2.3 Análisis de respuesta piezoeléctrica

La **Figura 40**, que es representativa de todos los ensayos de respuesta piezoeléctrica, obtenida mediante pruebas de compresión, revela una correlación directa entre la fuerza aplicada y la generación de voltaje a lo largo del tiempo. Cada ciclo de carga y descarga, claramente representado por los distintivos picos en el eje de fuerza aplicada (N), se traduce en un pico correspondiente en el eje de voltaje (V). La similitud en la forma de los picos indica una respuesta consistente y proporcional del sensor piezoeléctrico a cada ciclo de deformación mecánica. La repetición de estos patrones a lo largo del tiempo sugiere una respuesta confiable y reproducible del material compuesto basado en PVDF a las variaciones de carga, estableciendo así la eficacia del sensor en la conversión de fuerzas mecánicas en señales eléctricas. Este comportamiento cíclico resalta la potencial utilidad de estos sensores en situaciones que demanden monitoreo continuo y detección precisa de fuerzas mecánicas.



**Figura 40. Gráfico típico de la respuesta piezoeléctrica de los sensores basados en PVDF a los 10 ciclos de carga-descarga en los ensayos de compresión.**

La construcción de la **Figura 41**, que compara la variación de los coeficientes piezoeléctricos (V/N) entre las diferentes muestras, proporciona una visión clara de las diferencias en la

capacidad de generación de voltaje en respuesta a la fuerza aplicada. Los coeficientes piezoeléctricos presentados, fueron obtenidos al promediar los datos de los 10 ciclos de carga y descarga en cada prueba de compresión. Esta comparación permite evaluar cómo los compuestos reforzados con  $MoS_2$  y MXenes, presentan variaciones significativas en sus coeficientes piezoeléctricos.

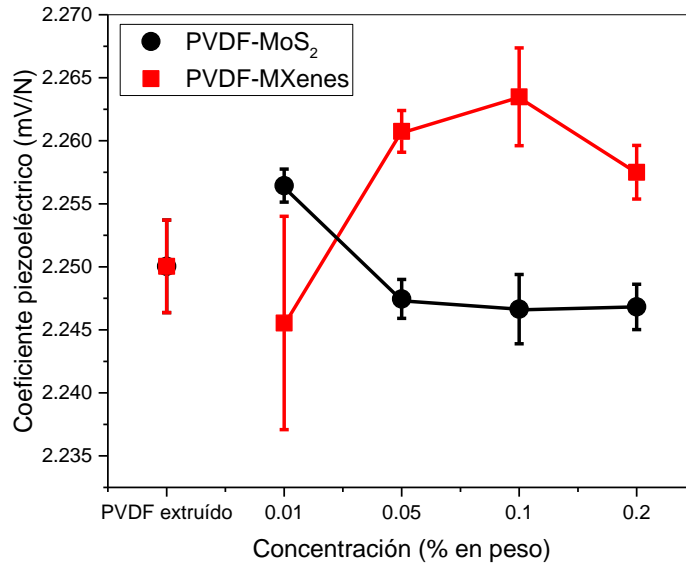
A través de las pruebas de respuesta piezoeléctrica, se ha observado un comportamiento distintivo entre los materiales reforzados con cada nanorefuerzo, proporcionando valiosas perspectivas sobre sus propiedades piezoeléctricas. Los resultados indican que los materiales reforzados con MXenes exhiben una mayor sensibilidad y generan un voltaje más elevado en respuesta al estímulo mecánico durante los ensayos de compresión. Este aumento en la señal de voltaje presenta una tendencia ascendente en consonancia con el incremento de la carga de MXenes en la matriz de PVDF plastificado.

Por otro lado, en el caso de los materiales reforzados con  $MoS_2$ , se ha observado que la rigidez de estos compuestos parece tener un efecto limitante en la magnitud de la señal piezoeléctrica. Aunque el PVDF con  $MoS_2$  aún manifiesta un efecto piezoeléctrico, la señal resulta ligeramente atenuada en comparación con el material de referencia sin refuerzo. Este fenómeno sugiere que la presencia de  $MoS_2$ , a pesar de fortalecer las propiedades mecánicas del PVDF, podría afectar de manera negativa la capacidad del material para potenciar la señal piezoeléctrica. Sin embargo, es importante destacar que este material podría representar una alternativa valiosa en términos de la resistencia a largo plazo de los sensores, incluso si la señal piezoeléctrica se ve ligeramente reducida.

La observación de que los materiales PVDF-MXenes presentan una pérdida en las propiedades mecánicas, especialmente en la rigidez, podría correlacionarse con el aumento en la señal piezoeléctrica. A medida que la carga de MXenes en la matriz de PVDF aumenta, la estructura polimérica experimenta una reducción en su rigidez debido a la interferencia y perturbación introducida por las nanopartículas, promoviendo así un comportamiento más viscoso. Este fenómeno de disminución en la rigidez podría favorecer una respuesta más eficiente del material a las fuerzas mecánicas aplicadas durante los ensayos de compresión, generando una mayor deformación y, por ende, un efecto piezoeléctrico más pronunciado.

Esta relación entre la pérdida de rigidez y el aumento en la sensibilidad piezoeléctrica puede deberse a la capacidad mejorada del material para deformarse bajo la carga mecánica. La presencia de MXenes en la matriz de PVDF podría actuar como agentes que permiten una mayor flexibilidad y adaptabilidad del material a las tensiones aplicadas, contribuyendo así

a una respuesta piezoeléctrica más pronunciada. En resumen, la disminución en la rigidez podría ser un factor clave que contribuye al incremento en la señal piezoeléctrica observado en los compuestos PVDF-MXenes.



**Figura 41. Gráfico comparativo del coeficiente piezoeléctrico de los sensores basados en PVDF.**

El fenómeno observado sugiere que, para mejorar la capacidad del PVDF para proporcionar una señal piezoeléctrica efectiva, no solo es crucial inducir la fase beta piezoeléctrica, sino también garantizar que las cadenas poliméricas mantengan flexibilidad y adaptabilidad. La presencia de los materiales MXenes en la matriz de PVDF parece tener un impacto significativo al introducir perturbaciones y reducir la rigidez del material. Esta disminución en la rigidez podría ser esencial para permitir que las cadenas poliméricas se deformen de manera eficiente bajo cargas mecánicas, facilitando así, una mejor transmisión y flujo de la señal piezoeléctrica a través del material.

Sin embargo, las concentraciones bajas de MXenes, como la de 0.01% y, en menor medida, la de 0.1%, pueden resultar en una distribución no homogénea de las nanopartículas dentro de la matriz, lo que aumenta la variabilidad en las propiedades del material y la señal piezoeléctrica resultante. Esta falta de homogeneidad en la distribución de los MXenes podría explicar las barras de error más amplias observadas en las mediciones, especialmente en la concentración de 0.01%. Además, es posible que parte de esta variación se deba a factores adicionales como el proceso de síntesis, el ensamblaje de la

arquitectura de los sensores y el sistema de medición utilizado, lo que contribuye a una mayor dispersión en los picos de voltaje bajo carga y refleja una menor consistencia en el comportamiento piezoeléctrico de los compuestos.

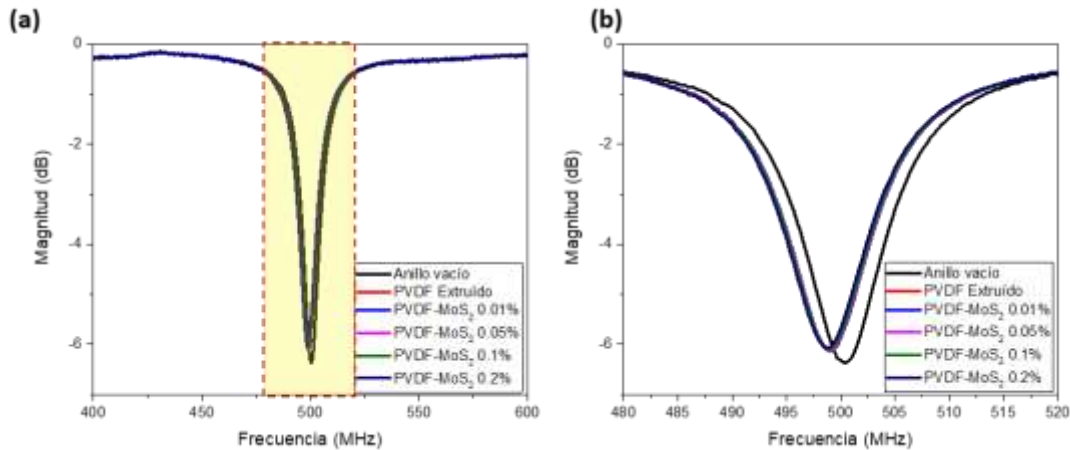
En este contexto, la flexibilidad y adaptabilidad de las cadenas poliméricas juegan un papel crucial en la optimización de la respuesta piezoeléctrica del PVDF. La capacidad del material para adaptarse a las tensiones mecánicas aplicadas, especialmente cuando se ve influenciado por la presencia de los materiales MXenes, es clave para mejorar la sensibilidad piezoeléctrica. Por lo tanto, el diseño de compuestos PVDF-MXenes debe considerar tanto la fase cristalina piezoeléctrica inducida como la flexibilidad de las cadenas poliméricas para lograr una transducción de señal exitosa.

## 5.2.4 Caracterización Microondas

### 5.2.4.1 Experimento 1. Anillo Resonante (SRR)

Parámetro  $S_{11}$

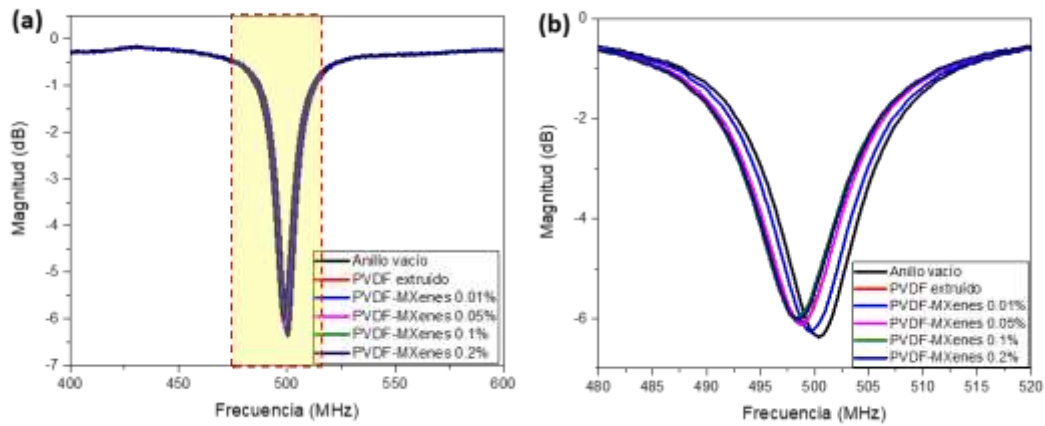
Para la experimentación con el anillo resonante, fue obtenido exclusivamente el parámetro  $S_{11}$  como indicador principal en un rango de los 400 a los 600 MHz. Los resultados de la caracterización de los compositos reforzados con el  $MoS_2$  se muestran en la **Figura 42** y con los MXenes, en la **Figura 43**. Ambas figuras muestran acercamientos de la frecuencia de resonancia de los compositos de ambos materiales, la cual se identificó alrededor de los 500 MHz.



**Figura 42. Parámetro  $S_{11}$  para compositos reforzados con a)  $MoS_2$  y b) acercamiento de 480-520 MHz las muestras.**

Además de la comparación entre muestras con diferente concentración de nanopartículas, los diagramas de dispersión contemplan el anillo resonante vacío, sin muestra. A partir de esta comparación es notorio el corrimiento en los gráficos para las muestras de los compositos. En el caso de los materiales con  $MoS_2$ , el corrimiento es similar para todas las muestras, mientras que, es disperso para los materiales reforzados con MXenes, siendo un comportamiento no lineal para ambos tipos de muestras.

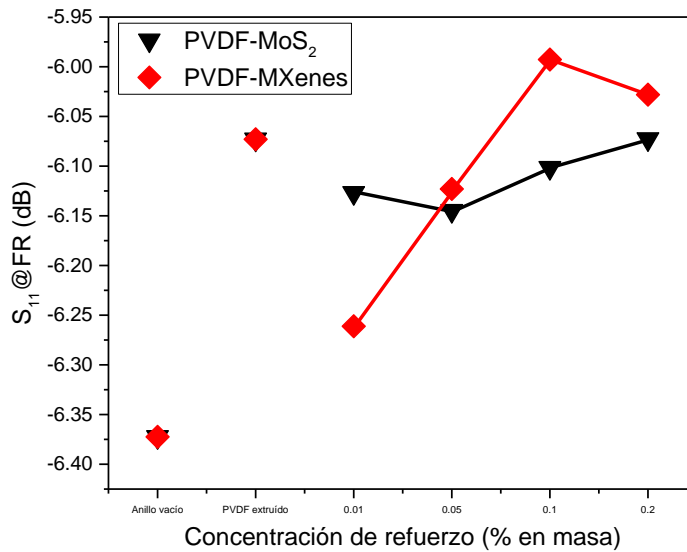




**Figura 43. Parámetro  $S_{11}$  para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 480-520 MHz para las muestras.**

*Frecuencia de resonancia respecto al nivel de concentración de los materiales*

La **Figura 44** y la **Figura 45** contienen los resultados que representan el nivel en decibeles del parámetro  $S_{11}$  en función del nivel de concentración para cada material. Además, se indica la frecuencia de resonancia correspondiente a cada nivel de concentración de los composites. Se observa que no hay un comportamiento lineal en las fluctuaciones de la resonancia; sin embargo, se identifica una tendencia en la cual la frecuencia de resonancia en decibeles aumenta proporcionalmente al incremento de la concentración de nanopartículas. Este fenómeno podría indicar una mayor eficiencia o intensificación de las interacciones electromagnéticas en el material compuesto.

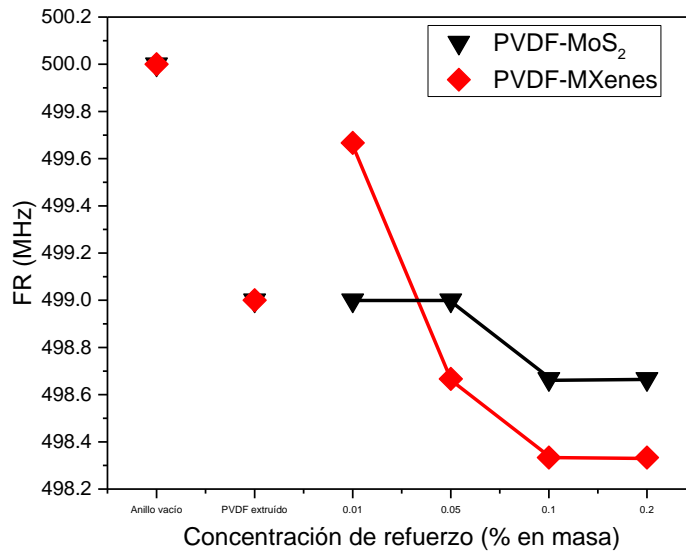


**Figura 44. Frecuencia de resonancia en decibeles para composites reforzados basados en PVDF.**

Por otro lado, se observa un efecto opuesto en la frecuencia en Hertz de la **Figura 45**, que disminuye a medida que la concentración de nanopartículas aumenta. Este cambio en la frecuencia puede sugerir ajustes en las propiedades físicas del material resultantes con la incorporación de las nanopartículas, lo que, a su vez, afecta las características resonantes del PVDF.

La cristalinidad y la presencia de las fases alfa y beta del PVDF pueden tener un impacto significativo en las propiedades de resonancia del material reforzado con nanopartículas. El PVDF es conocido por su estructura polimórfica, existiendo principalmente en las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . La fase  $\alpha$  es más flexible y amorfa, mientras que la fase  $\beta$  es más rígida y cristalina. Además, la fase  $\beta$  del PVDF es piezoeléctrica, lo que significa que puede generar una carga eléctrica en respuesta a tensiones mecánicas.

A medida que la concentración de nanopartículas aumenta y, según tus hallazgos en este trabajo, también lo hacen las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , esto podría influir en las propiedades dieléctricas ya que se ha visto que lo hace también en las propiedades mecánicas del PVDF. La presencia de la fase  $\beta$  piezoeléctrica podría afectar la respuesta del material a las ondas electromagnéticas, posiblemente contribuyendo a las variaciones observadas en la frecuencia de resonancia.



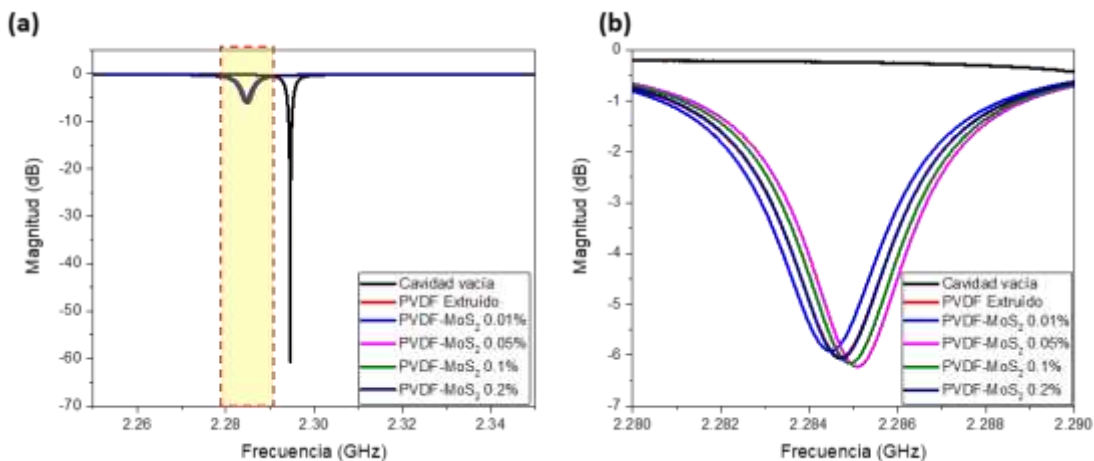
**Figura 45. Frecuencia de resonancia en Hertz para composites reforzados basados en PVDF.**

Ha sido crucial explorar cómo las modificaciones en la estructura cristalina y las propiedades piezoeléctricas podrían correlacionarse con la presencia de las nanopartículas en el PVDF, afectando la respuesta global del material compuesto a las ondas electromagnéticas. Esto proporciona información valiosa sobre la relación entre la microestructura del PVDF y su comportamiento resonante en presencia de nanopartículas.

### 5.2.4.2 Experimento 2. Cavity Resonant Perturbed

#### Parámetro $S_{11}$

Para la experimentación con la cavidad resonante perturbada, se obtuvo exclusivamente el parámetro  $S_{11}$  como indicador principal en un rango de 2.25 a 2.35 GHz. Los acercamientos de la **Figura 46b** muestran la frecuencia de resonancia de los composites de  $MoS_2$ , la cual se sitúa alrededor de los 2.283 GHz. Además, en la **Figura 46a** se puede observar, a modo de comparación, el pico de resonancia de la cavidad resonante vacía. Se presenta una variabilidad en la frecuencia de resonancia para las muestras con  $MoS_2$ .

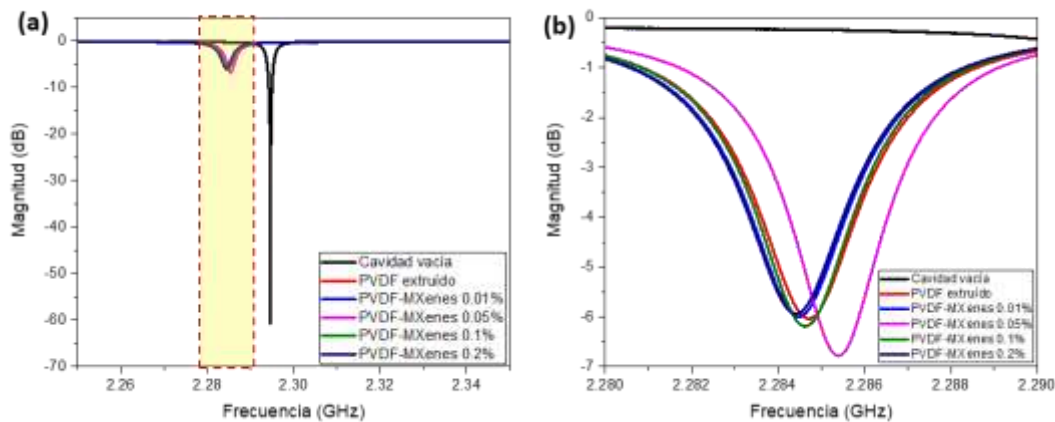


**Figura 46.** Parámetro  $S_{11}$  para composites reforzados con a)  $MoS_2$  y b) acercamiento de 2.28-2.29 GHz para las muestras.

En la **Figura 47** se muestra de manera detallada la frecuencia de resonancia de los composites de PVDF con MXenes, que se sitúa alrededor de los 2.287 GHz. En esta figura, se comparan los picos de resonancia de los composites de PVDF-MXenes con el pico de resonancia de la cavidad resonante vacía, lo que permite visualizar claramente el efecto de la adición de MXenes en las propiedades electromagnéticas de los materiales. Este efecto encontrado en la resonancia, en comparación con el pico de resonancia de la cavidad vacía, es producido por la presencia del material compuesto PVDF-MXenes.

La variación en los picos de resonancia de las muestras se atribuyen no solo a las nanopartículas, sino también al cambio en la estructura del PVDF debido a la adición de los MXenes.

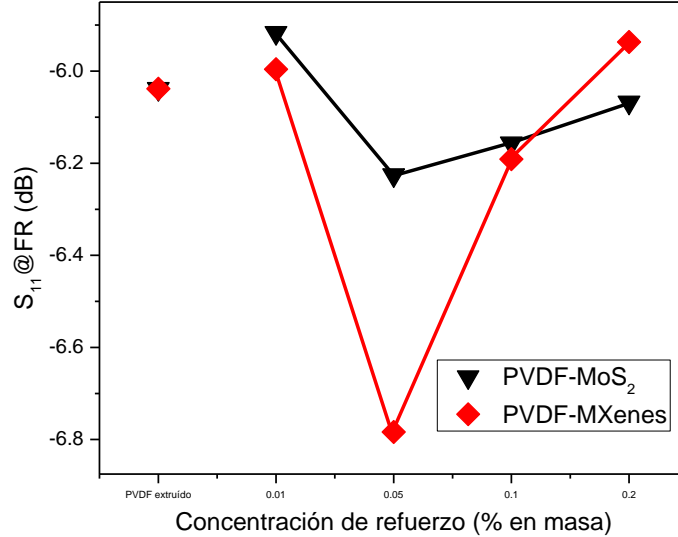
Se observa un efecto notable en la resonancia hacia valores de menor frecuencia para la mayoría de las muestras con MXenes. Este corrimiento en la frecuencia de resonancia sugiere que la modificación de los materiales por la presencia de las nanopartículas está teniendo un impacto significativo en las propiedades electromagnéticas de los composites, lo cual puede ser crucial para aplicaciones específicas donde se requiera un control preciso de la frecuencia de resonancia. Este fenómeno está relacionado con la interacción entre las nanopartículas de MXenes y la matriz del material, lo que modifica la respuesta electromagnética del compuesto de manera característica.



**Figura 47. Parámetro  $S_{11}$  para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 2.28-2.29 GHz para ambas muestras.**

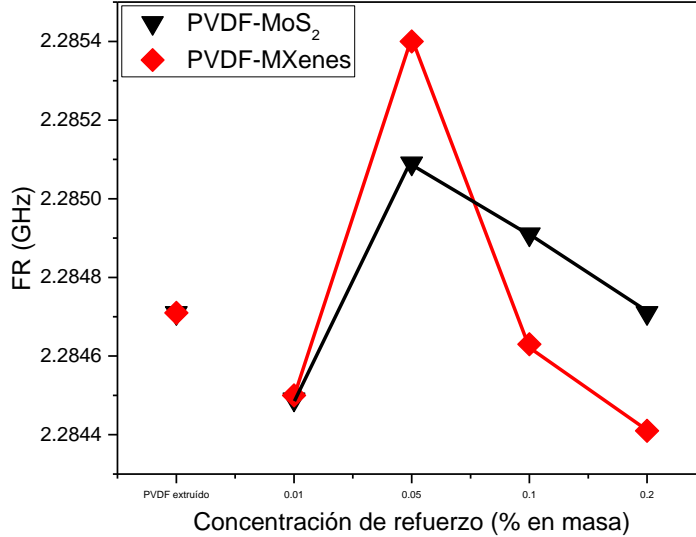
#### *Frecuencia de resonancia respecto al nivel de concentración de los materiales*

Los análisis de la frecuencia de resonancia comparativa de los compuestos basados en PVDF, presentados en la **Figura 48**, revelaron resultados importantes. Se observa un comportamiento no lineal en las fluctuaciones de la resonancia, tanto en dB como en Hz, para ambas muestras. A pesar de esta no linealidad, ambas muestras exhiben comportamientos similares en la variación de los valores estudiados. Este aspecto es importante porque un aumento o disminución controlada en la frecuencia de resonancia podría permitir el ajuste fino de las propiedades electromagnéticas del material para adaptarse a requisitos específicos de diseño.



**Figura 48. Frecuencia de resonancia en decibels para composites reforzados basados en PVDF.**

Se destaca que el aumento en la frecuencia en dBs muestra una relación inversamente proporcional a los valores de resonancia en GHz de la **Figura 49**. Se encontró que el incremento en la resonancia en dBs para las concentraciones bajas de nanopartículas en los compuestos, así como la tendencia a aumentar estos valores hacia las concentraciones altas después de una baja considerable en concentraciones medias. También señalar la implicación positiva del incremento en los valores de resonancia en decibels, ya que esto podría indicar una mayor eficiencia en el blindaje electromagnético. Este fenómeno sugiere que ciertos materiales son más efectivos para absorber o reflejar las ondas electromagnéticas en la frecuencia específica considerada. En este gráfico, se excluyeron los valores de la frecuencia de resonancia del experimento de la cavidad vacía para destacar las variaciones de los compuestos en comparación con el blanco.

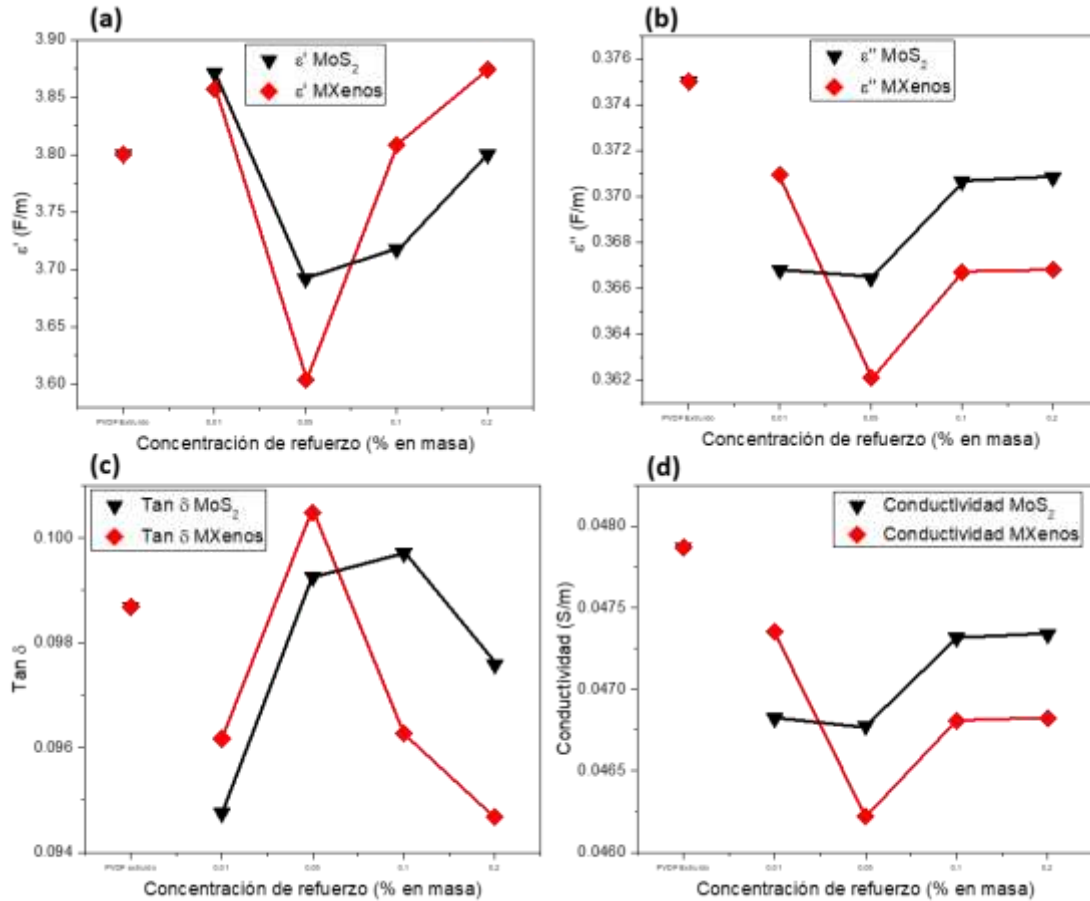


**Figura 49. Frecuencia de resonancia en Hertz para composites reforzados basados en PVDF.**

Las propiedades dieléctricas de los composites basados en PVDF se presentan en la **Figura 50**. Estos resultados proporcionan información detallada sobre las propiedades dieléctricas de materiales compuestos basados en PVDF, MXenes y  $MoS_2$  a diferentes concentraciones de nanopartículas. Observando las propiedades dieléctricas en función de la concentración de nanomateriales se pueden notar detalles importantes.

Para los materiales MXenes, la parte real de la permitividad ( $\epsilon'$ ) aumenta ligeramente con la concentración, alcanzando el valor máximo de 3.874 a una concentración del 0.2 % en peso. La parte imaginaria de la permitividad ( $\epsilon''$ ) y el tan delta presentan variaciones mínimas en todas las concentraciones, indicando una consistencia en la pérdida de energía del material a medida que varían las diferentes concentraciones. La conductividad también se mantiene relativamente constante en todas las concentraciones, aunque disminuyendo ligeramente para todas las concentraciones.

Para los composites reforzados con nanopartículas de  $MoS_2$ , se nota un comportamiento similar a los materiales con MXenes, la parte real de la permitividad ( $\epsilon'$ ) aumenta con la concentración, alcanzando un valor máximo de 3.800 a una concentración del 0.2 % en peso, valor por encima del blanco. La parte imaginaria de la permitividad ( $\epsilon''$ ) y el tan delta varían en mínima medida en todas las concentraciones, sugiriendo una consistencia en las pérdidas dieléctricas del material. La conductividad muestra una tendencia a aumentar ligeramente con la concentración, pero no supera los valores del blanco.



**Figura 50. Propiedades dieléctricas de los composites basados en PVDF. Calculados a 2.29459 GHz: a) Parte Real de la Permitividad ( $\epsilon'$ ), b) Parte Imaginaria de la Permitividad ( $\epsilon''$ ), c)  $\tan\delta$  y d) Conductividad.**

Un efecto común observado en las muestras es la disminución en los valores de las propiedades, con una tendencia a la recuperación notable en concentraciones del 0.1 % y 0.2 % para ambas nanopartículas. Además, a pesar de que el comportamiento no es lineal, se destaca la similitud en el comportamiento para ambos tipos de refuerzos. Este aspecto es positivo ya que sugiere una garantía de repetibilidad en los análisis, a pesar de la variabilidad en las concentraciones de nanopartículas.

En general, para ambos tipos de nanomateriales, se observa que las variaciones en las propiedades dieléctricas son relativamente pequeñas a través de las diferentes concentraciones. Sin embargo, la elección entre MXenes y  $MoS_2$  se fundamenta en las particularidades de los materiales obtenidos, cada uno con características distintivas que



influyen en sus propiedades dieléctricas a diversas concentraciones. Estas sutiles diferencias ofrecen la oportunidad de orientar la selección hacia la aplicación más apropiada, considerando las modificaciones específicas de cada material. En este sentido, la variabilidad en la respuesta dieléctrica de ambos tipos de refuerzos brinda flexibilidad para adaptarse a requisitos específicos en diferentes contextos de aplicación. Además de las propiedades dieléctricas, la elección también puede ser influenciada por factores adicionales, como la facilidad de fabricación y la disponibilidad de los materiales, permitiendo una decisión informada y adaptada a las necesidades particulares de cada aplicación.

Con los datos presentados en la **Figura 50**, se ha construido la Tabla 2 que selecciona los valores máximos y mínimos de propiedades dieléctricas a 2.29459 GHz para los compuestos que incorporan  $MoS_2$  y MXenes. Esta tabla detalla las variaciones en las propiedades en función de las concentraciones de nanopartículas en cada caso. Los resultados proporcionan una visión amplia de cómo estas propiedades se ven afectadas por las diferentes concentraciones de nanopartículas en los compuestos.

**Tabla 2. Valores extremos de propiedades dieléctricas en función de concentraciones de  $MoS_2$  y MXenes.**

<b>Materiales</b>	<b>Concentración <math>MoS_2</math></b>		<b>Concentración MXenes</b>	
	Valor Máximo / concentración (%)	Valor Mínimo / concentración (%)	Valor Máximo / concentración (%)	Valor Mínimo / concentración (%)
<b>Parte Real de la Permitividad (<math>\epsilon'</math>)</b>	3.871 / 0.01	3.692 / 0.05	3.874 / 0.2	3.604 / 0.05
<b>Parte Imaginaria de la Permitividad (<math>\epsilon''</math>)</b>	0.375 / 0	0.367 / 0.01	0.375 / 0	0.362 / 0.05
<b>tan <math>\delta</math></b>	0.100 / 0.1	0.095 / 0.01	0.100 / 0.05	0.095 / 0.2
<b>Conductividad</b>	0.048 / 0	0.047 / 0.05	0.048 / 0	0.046 / 0.05

En la Tabla 2 aparecen algunas observaciones importantes para valores extremos en las propiedades dieléctricas de los composites basados en PDVF. En términos de la Parte Real de la Permitividad ( $\epsilon'$ ), se destacan extremos en los valores máximos y mínimos, evidenciando la sensibilidad de esta propiedad a concentraciones específicas. La Parte Imaginaria de la Permitividad ( $\epsilon''$ ) exhibe variaciones limitadas, mientras que el tan  $\delta$ , que refleja la eficiencia del material en conservar energía eléctrica, muestra cambios notables en las concentraciones más altas.

La conductividad eléctrica también presenta diferencias significativas, proporcionando una visión general de cómo estas propiedades se ven influenciadas por los cambios producidos en el material en presencia de las nanopartículas. Estos datos subrayan la importancia de una selección cuidadosa de la concentración de nanomateriales para optimizar las propiedades dieléctricas según los requisitos específicos de la aplicación.

Las variaciones observadas en las propiedades analizadas sugieren que los cambios en la capacidad del material para almacenar energía, resistir pérdidas y conducir corriente eléctrica están más estrechamente vinculados a las alteraciones estructurales generadas por la presencia de nanopartículas que a la presencia misma de estas. La contribución directa de las partículas a las capacidades del material se manifiesta claramente en los valores obtenidos a concentraciones más elevadas, específicamente en el 0.1 % y 0.2 % en peso, como se exploró en este estudio.

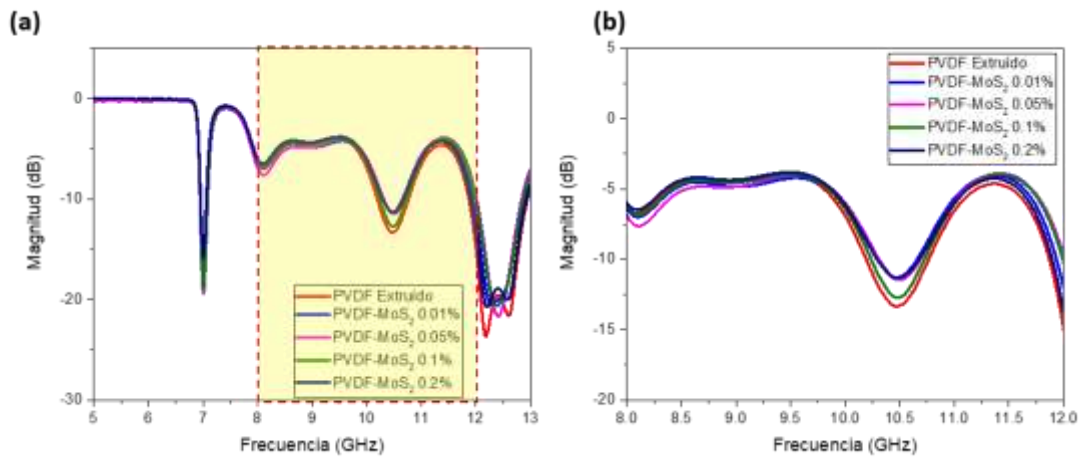
Basándonos en los datos proporcionados en la Tabla 2, se observa que las concentraciones de  $MoS_2$  y MXenes tienen impactos distintos en las propiedades dieléctricas de los compuestos. Para optimizar estas propiedades, se sugiere considerar concentraciones específicas. En cuanto a la Parte Real de la Permitividad ( $\epsilon'$ ), se evidencia que, en el caso de  $MoS_2$ , la concentración de 0.01 % muestra un valor alto y deseable, superando incluso a las concentraciones más altas. Por otro lado, para MXenes, las concentraciones de 0.01 % y 0.2 % destacan por tener valores relativamente altos. En relación con la Parte Imaginaria de la Permitividad ( $\epsilon''$ ), las concentraciones de 0.01 % para  $MoS_2$  y 0.05 % para MXenes exhiben valores bajos, indicando menor pérdida de energía y, por ende, un rendimiento más eficiente. El tan delta, que refleja la eficiencia en la conservación de energía, muestra valores bajos preferibles en las concentraciones de 0.2 % para  $MoS_2$  y 0.01 % para MXenes. Respecto a la conductividad eléctrica, se sugiere considerar concentraciones bajas, específicamente 0.01 % para  $MoS_2$  y 0.05 % para MXenes, ya que presentan valores relativamente bajos, indicando una menor capacidad para conducir corriente eléctrica, lo cual puede ser favorable en ciertas aplicaciones dieléctricas. Estos hallazgos resaltan la importancia de elegir cuidadosamente las concentraciones de nanomateriales para lograr las propiedades dieléctricas deseadas en diversas aplicaciones.

#### **5.2.4.3 Experimento 3. Guía de Onda Rectangular WR-90**

##### ***Parámetro $S_{11}$***

Se llevaron a cabo pruebas para analizar los parámetros  $S_{11}$  de la muestra en estudio, específicamente en el rango de frecuencia de 5 hasta 13 GHz. Este rango de frecuencia se

seleccionó considerando las características de la guía de onda rectangular WR-90. Los diagramas de dispersión en la **Figura 51** y la **Figura 52** revelan patrones similares en el comportamiento de las muestras, sin embargo, destacan picos específicos alrededor de 8.1 GHz y 10.5 GHz. Estos picos, caracterizados por valores más negativos en dB, indican la reflectancia de las muestras en esas frecuencias particulares.



**Figura 51. Parámetro  $S_{11}$  para composites reforzados con a)  $MoS_2$  y b) acercamiento de 8-12 GHz para ambas muestras.**

En los acercamientos de la **Figura 51b** y la **Figura 52b** puede apreciarse que, en el pico a 8.1 GHz, la mayoría de los composites reforzados presentan picos más pronunciados, lo que representa un mejor desempeño para aplicaciones comunes a esta frecuencia, como las comunicaciones inalámbricas, radares y sensores de detección. La incorporación de nanopartículas en los compuestos genera un efecto inverso en el pico a 10.5 GHz, evidenciándose una disminución en la reflectancia de los materiales a esta frecuencia.

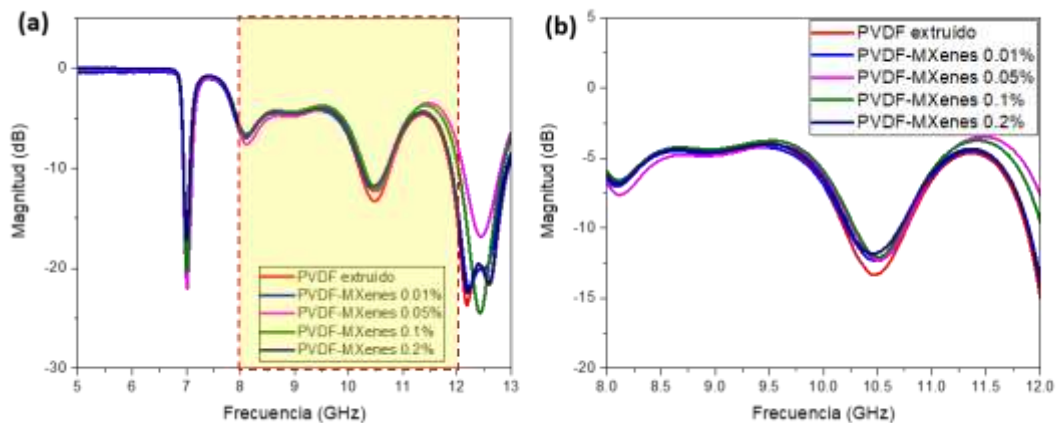


Figura 52. Parámetro  $S_{11}$  para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 8-12 GHz para ambas muestras.

### Parámetro $S_{21}$

Para analizar la transmisión de señales a través de los materiales en estudio, se exhiben en la Figura 53 y en la Figura 54 los parámetros  $S_{21}$  en un rango de frecuencia que abarca desde 5 hasta 13 GHz. En un complemento a los previos parámetros  $S_{11}$ , observados en este análisis, se evidencia una atenuación de las señales en la mayoría de los compuestos a 8.1 GHz, particularmente notoria en aquellos reforzados con MXenes en la Figura 54b.

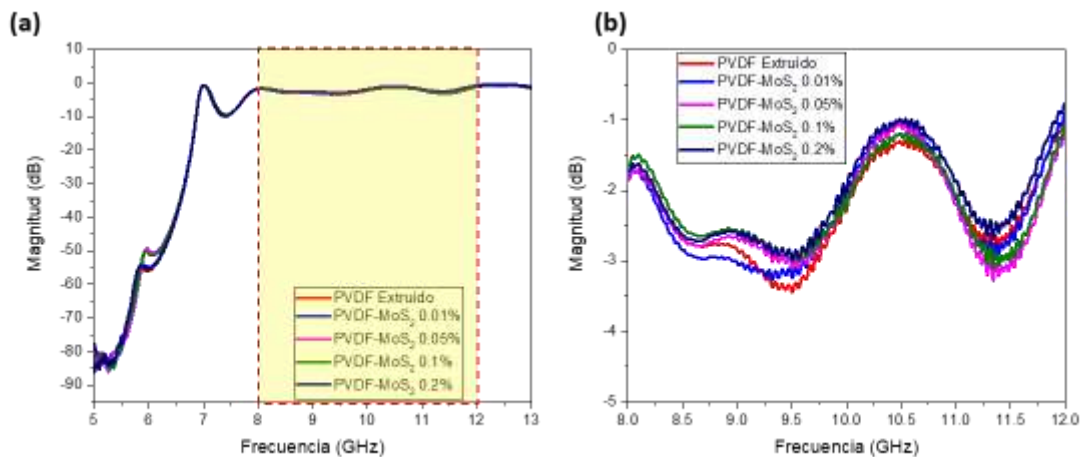
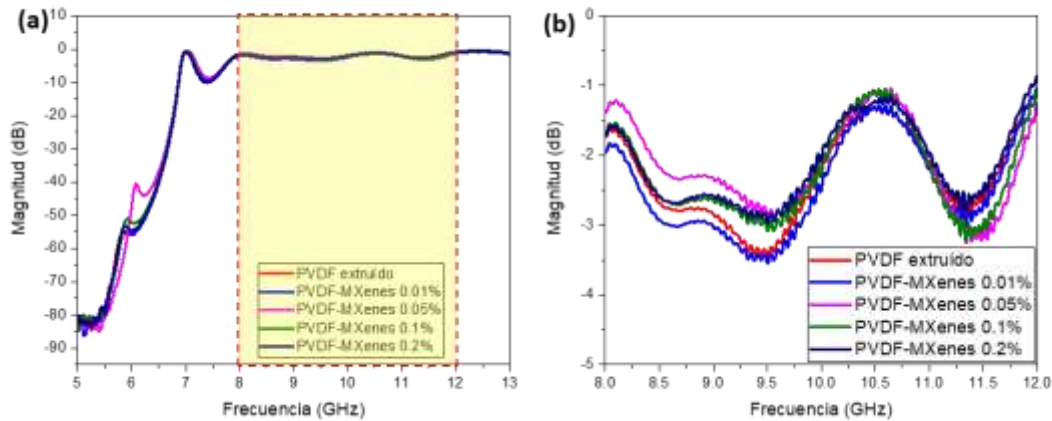


Figura 53. Parámetro  $S_{21}$  para composites reforzados con a)  $MoS_2$  y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.

A 10.5 GHz, se observa una atenuación marcada de la señal, siendo notable para el PVDF sin refuerzos y aún más pronunciada para todos los compuestos reforzados. En términos

generales, la atenuación significativa de las señales en los compuestos con refuerzos persiste en gran parte del espectro, disminuyendo su efecto para frecuencias superiores a los 11 GHz.



**Figura 54. Parámetro  $S_{21}$  para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.**

### ***Absorción de ondas electromagnéticas***

Se llevó a cabo un análisis de los materiales compuestos basados en PVDF mediante la utilización de los parámetros S (parámetros de dispersión) en el rango de frecuencia de 5 a 13 GHz. A partir de estos parámetros, se realizaron cálculos detallados del coeficiente de absorción electromagnética ( $A$ ), el cual es un indicador crítico para evaluar la capacidad de los materiales en términos de absorción de ondas electromagnéticas. Estos cálculos proporcionan perspectivas fundamentales sobre cómo los materiales compuestos basados en PVDF afectan la absorción de energía electromagnética en diversas frecuencias, especialmente aquellas de interés en aplicaciones de blindaje electromagnético.

En la **Figura 56**, se exhiben los resultados detallados de los cálculos del  $A$ , permitiendo una comparación directa de las propiedades de este parámetro entre los diversos compuestos estudiados. Se observa que, para distintas frecuencias, los compuestos presentan valores divergentes en comparación con el material de referencia, con notables reducciones en el coeficiente de absorción electromagnética en todas las muestras de PVDF reforzado con nanopartículas. Estos hallazgos sugieren variaciones significativas en la capacidad de absorción de energía electromagnética, señalando el impacto diferencial de las nanopartículas en las propiedades electromagnéticas de los compuestos basados en PVDF.

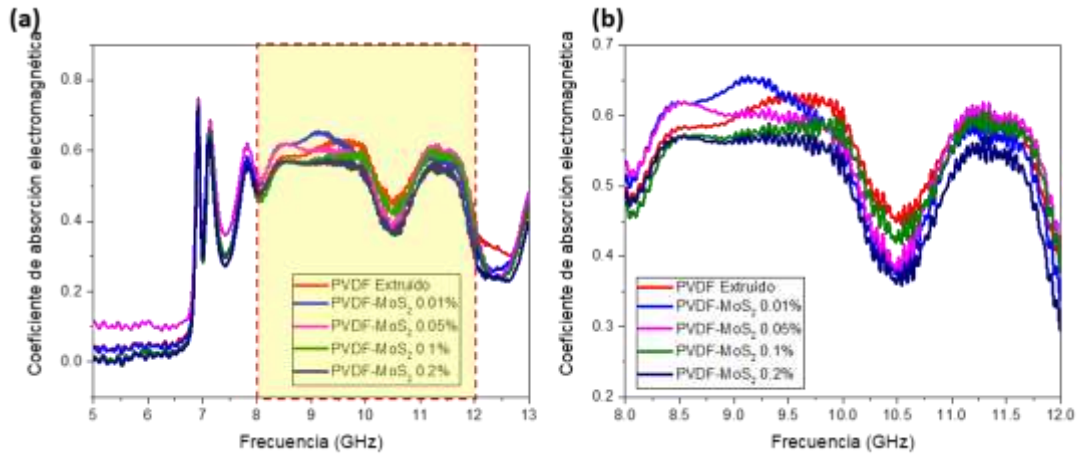


Figura 55. Coeficiente de absorción electromagnética para composites reforzados con a)  $MoS_2$  y b) acercamiento de 8-12 GHz para ambas muestras.

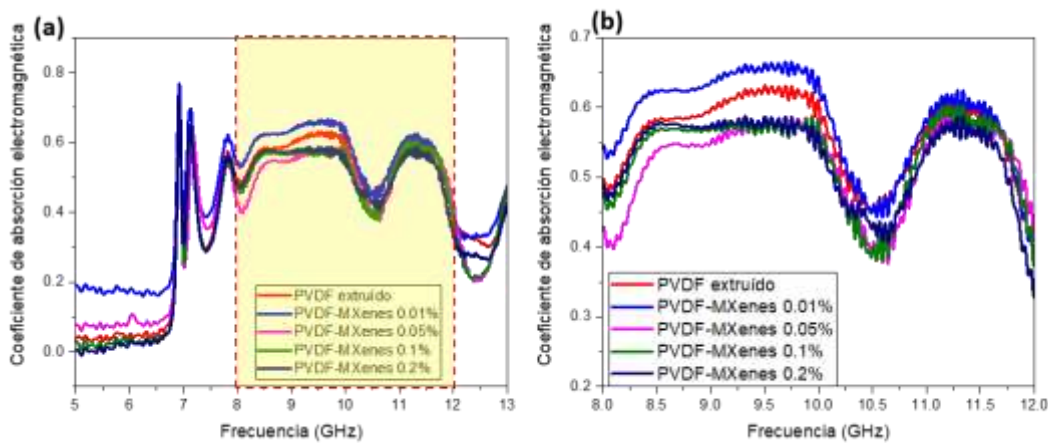


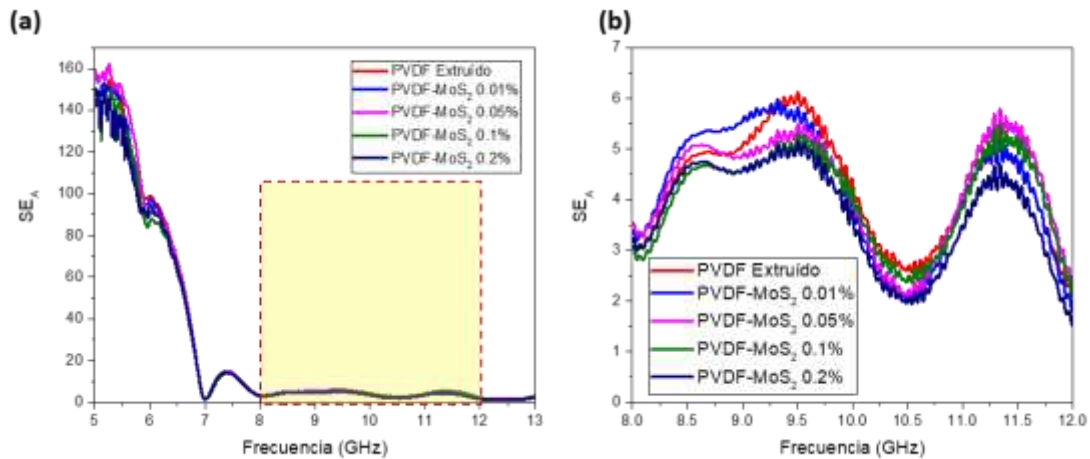
Figura 56. Coeficiente de absorción electromagnética para composites reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 8-12 GHz para ambas muestras.

### ***Eficiencia de blindaje electromagnético***

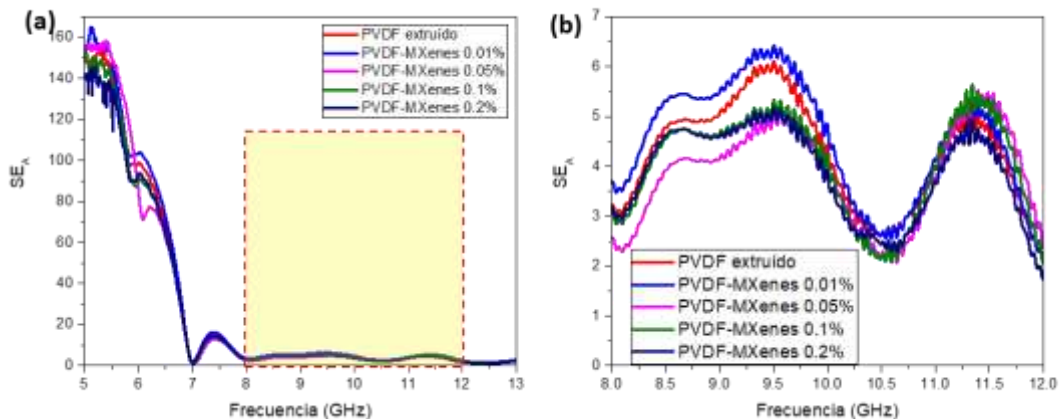
Los composites basados en PVDF impresos en 3D se evaluaron para producir compuestos de blindaje electromagnético (EMI). Los cálculos se llevaron a cabo según la metodología descrita en la sección 4.5.10. Primero se realizaron los cálculos de las propiedades de absorción ( $SE_A$ ), posteriormente las propiedades de reflexión ( $SE_R$ ) y, a partir de ellos, la eficiencia de blindaje total ( $SE_T$ ).

#### ***Propiedades de absorción ( $SE_A$ )***

En la **Figura 57** y **Figura 58** se aprecia el coeficiente de las propiedades de absorción para los compositos basados en PVDF, en del rango de frecuencia de 5 hasta 13 GHz. Se observan notables picos en las gráficas; no obstante, es importante destacar que estos se manifiestan antes de alcanzar la frecuencia de corte de la guía de onda rectangular WR 90, establecida en 8.5 GHz. El rango de interés de 8-12 GHz que se muestra en la **Figura 57b** **Figura 58b**, contiene diferentes picos de absorción importantes con máximos alrededor de 9.5 y 11.5 GHz. Todas las muestras exhiben espectros coherentes, donde algunas concentraciones superan al blanco en ciertas frecuencias, mientras que se sitúan por debajo en otros rangos.



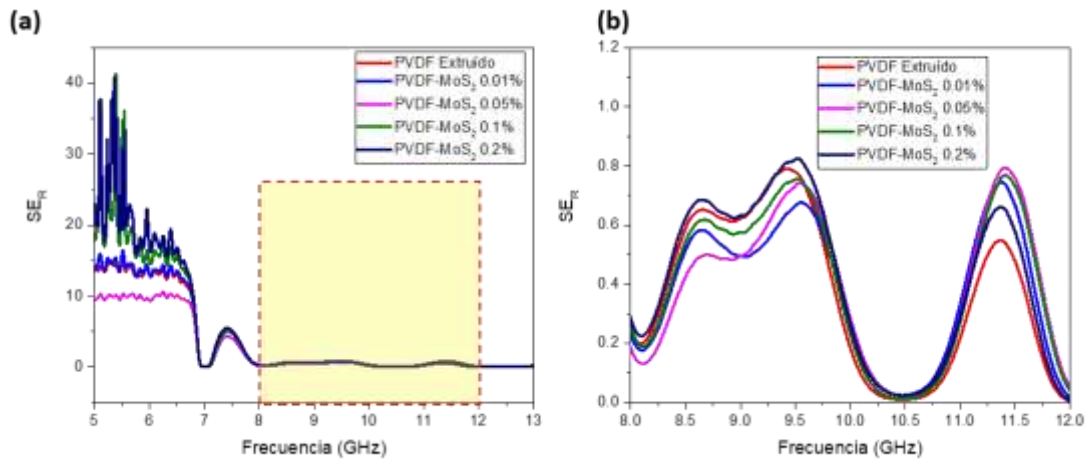
**Figura 57.** Coeficiente de las propiedades de absorción para compositos reforzados con a)  $MoS_2$  y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.



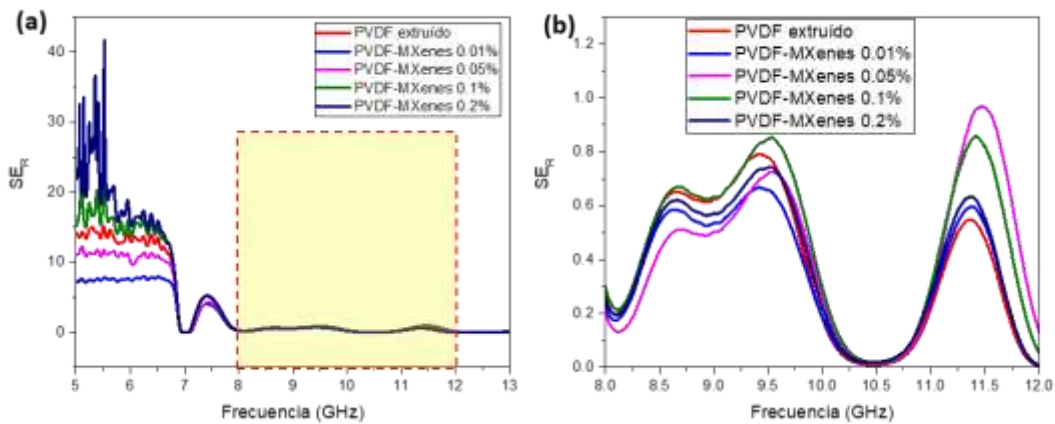
**Figura 58.** Coeficiente de las propiedades de absorción para compositos reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.

### Propiedades de reflexión ( $SE_R$ )

Las propiedades de reflexión de los nanocompositos fueron estudiadas a partir de los datos mostrados en la **Figura 59** y en la **Figura 60**. La reflexión de los materiales se manifiesta claramente mediante picos pronunciados en la región de interés, que abarca de 8 a 12 GHz. Se aprecian variaciones en la reflexión de los compuestos al modificar la concentración de nanopartículas.



**Figura 59.** Coeficiente de las propiedades de reflexión para compositos reforzados con a)  $MoS_2$  y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.



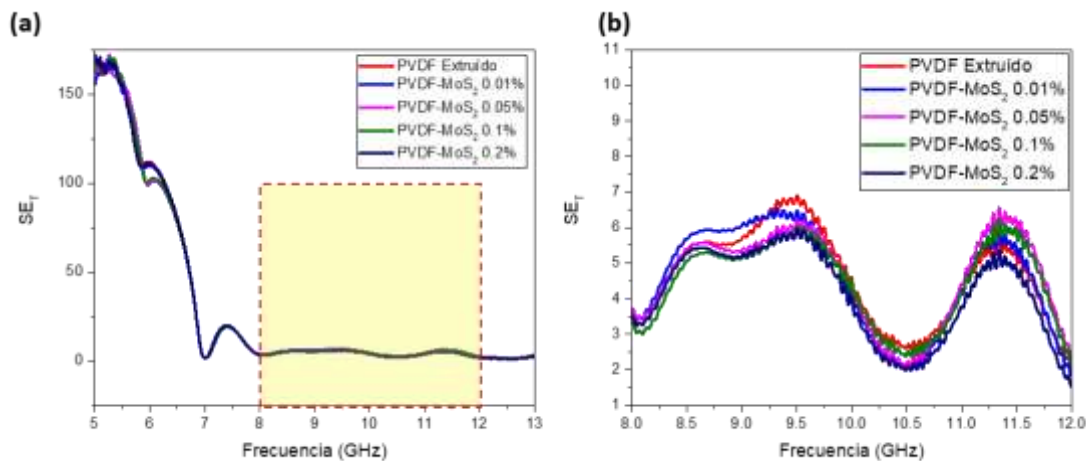
**Figura 60.** Coeficiente de las propiedades de reflexión para compositos reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.

### Eficiencia de blindaje ( $SE_T$ )

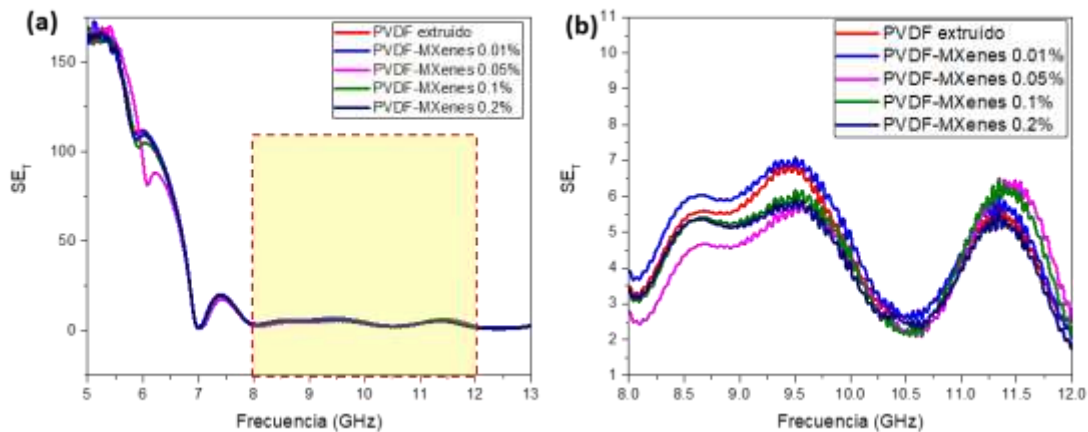


El blindaje total de las muestras  $SE_T$  se estudió como la suma de los coeficientes de las propiedades de absorción y de reflexión, respectivamente. Los diagramas de blindaje electromagnético se muestran en la **Figura 62** cuyo rango de interés se muestra en las ampliaciones de la **Figura 62c,d**.

Se evidencia una variabilidad significativa en los valores de blindaje total a lo largo del rango de interés. Se registraron máximos en la efectividad de blindaje total a frecuencias específicas, destacando los picos a 9.5 y 11.4 GHz para ambos tipos de compuestos. El desempeño de blindaje total registrado en el rango de 8 a 10 GHz muestra valores más bajos para los materiales compuestos, mientras que alcanza niveles significativamente superiores al blanco en el pico de blindaje alrededor de los 11.4 GHz, fenómeno bien claro en los análisis de  $SE_R$  de la **Figura 60c,d**. Esto podría sugerir que los cambios estructurales en el PVDF podrían tener características particulares que afectan la interacción electromagnética específicamente a esta frecuencia. Aunque no se excluye la posibilidad de la influencia directa de las nanopartículas en el efecto de blindaje, la observación de un comportamiento no lineal en los picos de diversas muestras sugiere un impacto derivado de la estructura específica del PVDF, tales como el orden estructural, la cristalinidad y la fracción de la fase cristalina  $\beta$  en esa concentración particular.



**Figura 61.** Desempeño de blindaje para composites reforzados con a)  $MoS_2$  y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.



**Figura 62. Desempeño de blindaje para compositos reforzados con a) MXenes, y b) acercamiento de 8-12 GHz para las muestras.**

### 5.2.5 Comparación de resultados con literatura

La optimización de los parámetros de exfoliación de  $\text{MoS}_2$  se centró en maximizar el área bajo la curva de las transiciones excitónicas, directamente relacionada con la absorbancia del material. Este enfoque busca aprovechar las ventajas reportadas en aplicaciones optoelectrónicas, donde se requiere un mejor rendimiento en la absorción de radiación. Para evaluar las propiedades del material obtenido, en la Tabla 3 se presentan los valores del bandgap directo e indirecto en comparación con parámetros reportados en la literatura. En el caso del **bandgap indirecto** correspondiente al  $\text{MoS}_2$  bulk, se obtuvo un valor de **1.33 eV**, que coincide con los valores teóricos reportados, como 1.23 eV [150], 1.2 eV [151] y 0.9 eV [152], y es cercano a los valores experimentales, como 1.23 eV [153] y 1.29 eV [154]. Para el **bandgap directo** del  $\text{MoS}_2$  exfoliado, se obtuvieron valores de **1.57 eV (Tratamiento óptimo 1)** y **1.58 eV (Tratamiento óptimo 2)**. Estos valores están en línea con los valores experimentales reportados, como 1.57 eV [150] y 1.6 eV [152], y ligeramente por debajo de 1.78 eV [154], pero aún dentro de los rangos teóricos y experimentales registrados en la literatura.

La correlación entre la absorbancia mejorada y el incremento gradual del bandgap directo observado en esta investigación subraya la relevancia de los tratamientos optimizados. Esto proporciona un marco importante para comprender mejor las características optoelectrónicas del material y su eficacia en aplicaciones específicas. Además, los valores logrados en esta investigación son competitivos y coherentes con los materiales reportados, destacando el éxito de los parámetros de síntesis empleados.

**Tabla 3.** Comparación del *bandgap* calculado con algunas referencias. Modificada de [155].

	<i>MoS<sub>2</sub></i> en bulto (Indirecto)		<i>MoS<sub>2</sub></i> Exfoliado (Directo)	
<i>Bandgap</i>	Resultado (eV)	Referencia (eV)	Resultado (eV)	Referencia (eV)
	<b>1.33</b> ( <i>MoS<sub>2</sub></i> en bulto)	Teórico 1.23 [150], 0.77 [153], 1.2 [151], 0.9 [152] Experimental 0.89 [150], 1.23 [153], 1.29 [154]	<b>1.57</b> (Tratamiento Optimizado 1) <b>1.58</b> (Tratamiento Optimizado 2)	Teórico 1.8 [150], 1.8-1.9 [152], 1.90 [156] Experimental 1.57 [150], 1.6 [152], 1.78 [154]

La optimización de los parámetros de exfoliación de  $\text{MoS}_2$  permitió obtener valores de *bandgap* que son consistentes con los reportados en la literatura, tanto en su forma indirecta para  $\text{MoS}_2$  en bulto (1.33 eV) como en la forma directa para el material exfoliado (1.57 eV y 1.58 eV). Estos resultados destacan la eficacia de los tratamientos optimizados, que lograron una correlación positiva entre una mayor absorbancia y un incremento gradual del *bandgap* directo, confirmando su potencial en aplicaciones optoelectrónicas. Además, los valores alcanzados demuestran la competitividad de los métodos de síntesis empleados en esta investigación. Además, la optimización fue clave para definir los parámetros de procesamiento adecuados para la obtención del nanomaterial utilizado posteriormente en los nanocompositos, demostrando la competitividad de los métodos de síntesis empleados en esta investigación.

La formación de la fase  $\beta$  en los compositos PVDF/nanomateriales se evidenció mediante XRD y FTIR. Los análisis muestran que la fase  $\beta$  aparece en compositos con nanomateriales y aumenta significativamente en concentraciones específicas de carga. Este fenómeno se atribuye a la interacción entre las cargas negativas de los materiales y los grupos  $\text{CH}_2$  del PVDF, lo que también influye en la cristalinidad y propiedades térmicas del material. Los análisis de los nanocompositos se contrastaron con resultados reportados en la literatura, con el objetivo de establecer puntos de referencia en relación con las metas buscadas mediante el empleo de nanotecnología y técnicas de procesamiento. Los resultados obtenidos destacan de manera significativa las mejoras logradas en las propiedades de los compositos, las cuales se describen a continuación.

El porcentaje de fase cristalina  $\beta$  alcanzado en los compositos reforzados con nanoplaquetas de  $\text{MoS}_2$  y MXenes se compara con los datos disponibles en la literatura, como se ilustra en la **Figura 63**. En estudios previos, se reporta que los picos de los espectros

y difractogramas tienden hacia los característicos de la fase  $\beta$ , aunque los picos de la fase  $\alpha$  no se atenúan significativamente. Resultados similares se pueden encontrar en otras referencias como [11] [121] [16] o con mejores resultados, en [10]. En contraste, los difractogramas obtenidos en este trabajo (Figura 63c,d) muestran una atenuación significativa de los picos correspondientes a la fase  $\alpha$ , evidenciando una transición más marcada hacia la fase  $\beta$  incluso para diversas concentraciones de  $\text{MoS}_2$  y MXenes. Este comportamiento resalta la efectividad de los métodos empleados en este estudio para inducir la formación de la fase  $\beta$ .

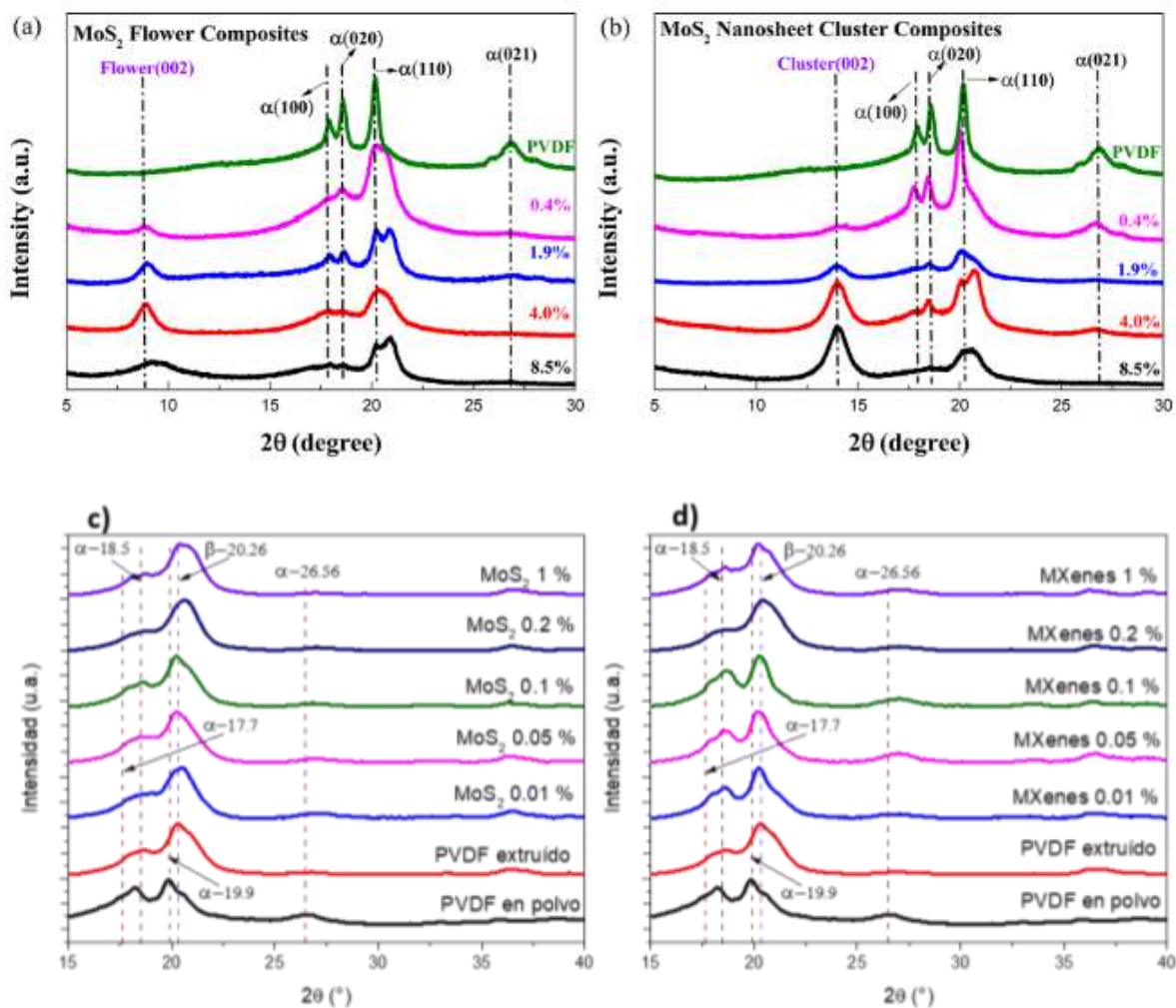
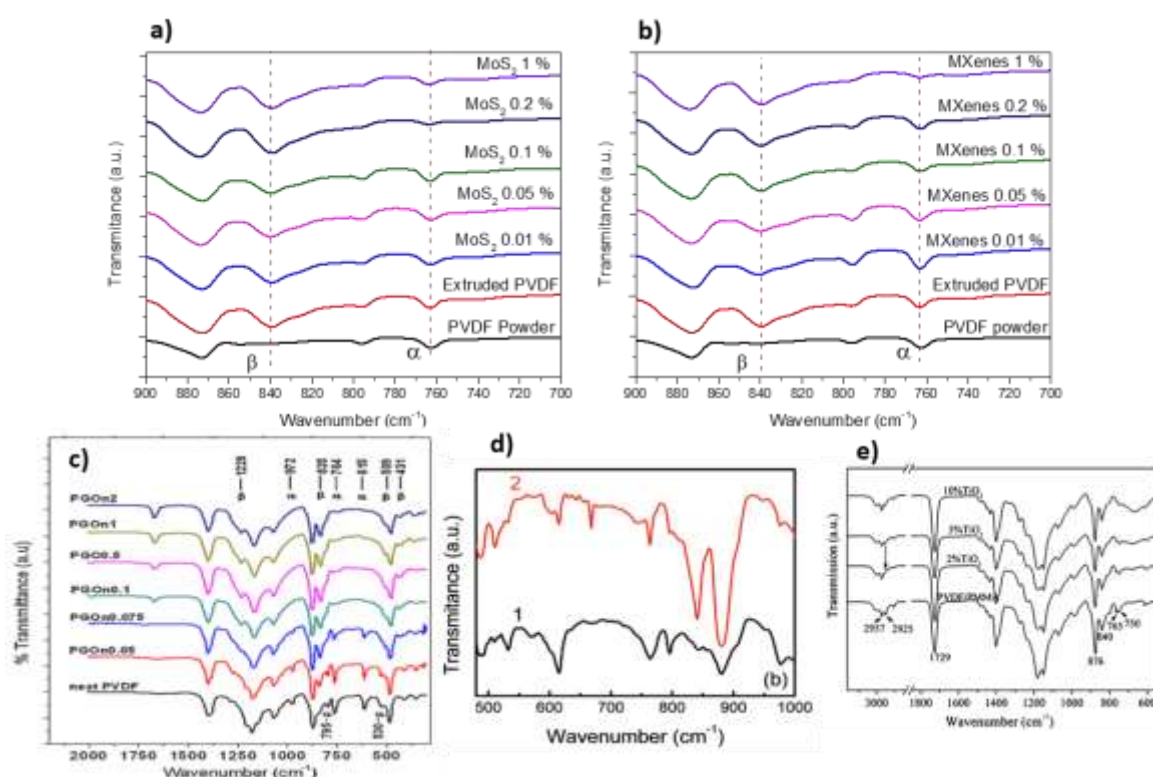


Figura 63. Comparación de difractogramas WAXD de composites basados en PVDF. a,b) [45] y c,d) este trabajo.

La formación de la fase  $\beta$  en los composites PVDF/nanomateriales también se confirmó mediante análisis FTIR de la Figura 64a,b, donde se observaron bandas características de esta fase más acentuadas en las muestras con nanorefuerzos. Este comportamiento,

aunque no lineal en función de la concentración de refuerzo, coincide con lo reportado en la literatura, ejemplo en la **Figura 64c,d,e**. Los resultados obtenidos en este estudio muestran que las intensidades de las bandas correspondientes a la fase  $\beta$  aumentan en concentraciones específicas de nanorefuerzos, mientras que las bandas asociadas a la fase  $\alpha$  permanecen visibles, pero con menor intensidad. En la literatura, se observa que en algunos casos la intensidad de la banda asociada con la fase  $\alpha$  del PVDF no se atenúa de manera drástica, lo que indica una coexistencia significativa de ambas fases en los materiales estudiados. En este trabajo, para ciertas concentraciones como PVDF/MXenes al 1% o PVDF/MoS<sub>2</sub> al 0.2%, se registra una notable disminución en la presencia de la fase  $\alpha$ , alcanzando sus valores mínimos.



**Figura 64.** Comparación de espectros FTIR de composites basados en PVDF. a,b) este trabajo y c) [10],d) [18], e) [121].

En diversas caracterizaciones, se observa que las propiedades de los composites varían de manera no lineal con respecto a la concentración de los refuerzos. Un ejemplo representativo de esta tendencia se presenta en la **Figura 65c,d** [45]. Tanto en nuestra investigación como en estudios de referencia, se ha identificado que los indicadores de las propiedades de los composites disminuyen para ciertas concentraciones, mientras que

muestran un incremento significativo para otras. En esta investigación, se observó que el punto de fusión se mantuvo extendido en todas las concentraciones analizadas. En contraste, ejemplos reportados en la literatura muestran que, para ciertas concentraciones, el punto de fusión tiende a disminuir, evidenciando un comportamiento diferenciado respecto al sistema estudiado en este trabajo.

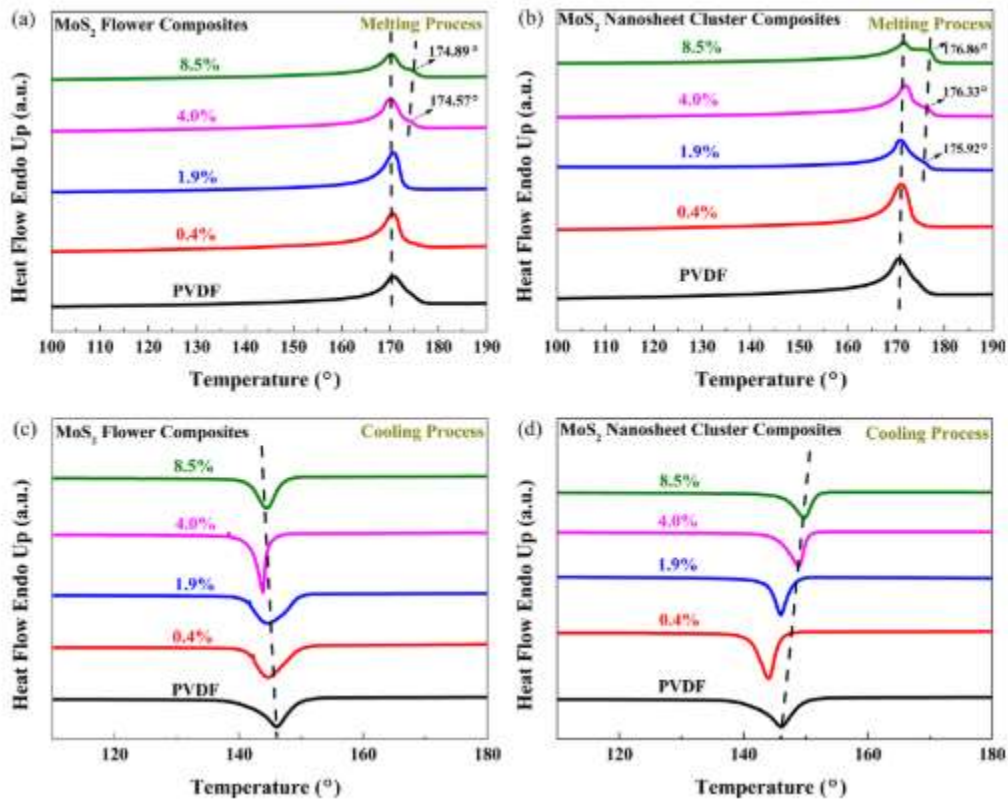
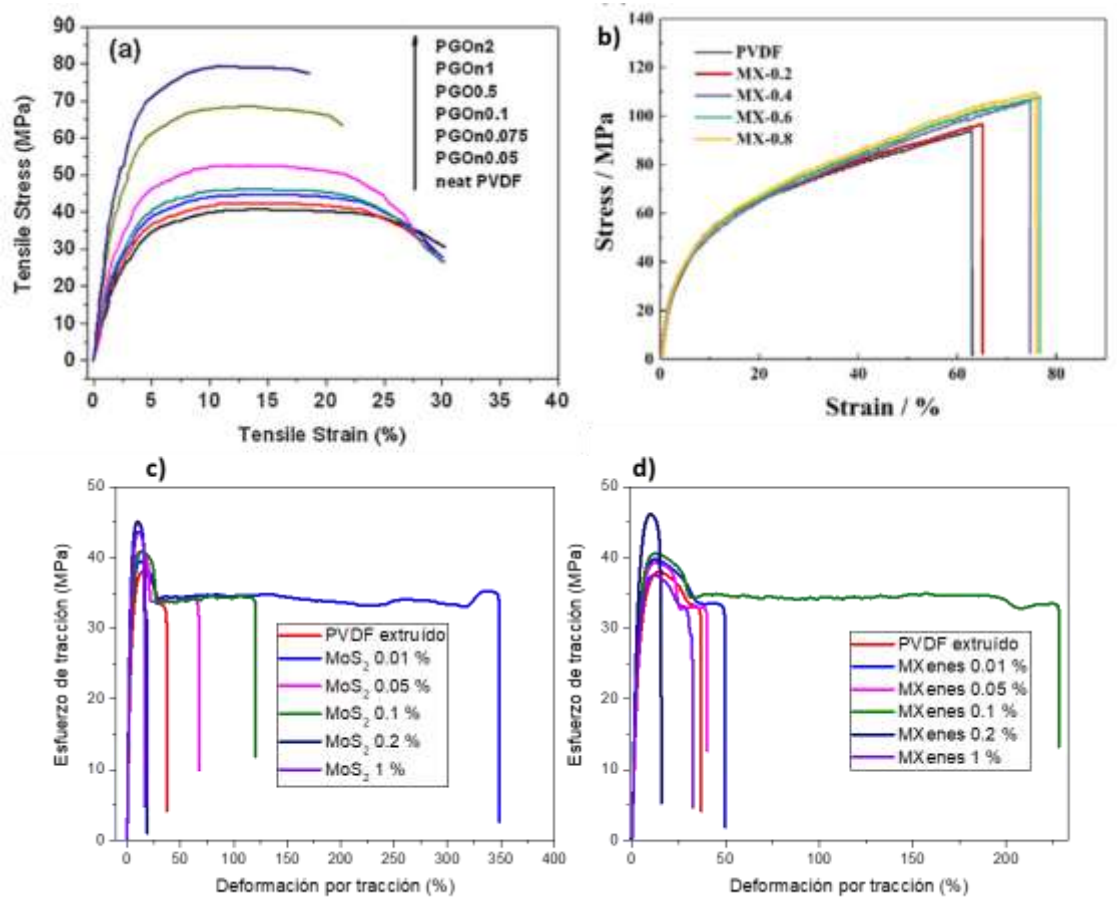


Figura 65. Comparación de termogramas de compositos basados en PVDF. a,b) este trabajo y c,d) [45].

En la literatura, las pruebas mecánicas como las de tensión de compositos reforzados con nanomateriales muestran un aumento en la rigidez del material, generalmente acompañado por una pérdida de elasticidad como se observa en la Figura 66. Este efecto podría atribuirse a la naturaleza de las partículas reforzantes o a las altas concentraciones empleadas en los estudios. En contraste, en este trabajo se logró aumentar la rigidez y la elasticidad, simultáneamente para diversas muestras en comparación con el material de referencia (blanco), lo que indica una mejor integración entre el polímero y los refuerzos. Cabe destacar que caracterizaciones mecánicas como las pruebas de tensión o DMA son menos comunes para este material debido a la complejidad que representa su procesamiento para obtener probetas con las propiedades requeridas para dichos análisis. Sin embargo, los

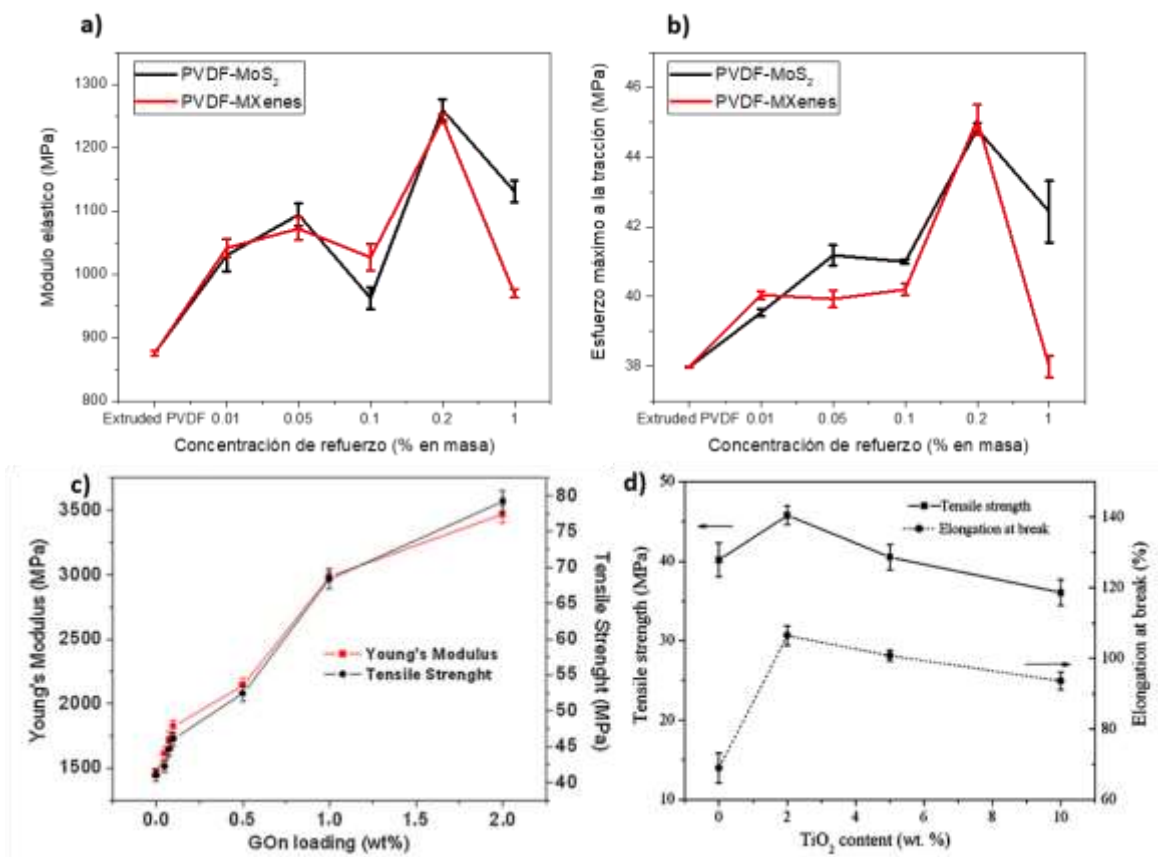
resultados obtenidos aquí subrayan el éxito en el procesamiento y la optimización de los composites estudiados.



**Figura 66. Comparación de curvas de tensión-deformación de composites basados en PVDF: a) [10], b) [157] y c, d) este trabajo. a) [10], b) y c,d) este trabajo.**

Además, en este trabajo, con concentraciones de hasta 0.2 % en peso de nanomateriales, el módulo elástico del PVDF mostró un incremento progresivo, alcanzando su valor máximo en una concentración intermedia, mientras que a la última concentración evaluada disminuyó ligeramente respecto a esta. Es importante destacar que todas las concentraciones evaluadas superaron al blanco en términos de módulo elástico. Una tendencia similar se observó en el máximo esfuerzo a la tracción, con incrementos significativos en comparación con el material de referencia. En la literatura, se reporta que concentraciones mayores, como 2% en peso (con óxido de grafeno) [10], logran incrementos en estas propiedades, pero a expensas de una considerable pérdida de elasticidad. En contraste, los resultados obtenidos en este estudio demuestran que,

empleando menores cantidades de nanomaterial, se alcanzaron mejoras superiores en las propiedades mecánicas sin sacrificar la elasticidad del material, lo que refleja una integración más eficiente entre el polímero y los refuerzos. Este enfoque no solo optimiza la cantidad de nanomaterial requerido, sino que también mantiene la funcionalidad y versatilidad del compuesto. Finalmente, la literatura también reporta incrementos y decrementos en las propiedades mecánicas a medida que varía la concentración de refuerzo, como se observa en la **Figura 67d**, donde los valores máximos se alcanzan en concentraciones intermedias. Este comportamiento coincide con los resultados de este estudio, evidenciando la importancia de optimizar la cantidad de refuerzo para lograr un equilibrio entre rigidez y elasticidad.



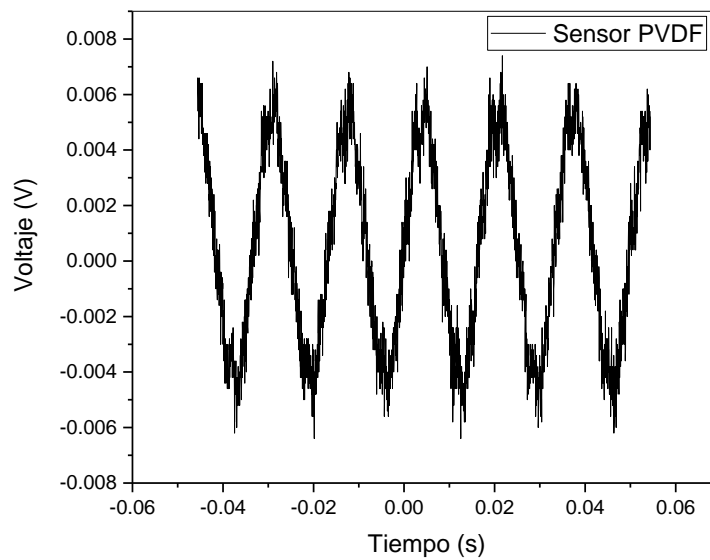
**Figura 67.** Comparación de espectros FTIR de composites basados en PVDF. a,b) este trabajo, c) óxido de grafeno como refuerzo en [10] y d) con TiO<sub>2</sub> [121].

Para las pruebas preliminares, desarrollamos sensores utilizando películas de PVDF y evaluamos su desempeño en un osciloscopio. La señal obtenida presentaba fluctuaciones que se incrementaban notablemente al ser manipulada por el operador. Esta señal, de



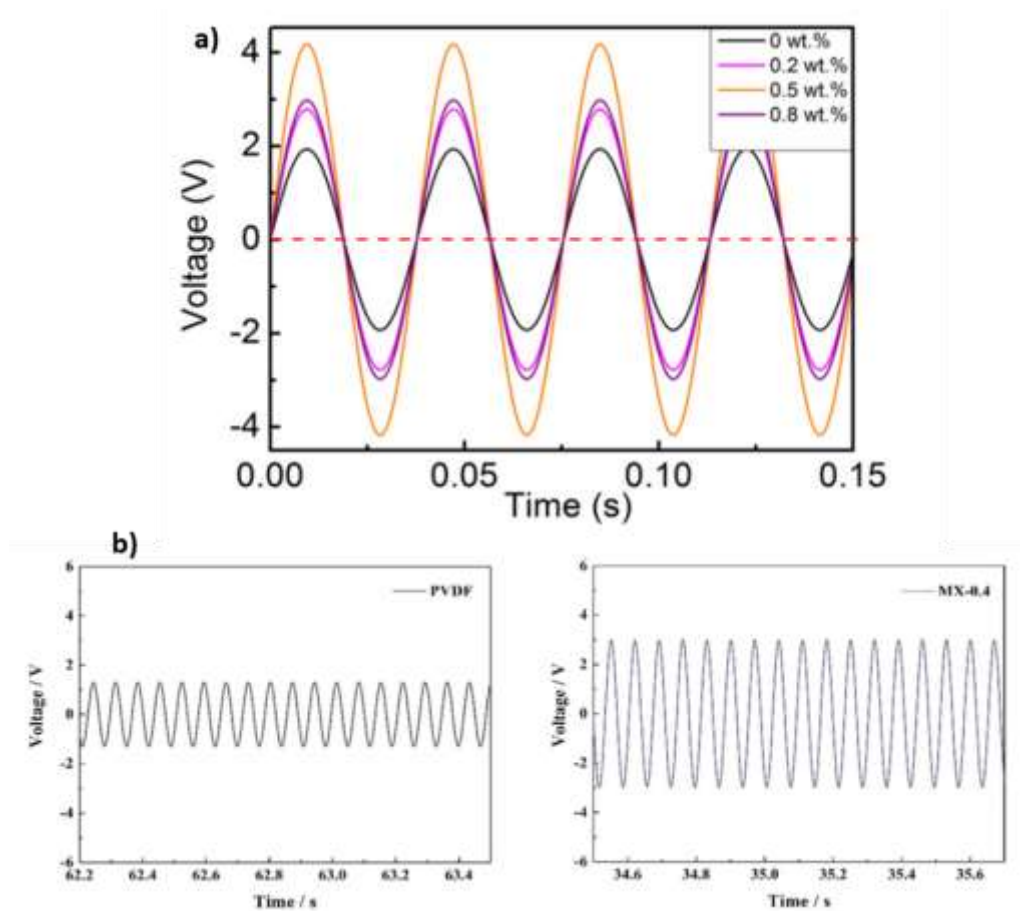
naturaleza sinusoidal, parecía responder a estímulos mecánicos y al simple contacto, lo que inicialmente generó la impresión de un efecto piezoeléctrico. Sin embargo, al comparar estos resultados con estudios reportados en la literatura, descartamos que esta señal correspondiera al efecto piezoeléctrico esperado en los materiales. Esto nos llevó a explorar nuevos métodos de caracterización piezoeléctrica.

En la **Figura 68**, se presenta un ejemplo de la señal sinusoidal obtenida en las pruebas preliminares. Cabe señalar que algunos trabajos en la literatura consideran señales similares como válidas para evaluar sensores basados en PVDF, como se ilustra en la Figura 69. No obstante, nuestro enfoque no busca desacreditar estos resultados, pues cada metodología tiene fundamentos y criterios supervisados.



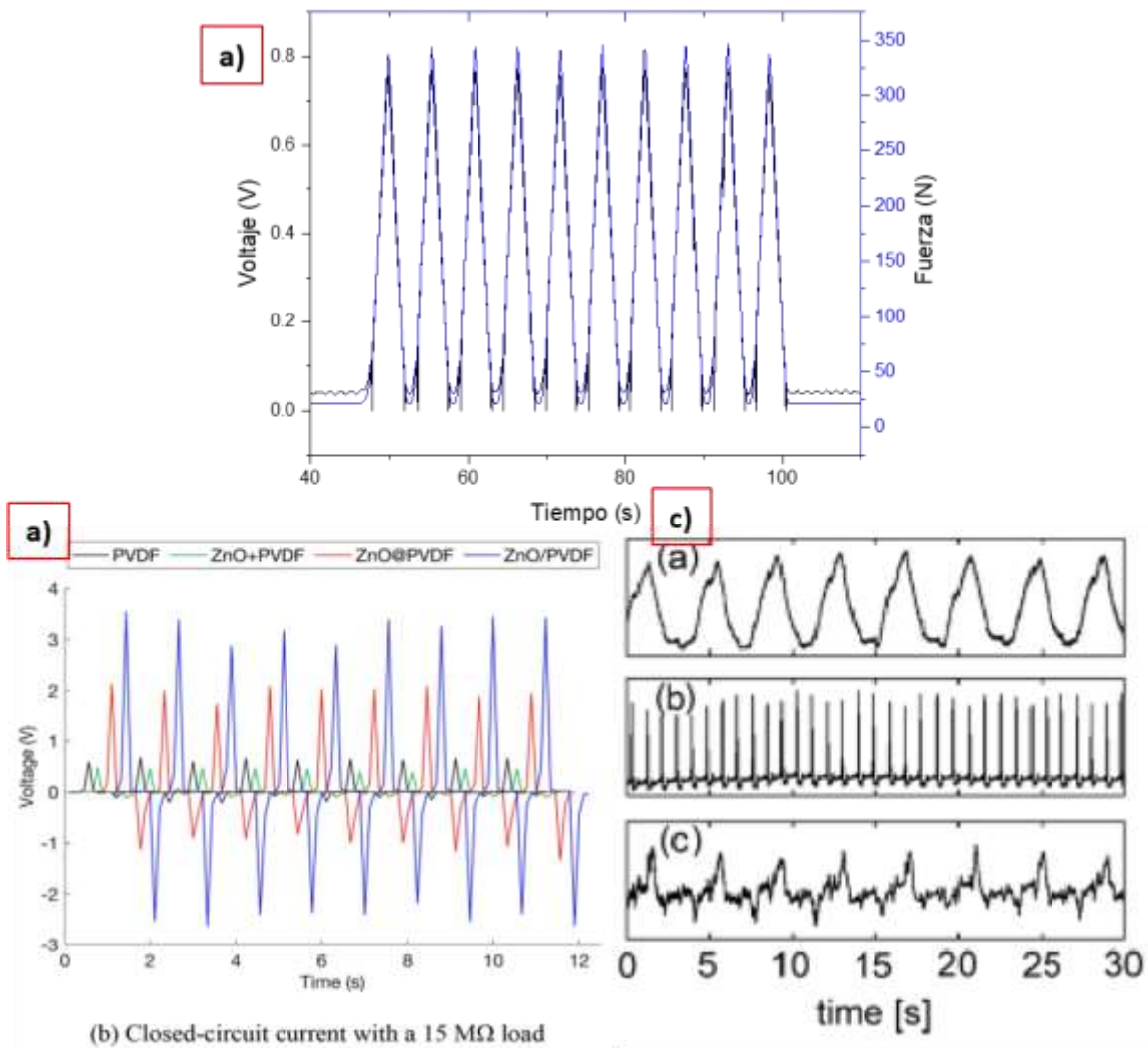
**Figura 68. Ejemplo de señal sinusoidal obtenida en pruebas preliminares de sensores de PVDF utilizando un osciloscopio.**

Tras optimizar los métodos de caracterización, nuestros resultados posteriores se alinearon mejor con aquellos reportados en la literatura, donde la señal piezoeléctrica se manifiesta como picos de voltaje claros y precisos en respuesta a estímulos mecánicos controlados. Además, implementamos un montaje diseñado para minimizar vibraciones y señales de interferencia externa, lo que fortaleció la validez de las mediciones obtenidas.



**Figura 69. Ejemplo de señal sinusoidal reportada en la literatura como válida para la caracterización de sensores basados en PVDF a) [158] y b) [157].**

La Figura 70 muestra la similitud en los picos de voltaje registrados por nuestros sensores piezoeléctricos de composites de PVDF en comparación con los reportados en la literatura. Destaca particularmente la variación en la intensidad promedio de los picos piezoeléctricos al modificar la carga de nanomateriales en los composites, lo que arrojó conclusiones significativas para el diseño y desempeño de los sensores.



**Figura 70. Comparación de señales piezoeléctricas obtenidas de sensores basados en PVDF: a) Señal piezoeléctrica registrada en este trabajo, b) Señal reportada en [159], c) Señal reportada en [160].**

La optimización de las propiedades ópticas del MoS<sub>2</sub>, a través de procesos como la exfoliación, garantiza que las partículas alcancen una forma y tamaño ideales, lo que mejora sus interacciones con la matriz del nanocompuesto. Estas optimizaciones no solo afectan las propiedades ópticas, sino que también mejoran la dispersión y distribución del MoS<sub>2</sub> dentro del material compuesto, lo que es clave para alcanzar propiedades termo-mecánicas superiores.

A medida que se optimizan las propiedades ópticas del MoS<sub>2</sub>, sus características estructurales también mejoran, lo que se traduce en un mejor desempeño de los nanocompositos. Estos nanocompositos, al incorporar MoS<sub>2</sub> exfoliado, muestran una

notable mejora en sus propiedades termo-mecánicas, como una mayor rigidez y flexibilidad, así como una mejor estabilidad térmica.

En este capítulo se ha presentado una comparación general de los resultados obtenidos en esta investigación con datos reportados en la literatura, lo cual permitió validar los avances logrados en la síntesis y caracterización de los nanomateriales y sus composites. Los valores de bandgap directo e indirecto obtenidos para el  $\text{MoS}_2$  son consistentes con los reportes teóricos y experimentales, destacando la efectividad de los parámetros optimizados en los tratamientos de exfoliación. Esto no solo refuerza la competitividad de los métodos empleados, sino que también subraya el impacto positivo de dichos tratamientos en la mejora de las propiedades optoelectrónicas, como la absorción de radiación. Por otro lado, la transición hacia la fase  $\beta$  en los composites PVDF/nanomateriales, evidenciada a través de técnicas como FTIR y XRD, confirma el éxito en la integración de los refuerzos y su influencia en la cristalinidad, lo cual es fundamental para aplicaciones avanzadas.

Asimismo, se destacan las mejoras significativas en las propiedades mecánicas y térmicas de los composites, con valores que superan consistentemente a los materiales de referencia, incluso al emplear bajas concentraciones de nanomateriales. En contraste con lo reportado en la literatura, donde frecuentemente se sacrifican propiedades como la elasticidad para mejorar la rigidez, los resultados de esta investigación demuestran un equilibrio superior entre ambas propiedades. Además, los avances en la caracterización piezoeléctrica evidencian una señal más precisa y libre de interferencias, lo que posiciona a los composites desarrollados como materiales promisorios en aplicaciones multifuncionales. En conjunto, estos hallazgos no solo aportan al entendimiento de las interacciones entre el PVDF y los refuerzos de  $\text{MoS}_2$  o MXenes, sino que también establecen un marco sólido para futuras investigaciones y desarrollos tecnológicos basados en estos sistemas.

Cabe destacar que existen más fuentes, como las ya citadas y no referenciadas en este capítulo, así como resultados que aún deben ser comparados, lo que permitirá una comprensión más amplia del comportamiento de los nanocomposites. Sin embargo, este capítulo se presenta como un ejemplo del progreso logrado hasta el momento en esta investigación, evidenciando los cambios obtenidos en las propiedades de los materiales y proporcionando una base sólida para continuar explorando y validando estos resultados en futuros estudios.

## VI. Discusión

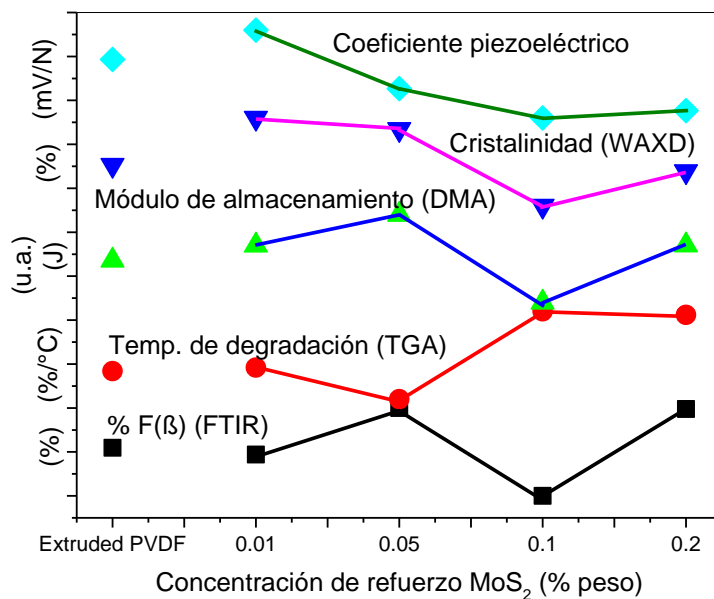
En esta sección de discusión, se presentan de manera integral las propiedades estudiadas en este trabajo. Se ha buscado incorporar resultados representativos de cada fase del estudio para ofrecer una visión general de la relación entre las propiedades de los nanocompuestos basados en PVDF plastificado y la variación en la concentración de las nanopartículas. Se abordan principalmente las propiedades estructurales, térmicas, mecánicas y eléctricas, resultado de diversas caracterizaciones detalladas y comparaciones sistemáticas a lo largo del desarrollo del proyecto.

El gráfico comparativo de la variación de propiedades con la concentración de Nanopartículas se presenta en la **Figura 71** para los compositos con  $MoS_2$  y en la **Figura 72** para los compositos con MXenes. La naturaleza de las nanopartículas ejerce una influencia particular en las propiedades del PVDF. Por supuesto, tanto el tamaño de la partícula como sus propiedades estructurales, térmicas y eléctricas contribuyen a los cambios, independientemente de la medida porcentual que las involucre.

Los compositos reforzados con nanohojas de  $MoS_2$  exhiben una correlación destacada entre la cristalinidad del PVDF, las propiedades mecánicas evidenciadas por el DMA y el coeficiente piezoeléctrico medido de los sensores. Esto sugiere que la cristalinidad tiene cierto control sobre las propiedades de los compositos, superando en cierta medida la fracción porcentual de la fase  $\beta$ . A bajas concentraciones de nanohojas de  $MoS_2$  se promueve el incremento de la cristalinidad del PVDF con una considerable presencia de fase cristalina  $\alpha$ , y una ligera reducción de la fase cristalina  $\beta$ . Este fenómeno fluctúa a medida que la concentración de partículas aumenta.

En esta figura se observa, por ejemplo, un leve aumento del coeficiente piezoeléctrico, inversamente proporcional a la fracción porcentual de fase  $\beta$  en los compositos. Este fenómeno se explora en la sección 6.2.3, donde se plantea que la eficiencia del efecto piezoeléctrico del PVDF depende de la fase cristalina  $\beta$ , según lo indicado en la literatura; sin embargo, se ve limitada en cierta medida por la rigidez alcanzada del material compuesto. Por lo tanto, se propone que la fracción de fase  $\alpha$  en el polímero, evidenciada por el aumento de la cristalinidad y la estabilidad o disminución en el porcentaje de fase  $\beta$ , desempeña un papel crucial al permitir la flexibilidad de las cadenas poliméricas y facilitar el efecto piezoeléctrico del PVDF para lograr una transducción de señal exitosa. Por esta razón, la señal piezoeléctrica experimenta un aumento con el incremento de la cristalinidad,

incluso cuando el aumento de la fracción porcentual de la fase cristalina  $\beta$  no es considerable.

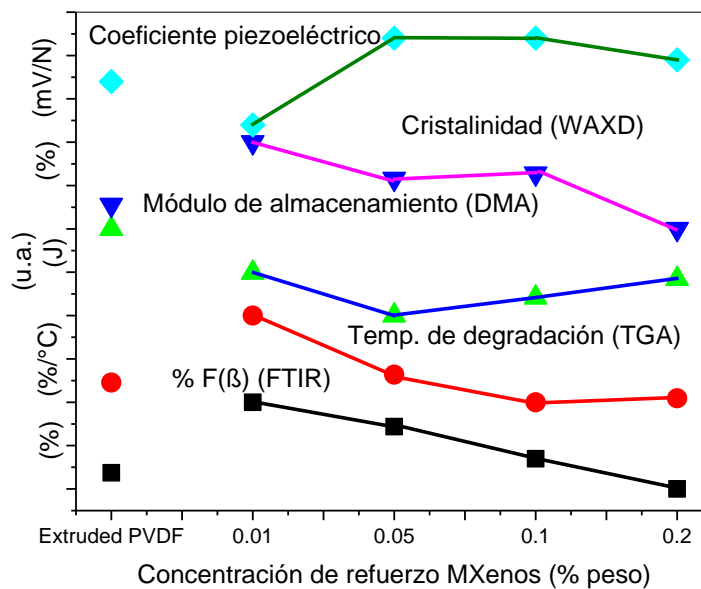


**Figura 71. Variación de propiedades con la concentración de nanopartículas de  $MoS_2$  en los compositos.**

La **Figura 72** revela que, en los materiales reforzados con MXenes, la cristalinidad muestra una correlación marcada con la fracción porcentual de la fase  $\beta$  y con las propiedades térmicas de los compositos. Este patrón sugiere que, para algunas concentraciones de MXenes, se obtiene una estructura más ordenada en comparación con el material de referencia, con un incremento en la fracción porcentual de la fase cristalina  $\beta$  desde concentraciones bajas de nanopartículas. Es importante considerar que el plastificante ha inducido cierto desorden en la estructura. Por lo tanto, al mencionar que se ha logrado una estructura más ordenada, se refiere a una recuperación parcial de las propiedades del PVDF prístino, en comparación con el material reforzado.

A medida que se incrementa la concentración de nanopartículas, la presencia de la fase cristalina  $\alpha$  reduce la detección de la fracción porcentual de la fase  $\beta$ . Sin embargo, esta reducción en la presencia de la fase cristalina  $\beta$  no atenúa la respuesta piezoeléctrica de los materiales, que se ve favorecida por las propiedades mecánicas obtenidas. La facilidad relativa de procesamiento de los compuestos mediante FDM, evidenciada por la mayor movilidad de las cadenas poliméricas con el incremento de las concentraciones de MXenes,

respalda esta observación. Además, se observa un aumento en la respuesta piezoeléctrica para la mayoría de las concentraciones en los compuestos reforzados con MXenes, lo que podría atribuirse a la influencia positiva de estos materiales en este efecto, junto con sus contribuciones a través de sus propiedades térmicas y mecánicas.



**Figura 72. Variación de propiedades con la concentración de nanopartículas de MXenes en los compositos.**

Es importante también discutir los resultados obtenidos a partir de la caracterización de propiedades de interacción con las ondas electromagnéticas, específicamente en compuestos de PVDF plastificado, reforzado con nanopartículas de  $MoS_2$  y MXenes. Los experimentos con el anillo resonante (SRR), la cavidad resonante perturbada y la guía de onda rectangular WR-90 proporcionaron información valiosa sobre cómo las nanopartículas afectan diversas propiedades de estos compuestos.

Los análisis realizados con el anillo resonante (SRR) y la cavidad resonante perturbada revelaron cambios significativos en la frecuencia de resonancia y en las propiedades físicas del material compuesto de PVDF con la incorporación de nanopartículas, lo que sugiere una intensificación de las interacciones electromagnéticas. Estos hallazgos resaltan la importancia de comprender cómo las modificaciones en la estructura cristalina y las propiedades piezoeléctricas del PVDF afectan su comportamiento en presencia de nanopartículas, proporcionando información valiosa para aplicaciones prácticas. Además,

los resultados del experimento utilizando la Guía de Onda Rectangular WR-90 mostraron patrones distintivos en el comportamiento de los compuestos basados en PVDF, evidenciando la influencia tanto de los cambios estructurales del material como de la incorporación de nanopartículas en sus propiedades electromagnéticas, especialmente en aplicaciones de blindaje electromagnético.

En todas las caracterizaciones de interacción con las ondas electromagnéticas, se encontró que los cambios en la estructura cristalina y las propiedades piezoeléctricas del PVDF afectan su comportamiento electromagnético en presencia de nanopartículas. Esto resalta la importancia de comprender cómo las características específicas del material, como su estructura y propiedades intrínsecas, influyen en su respuesta electromagnética y su capacidad para aplicaciones de blindaje electromagnético.



## VII. Conclusiones

En esta investigación, se exploraron las propiedades del fluoruro de polivinilideno (PVDF) reforzado con nanopartículas de  $MoS_2$  y MXenes. Los compuestos fueron desarrollados mediante extrusión y modelado por deposición fundida (FDM), variando el contenido de refuerzo para inducir interacciones en la interfaz entre el polímero y las nanopartículas 2D. La caracterización exhaustiva abarcó propiedades estructurales, mecánicas, térmicas, eléctricas y electromagnéticas.

Los compuestos reforzados con  $MoS_2$  y MXenes mostraron mejoras significativas en la estabilidad térmica, correlacionadas con las propiedades estructurales de los materiales. Los compuestos con  $MoS_2$  demostraron ser más rígidos que el material de referencia, mientras que los compuestos con MXenes fueron más flexibles, como lo indicaron las pruebas de tensión y el análisis de DMA. Las muestras con MXenes exhibieron un menor módulo de almacenamiento, señalando una menor rigidez y mayor flexibilidad. Aunque estos compuestos no presentaron una estructura más ordenada, si hubo mejora en la respuesta piezoeléctrica, atribuida a la interacción entre las nanopartículas de MXenes y la matriz polimérica, lo que favorece una alineación de las cadenas poliméricas y una mejor distribución de cargas eléctricas.

El tamaño de las partículas de MXenes y el tamaño de cristalito del PVDF influyen en la estructura del material. Los cristalitos con MXenes fueron ligeramente mayores que los obtenidos con  $MoS_2$ , sugiriendo que las partículas de MXenes facilitan una nucleación y crecimiento de cristalitos más controlado. Esta estructura equilibrada entre rigidez y flexibilidad mejora la distribución de esfuerzos y la capacidad de las cadenas poliméricas para adaptarse bajo tensión, resultando en una combinación óptima de flexibilidad y respuesta piezoeléctrica.

La inclusión de un plastificante en el PVDF mostró ser efectiva para modificar sus propiedades y permitir el procesamiento por FDM, algo no logrado por los métodos estudiados con el PVDF prístino. El plastificante redujo la cristalinidad del PVDF, disminuyendo las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, la incorporación de refuerzos nanométricos compensó en parte esta reducción. Los MXenes mejoraron la procesabilidad del PVDF plastificado, mientras que el  $MoS_2$  facilitó la cristalización y la inducción de la fase  $\beta$  del PVDF, ayudando a mitigar la pérdida de propiedades mecánicas causada por el plastificante.

En cuanto a las propiedades electromagnéticas, los estudios indicaron cambios notables en la frecuencia de resonancia con diferentes concentraciones de nanopartículas, sugiriendo una intensificación de las interacciones electromagnéticas. El análisis de la cavidad resonante perturbada mostró un comportamiento no lineal en la frecuencia de resonancia, similar para ambos tipos de refuerzos, lo que ofrece flexibilidad para adaptarse a requisitos específicos de aplicación. En la guía de onda rectangular WR-90, se identificaron picos específicos de reflectancia y una significativa atenuación de señales en frecuencias alrededor de 8.1 GHz y 10.5 GHz, especialmente en los compuestos con MXenes. La eficiencia de blindaje electromagnético mostró máximos a frecuencias específicas, alrededor de 9.5 GHz y 11.4 GHz.

En resumen, este estudio no solo avanza en el desarrollo de compuestos poliméricos avanzados, sino que también demuestra cómo las interacciones a escala nanométrica pueden transformar las propiedades de los materiales. Los hallazgos subrayan la importancia de la selección de materiales y el proceso de fabricación en la optimización de las propiedades de los compuestos poliméricos, abriendo nuevas posibilidades para aplicaciones tecnológicas avanzadas.

## VIII. Referencias

- [1] R. Thankappan, K.G. Vasanthakumari, U.M. Uzma Sulthana, MXene-coated flexible PVDF membrane as wearable strain sensor, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 24542–24549. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09165-x>.
- [2] S.K. Pradhan, A. Kumar, P. Kour, R. Pandey, P. Kumar, M. Kar, A.N. Sinha, Piezoelectric and mechanical properties of PVDF-PZT composite, *Ferroelectrics* 558 (2020) 59–66. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1735889>.
- [3] S. Wang, H. Shao, Y. Liu, C. Tang, X. Zhao, K. Ke, R. Bao, M. Yang, W. Yang, Boosting piezoelectric response of PVDF-TrFE via MXene for self-powered linear pressure sensor, *Compos. Sci. Technol.* 202 (2021) 108600. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108600>.
- [4] J. Kim, M. Jang, G. Jeong, S. Yu, J. Park, Y. Lee, S. Cho, J. Yeom, Y. Lee, A. Choe, Y.R. Kim, Y. Yoon, S.S. Lee, K.S. An, H. Ko, MXene-enhanced  $\beta$ -phase crystallization in ferroelectric porous composites for highly-sensitive dynamic force sensors, *Nano Energy* 89 (2021) 106409. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106409>.
- [5] W. Zhou, Y. Gong, L. Tu, L. Xu, W. Zhao, J. Cai, Y. Zhang, A. Zhou, Dielectric properties and thermal conductivity of core-shell structured Ni@NiO/poly(vinylidene fluoride) composites, *J. Alloys Compd.* 693 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.178>.
- [6] H. Bai, X. Wang, Y. Zhou, L. Zhang, Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (2012) 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.04.011>.
- [7] L. Ruan, X. Yao, Y. Chang, L. Zhou, G. Qin, X. Zhang, Properties and Applications of the  $\beta$  Phase Poly(vinylidene fluoride), *Polymers (Basel)*. 10 (2018) 228. <https://doi.org/10.3390/polym10030228>.
- [8] Y. Pang, Y. Cao, Y. Chu, M. Liu, K. Snyder, D. MacKenzie, C. Cao, Additive Manufacturing of Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1–22. <https://doi.org/10.1002/adfm.201906244>.
- [9] C. Canalda, Fenómenos de separación de fases en aleaciones de polifluoruro de vinilideno y polimetacrilato de metilo, (2000) 223.
- [10] M. El Achaby, F.Z. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E.M. Essassi, A. Qaiss, Piezoelectric  $\beta$ -polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide – PVDF

- nanocomposite films, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7668–7677. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.118>.
- [11] X. Cai, T. Lei, D. Sun, L. Lin, A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR, *RSC Adv.* 7 (2017) 15382–15389. <https://doi.org/10.1039/C7RA01267E>.
- [12] R.W. Holman, G.J. Kavarnos, A molecular dynamics investigation of the structural characteristics of amorphous and annealed poly(vinylidene fluoride) and vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers, *Polymer (Guildf)*. 37 (1996) 1697–1701. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)83721-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)83721-9).
- [13] A. Ferreira, P. Costa, H. Carvalho, J.M. Nobrega, V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez, Extrusion of poly(vinylidene fluoride) filaments: effect of the processing conditions and conductive inner core on the electroactive phase content and mechanical properties, *J. Polym. Res.* 18 (2011) 1653–1658. <https://doi.org/10.1007/s10965-011-9570-1>.
- [14] C.W. Tang, B. Li, L. Sun, B. Lively, W.H. Zhong, The effects of nanofillers, stretching and recrystallization on microstructure, phase transformation and dielectric properties in PVDF nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 1062–1072. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.04.002>.
- [15] D.M. Dhevi, A.A. Prabu, K.J. Kim, Infrared spectroscopic studies on crystalline phase transition of PVDF and PVDF/hyperbranched polyester blend ultrathin films, *Vib. Spectrosc.* 94 (2018) 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.12.003>.
- [16] W. Wu, W. Zhao, Q. Sun, B. Yu, X. Yin, X. Cao, Y. Feng, R.K.Y. Li, J. Qu, Surface treatment of two dimensional MXene for poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with tunable dielectric permittivity, *Compos. Commun.* 23 (2021) 100562. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100562>.
- [17] M.Q. Tran, M.S.P. Shaffer, A. Bismarck, Manufacturing Carbon Nanotube/PVDF Nanocomposite Powders, *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 188–193. <https://doi.org/10.1002/mame.200700340>.
- [18] S. Yu, W. Zheng, W. Yu, Y. Zhang, Q. Jiang, Z. Zhao, Formation Mechanism of  $\beta$ -Phase in PVDF/CNT Composite Prepared by the Sonication Method, *Macromolecules* 42 (2009) 8870–8874. <https://doi.org/10.1021/ma901765j>.
- [19] Deepak, R. Deb, M.G. Nair, S. Halder, A.L. Sharma, S.R. Mohapatra, Liquid phase exfoliation of MoS<sub>2</sub> nano-sheets and observation of resistive switching memory in MoS<sub>2</sub> Nano-sheets-PVDF-HFP composite films, *Mater. Today Proc.* 18 (2019) 5447–

5453. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.574>.
- [20] H. Li, Q. Zhang, C.C.R. Yap, B.K. Tay, T.H.T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat, From Bulk to Monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman Scattering, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1385–1390. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102111>.
- [21] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, H. Zhang, Single-Layer MoS<sub>2</sub> Phototransistors, *ACS Nano* 6 (2012) 74–80. <https://doi.org/10.1021/nn2024557>.
- [22] K. Gacem, M. Boukhicha, Z. Chen, A. Shukla, High quality 2D crystals made by anodic bonding: A general technique for layered materials, *Nanotechnology* 23 (2012) 23–28. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/50/505709>.
- [23] O.Y. Posudievsky, O.A. Khazieieva, V. V. Cherepanov, G.I. Dovbeshko, A.G. Shkavro, V.G. Koshechko, V.D. Pokhodenko, Improved dispersant-free liquid exfoliation down to the graphene-like state of solvent-free mechanochemically delaminated bulk MoS<sub>2</sub>, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 6411–6415. <https://doi.org/10.1039/c3tc30856a>.
- [24] J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S.D. Bergin, P.J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R.J. Smith, I. V. Shvets, S.K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G.T. Kim, G.S. Duesberg, T. Hallam, J.J. Boland, J.J. Wang, J.F. Donegan, J.C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R.J. Nicholls, J.M. Perkins, E.M. Grieverson, K. Theuwissen, D.W. McComb, P.D. Nellist, V. Nicolosi, Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials., *Science* 331 (2011) 568–71. <https://doi.org/10.1126/science.1194975>.
- [25] A. O'Neill, U. Khan, J.N. Coleman, Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS<sub>2</sub> with Increased Flake Size, *Chem. Mater.* 24 (2012) 2414–2421. <https://doi.org/10.1021/cm301515z>.
- [26] K. Lee, H. Kim, M. Lotya, J.N. Coleman, G. Kim, G.S. Duesberg, Electrical Characteristics of Molybdenum Disulfide Flakes Produced by Liquid Exfoliation, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4178–4182. <https://doi.org/10.1002/adma.201101013>.
- [27] V. Pachauri, K. Kern, K. Balasubramanian, Chemically exfoliated large-area two-dimensional flakes of molybdenum disulfide for device applications, *APL Mater.* 1 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4820423>.
- [28] K. Hassan, M.J. Nine, T.T. Tung, N. Stanley, P.L. Yap, H. Rastin, L. Yu, D. Losic, Functional inks and extrusion-based 3D printing of 2D materials: a review of current research and applications, *Nanoscale* 12 (2020) 19007–19042.

<https://doi.org/10.1039/D0NR04933F>.

- [29] R.A. Soomro, S. Jawaid, Q. Zhu, Z. Abbas, B. Xu, A mini-review on MXenes as versatile substrate for advanced sensors, *Chinese Chem. Lett.* 31 (2020) 922–930. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.12.005>.
- [30] J. Zhu, E. Ha, G. Zhao, Y. Zhou, D. Huang, G. Yue, L. Hu, N. Sun, Y. Wang, L.Y.S. Lee, C. Xu, K.Y. Wong, D. Astruc, P. Zhao, Recent advance in MXenes: A promising 2D material for catalysis, sensor and chemical adsorption, *Coord. Chem. Rev.* 352 (2017) 306–327. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.012>.
- [31] Y. Wang, W. Feng, Y. Chen, Chemistry of two-dimensional MXene nanosheets in theranostic nanomedicine, *Chinese Chem. Lett.* 31 (2020) 937–946. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.11.016>.
- [32] Y. Ibrahim, A. Mohamed, A.M. Abdelgawad, K. Eid, A.M. Abdullah, A. Elzatahry, The Recent Advances in the Mechanical Properties of Self-Standing Two-Dimensional MXene-Based Nanostructures: Deep Insights into the Supercapacitor, *Nanomaterials* 10 (2020) 1916. <https://doi.org/10.3390/nano10101916>.
- [33] A. Iqbal, J. Kwon, M.K. Kim, C.M. Koo, MXenes for electromagnetic interference shielding: Experimental and theoretical perspectives, *Mater. Today Adv.* 9 (2021) 100124. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100124>.
- [34] K. Rasool, R.P. Pandey, P.A. Rasheed, S. Buczek, Y. Gogotsi, K.A. Mahmoud, Water treatment and environmental remediation applications of two-dimensional metal carbides (MXenes), *Mater. Today* 30 (2019) 80–102. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.05.017>.
- [35] L. Verger, C. Xu, V. Natu, H.M. Cheng, W. Ren, M.W. Barsoum, Overview of the synthesis of MXenes and other ultrathin 2D transition metal carbides and nitrides, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 23 (2019) 149–163. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.02.001>.
- [36] M. Alhabeb, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene), *Chem. Mater.* 29 (2017) 7633–7644. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02847>.
- [37] J.J. Ramsden, What is nanotechnology?, *Nanotechnol. Perceptions* 1 (2005) 3–17. <https://doi.org/10.4024/n03ra05/01.01>.
- [38] X. Li, H. Zhu, Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications, *J. Mater.* 1 (2015) 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.03.003>.

- [39] C. Liu, O. Singh, P. Joensen, A.E. Curzon, R.F. Frindt, X-ray and electron microscopy studies of single-layer TaS<sub>2</sub> and NbS<sub>2</sub>, *Thin Solid Films* 113 (1984) 165–172. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90025-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90025-7).
- [40] P. Joensen, R.F. Frindt, S.R. Morrison, Single-layer MoS<sub>2</sub>, *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) 457–461. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90011-5).
- [41] R. Ganatra, Q. Zhang, Few-layer MoS<sub>2</sub>: A promising layered semiconductor, *ACS Nano* 8 (2014) 4074–4099. <https://doi.org/10.1021/nn405938z>.
- [42] C.L.C. Rodriguez, P.A.R. Muñoz, K.Z. Donato, L. Seixas, R.K. Donato, G.J.M. Fechine, Understanding the unorthodox stabilization of liquid phase exfoliated molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) in water medium, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 1457–1465. <https://doi.org/10.1039/c9cp06422b>.
- [43] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, Photoluminescence from chemically exfoliated MoS<sub>2</sub>, *Nano Lett.* 11 (2011) 5111–6. <https://doi.org/10.1021/nl201874w>.
- [44] S. Wi, H. Kim, M. Chen, H. Nam, L.J. Guo, E. Meyhofer, X. Liang, Enhancement of Photovoltaic Response in Multilayer MoS<sub>2</sub> Induced by Plasma Doping, *ACS Nano* 8 (2014) 5270–5281. <https://doi.org/10.1021/nn5013429>.
- [45] Q. Jia, X. Huang, G. Wang, J. Diao, P. Jiang, MoS<sub>2</sub> nanosheet superstructures based polymer composites for high-dielectric and electrical energy storage applications, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 10206–10214. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02968>.
- [46] L. Wang, Z. Wang, H.Y. Wang, G. Grinblat, Y.L. Huang, D. Wang, X.H. Ye, X. Bin Li, Q. Bao, A.S. Wee, S.A. Maier, Q.D. Chen, M.L. Zhong, C.W. Qiu, H.B. Sun, Slow cooling and efficient extraction of C-exciton hot carriers in MoS<sub>2</sub> monolayer, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms13906>.
- [47] Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, MoS<sub>2</sub> Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7296–7299. <https://doi.org/10.1021/ja201269b>.
- [48] Q. Huang, M. Liu, J. Chen, Q. Wan, J. Tian, L. Huang, R. Jiang, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei, Facile preparation of MoS<sub>2</sub> based polymer composites via mussel inspired chemistry and their high efficiency for removal of organic dyes, *Appl. Surf. Sci.* 419 (2017) 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.006>.
- [49] D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V.B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla, Conducting MoS<sub>2</sub> nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction, *Nano Lett.* 13 (2013) 6222–6227. <https://doi.org/10.1021/nl403661s>.

- [50] X. Yang, W. Fu, W. Liu, J. Hong, Y. Cai, C. Jin, M. Xu, H. Wang, D. Yang, H. Chen, Engineering crystalline structures of two-dimensional MoS<sub>2</sub> sheets for high-performance organic solar cells, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 7727–7733. <https://doi.org/10.1039/c4ta01336k>.
- [51] B.K. Miremedi, S.R. Morrison, Exfoliated MoS<sub>2</sub> for stabilization and activation of Pt oxidation catalysts, *J. Catal.* 131 (1991) 127–132. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90329-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90329-3).
- [52] K.G. Zhou, N.N. Mao, H.X. Wang, Y. Peng, H.L. Zhang, A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 10839–10842. <https://doi.org/10.1002/anie.201105364>.
- [53] E. Varrla, C. Backes, K.R. Paton, A. Harvey, Z. Gholamvand, J. McCauley, J.N. Coleman, Large-scale production of size-controlled MoS<sub>2</sub> nanosheets by shear exfoliation, *Chem. Mater.* 27 (2015) 1129–1139. <https://doi.org/10.1021/cm5044864>.
- [54] H. Ma, S. Ben, Z. Shen, X. Zhang, C. Wu, S. Liao, F. An, Investigating the exfoliation behavior of MoS<sub>2</sub> and graphite in water: A comparative study, *Appl. Surf. Sci.* 512 (2020) 145588. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145588>.
- [55] J. Shen, Y. He, J. Wu, C. Gao, K. Keyshar, X. Zhang, Y. Yang, M. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P.M. Ajayan, Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by Directly Probing and Matching Surface Tension Components, *Nano Lett.* 15 (2015) 5449–5454. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01842>.
- [56] L. Jinzhi, Y. Min, S. Zhigang, M. Shulin, Z. Xiaojing, X. Yushan, Experimental study on a designed jet cavitation device for producing two-dimensional nanosheets, *Sci. China Technol. Sci.* 55 (2012) 2815–2819. <https://doi.org/10.1007/s11431-012-4916-4>.
- [57] Y. Yao, Z. Lin, Z. Li, X. Song, K.S. Moon, C.P. Wong, Large-scale production of two-dimensional nanosheets, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13494–13499. <https://doi.org/10.1039/c2jm30587a>.
- [58] J.R. Brent, N. Savjani, P. O'Brien, Synthetic approaches to two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheets, *Prog. Mater. Sci.* 89 (2017) 411–478. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.06.002>.
- [59] N. Saha, A. Sarkar, A.B. Ghosh, A.K. Dutta, G.R. Bhadu, P. Paul, B. Adhikary, Highly active spherical amorphous MoS<sub>2</sub>: Facile synthesis and application in photocatalytic degradation of rose bengal dye and hydrogenation of nitroarenes, *RSC Adv.* 5 (2015) 88848–88856. <https://doi.org/10.1039/c5ra19442c>.



- [60] X. Li, H. Zhu, Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications, *J. Mater.* 1 (2015) 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.03.003>.
- [61] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Transition Metal Carbides, *ACS Nano* 6 (2012) 1322–1331. <https://doi.org/10.1021/nn204153h>.
- [62] M. Magnuson, M. Mattesini, Chemical bonding and electronic-structure in MAX phases as viewed by X-ray spectroscopy and density functional theory, *Thin Solid Films* 621 (2017) 108–130. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.005>.
- [63] S.M. George, B. Kandasubramanian, Advancements in MXene-Polymer composites for various biomedical applications, *Ceram. Int.* 46 (2020) 8522–8535. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.257>.
- [64] V.H. Nowotny, Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn, *Prog. Solid State Chem.* 5 (1971) 27–70. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(71\)90016-1](https://doi.org/10.1016/0079-6786(71)90016-1).
- [65] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1953–1956. <https://doi.org/doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x>.
- [66] M.W. Barsoum, *The Mn+1AX<sub>n</sub> Phases and their Properties*, 2010.
- [67] I. Persson, *Surface characterization of 2D transition metal carbides (MXenes)*, 2019. <https://doi.org/10.3384/diss.diva-156935>.
- [68] A. Hu, J. Yu, H. Zhao, H. Zhang, W. Li, One-step synthesis for cations intercalation of two-dimensional carbide crystal Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene, *Appl. Surf. Sci.* 505 (2020) 144538. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144538>.
- [69] L. Yu, Z. Fan, Y. Shao, Z. Tian, J. Sun, Z. Liu, Versatile N-Doped MXene Ink for Printed Electrochemical Energy Storage Application, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901839>.
- [70] X. Li, Z. Huang, C. Zhi, Environmental Stability of MXenes as Energy Storage Materials, *Front. Mater.* 6 (2019) 2–10. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00312>.
- [71] A.M. Jastrzębska, A. Szuplewska, T. Wojciechowski, M. Chudy, W. Ziemkowska, L. Chlubny, A. Rozmysłowska, A. Olszyna, In vitro studies on cytotoxicity of delaminated Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene, *J. Hazard. Mater.* 339 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.004>.
- [72] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>,

- Adv. Mater. 23 (2011) 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
- [73] O. Mashtalir, M. Naguib, V.N. Mochalin, Y. Dall’Agnese, M. Heon, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms2664>.
- [74] H. Yu, Y. Wang, Y. Jing, J. Ma, C.F. Du, Q. Yan, Surface Modified MXene-Based Nanocomposites for Electrochemical Energy Conversion and Storage, *Small* 15 (2019) 1–20. <https://doi.org/10.1002/sml.201901503>.
- [75] V.M. Hong Ng, H. Huang, K. Zhou, P.S. Lee, W. Que, J.Z. Xu, L.B. Kong, Recent progress in layered transition metal carbides and/or nitrides (MXenes) and their composites: synthesis and applications, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 3039–3068. <https://doi.org/10.1039/c6ta06772g>.
- [76] S. Kajiyama, L. Szabova, H. Iinuma, A. Sugahara, K. Gotoh, K. Sodeyama, Y. Tateyama, M. Okubo, A. Yamada, Enhanced Li-Ion Accessibility in MXene Titanium Carbide by Steric Chloride Termination, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601873>.
- [77] J. Halim, M.R. Lukatskaya, K.M. Cook, J. Lu, C.R. Smith, L.Å. Näslund, S.J. May, L. Hultman, Y. Gogotsi, P. Eklund, M.W. Barsoum, Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films, *Chem. Mater.* 26 (2014) 2374–2381. <https://doi.org/10.1021/cm500641a>.
- [78] M. Ghidui, M.R. Lukatskaya, M.Q. Zhao, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Conductive two-dimensional titanium carbide “clay” with high volumetric capacitance, *Nature* 516 (2015) 78–81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>.
- [79] A. Lipatov, M. Alhabeab, M.R. Lukatskaya, A. Boson, Y. Gogotsi, A. Sinitskii, Effect of Synthesis on Quality, Electronic Properties and Environmental Stability of Individual Monolayer Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene Flakes, *Adv. Electron. Mater.* 2 (2016). <https://doi.org/10.1002/aelm.201600255>.
- [80] C.B. Hatter, J. Shah, B. Anasori, Y. Gogotsi, Micromechanical response of two-dimensional transition metal carbonitride (MXene) reinforced epoxy composites, *Compos. Part B Eng.* 182 (2020) 107603. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107603>.
- [81] J. Yan, C.E. Ren, K. Maleski, C.B. Hatter, B. Anasori, P. Urbankowski, A. Sarycheva, Y. Gogotsi, Flexible MXene/Graphene Films for Ultrafast Supercapacitors with Outstanding Volumetric Capacitance, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.201701264>.

- [82] W. Yang, J. Yang, J.J. Byun, F.P. Moissinac, J. Xu, S.J. Haigh, M. Domingos, M.A. Bissett, R.A.W. Dryfe, S. Barg, 3D Printing of Freestanding MXene Architectures for Current-Collector-Free Supercapacitors, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201902725>.
- [83] Z. Fu, N. Wang, D. Legut, C. Si, Q. Zhang, S. Du, T.C. Germann, J.S. Francisco, R. Zhang, Rational Design of Flexible Two-Dimensional MXenes with Multiple Functionalities, *Chem. Rev.* 119 (2019) 11980–12031. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00348>.
- [84] A. Lipatov, H. Lu, M. Alhabeb, B. Anasori, A. Gruverman, Y. Gogotsi, A. Sinitskii, Elastic properties of 2D Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene monolayers and bilayers, *Sci. Adv.* 4 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat0491>.
- [85] Q. Gao, M. Feng, E. Li, C. Liu, C. Shen, X. Liu, Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/ Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.* 305 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1002/mame.202000343>.
- [86] Y. Fang, Z. Liu, J. Han, Z. Jin, Y. Han, F. Wang, Y. Niu, Y. Wu, Y. Xu, High-Performance Electrocatalytic Conversion of N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub> Using Oxygen-Vacancy-Rich TiO<sub>2</sub> In Situ Grown on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803406>.
- [87] Y. Zhang, B. Guo, L. Hu, Q. Xu, Y. Li, D. Liu, M. Xu, Synthesis of SnS nanoparticle-modified MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>) composites for enhanced sodium storage, *J. Alloys Compd.* 732 (2018) 448–453. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.223>.
- [88] S. Xu, G. Wei, J. Li, Y. Ji, N. Klyui, V. Izotov, W. Han, Binder-free Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene electrode film for supercapacitor produced by electrophoretic deposition method, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.144>.
- [89] M. de la Luz-Asunción, E.E. Pérez-Ramírez, A.L. Martínez-Hernández, P.E. García-Casillas, J.G. Luna-Bárcenas, C. Velasco-Santos, Adsorption and kinetic study of Reactive Red 2 dye onto graphene oxides and graphene quantum dots, *Diam. Relat. Mater.* 109 (2020) 108002. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108002>.
- [90] W.T. Cao, C. Ma, D.S. Mao, J. Zhang, M.G. Ma, F. Chen, MXene-Reinforced Cellulose Nanofibril Inks for 3D-Printed Smart Fibres and Textiles, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1002/adfm.201905898>.
- [91] H. Rastin, B. Zhang, A. Mazinani, K. Hassan, J. Bi, T.T. Tung, D. Losic, 3D bioprinting of cell-laden electroconductive MXene nanocomposite bioinks, *Nanoscale* 12 (2020) 16069–16080. <https://doi.org/10.1039/d0nr02581j>.

- [92] S. Nam, S. Umrao, S. Oh, I. Oh, 2D Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (MXene)-reinforced polyvinyl alcohol (PVA) nanofibers with enhanced mechanical and electrical properties, *32* (2017) 296–300. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0183705>.
- [93] J. Huang, M. Zhao, Y. Hao, D. Li, J. Feng, F. Huang, Q. Wei, Flexible, Stretchable, and Multifunctional Electrospun Polyurethane Mats with 0D-1D-2D Ternary Nanocomposite-Based Conductive Networks, *Adv. Electron. Mater.* **7** (2021) 1–12. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000840>.
- [94] C. Jiang, C. Wu, X. Li, Y. Yao, L. Lan, F. Zhao, Z. Ye, Y. Ying, J. Ping, All-electrospun flexible triboelectric nanogenerator based on metallic MXene nanosheets, Elsevier Ltd, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.052>.
- [95] H. Zhang, L. Wang, Q. Chen, P. Li, A. Zhou, X. Cao, Q. Hu, Preparation, mechanical and anti-friction performance of MXene/polymer composites, *Mater. Des.* **92** (2016) 682–689. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.084>.
- [96] K.P. Akshay Kumar, K. Ghosh, O. Alduhaish, M. Pumera, Dip-coating of MXene and transition metal dichalcogenides on 3D-printed nanocarbon electrodes for the hydrogen evolution reaction, *Electrochem. Commun.* **122** (2021) 106890. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106890>.
- [97] E. Redondo, M. Pumera, MXene-functionalised 3D-printed electrodes for electrochemical capacitors, *Electrochem. Commun.* **124** (2021) 106920. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.106920>.
- [98] J. Mei, G.A. Ayoko, C. Hu, J.M. Bell, Z. Sun, Two-dimensional fluorine-free mesoporous Mo<sub>2</sub>C MXene via UV-induced selective etching of Mo<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>C for energy storage, *Sustain. Mater. Technol.* **25** (2020) e00156. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00156>.
- [99] C.J. Zhang, M.P. Kremer, A. Seral-Ascaso, S.H. Park, N. McEvoy, B. Anasori, Y. Gogotsi, V. Nicolosi, Stamping of Flexible, Coplanar Micro-Supercapacitors Using MXene Inks, *Adv. Funct. Mater.* **28** (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705506>.
- [100] X. Jiang, W. Li, T. Hai, R. Yue, Z. Chen, C. Lao, Y. Ge, G. Xie, Q. Wen, H. Zhang, Inkjet-printed MXene micro-scale devices for integrated broadband ultrafast photonics, *Npj 2D Mater. Appl.* **3** (2019). <https://doi.org/10.1038/s41699-019-0117-3>.
- [101] C. (John) Zhang, L. McKeon, M.P. Kremer, S.H. Park, O. Ronan, A. Seral- Ascaso, S. Barwich, C. Coileáin, N. McEvoy, H.C. Nerl, B. Anasori, J.N. Coleman, Y. Gogotsi, V. Nicolosi, Additive-free MXene inks and direct printing of micro-supercapacitors,

- Nat. Commun. 10 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09398-1>.
- [102] J. Zhao, Y. Zhang, Y. Huang, X. Zhao, Y. Shi, J. Qu, C. Yang, J. Xie, J. Wang, L. Li, Q. Yan, S. Hou, C. Lu, X. Xu, Y. Yao, Duplex printing of all-in-one integrated electronic devices for temperature monitoring, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 972–978. <https://doi.org/10.1039/c8ta09783f>.
- [103] L. Yu, W. Li, C. Wei, Q. Yang, Y. Shao, J. Sun, 3D Printing of NiCoP/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene Architectures for Energy Storage Devices with High Areal and Volumetric Energy Density, *Nano-Micro Lett.* 12 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00483-5>.
- [104] G.K. Nasrallah, M. Al-Asmakh, K. Rasool, K.A. Mahmoud, Ecotoxicological assessment of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (MXene) using a zebrafish embryo model, *Environ. Sci. Nano* 5 (2018) 1002–1011. <https://doi.org/10.1039/c7en01239j>.
- [105] F. Meng, M. Seredych, C. Chen, V. Gura, S. Mikhalovsky, S. Sandeman, G. Ingavle, T. Ozulumba, L. Miao, B. Anasori, Y. Gogotsi, MXene Sorbents for Removal of Urea from Dialysate: A Step toward the Wearable Artificial Kidney, *ACS Nano* (2018). <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b06494>.
- [106] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-68411-4>.
- [107] M. Bohlén, K. Bolton, Conformational studies of poly(vinylidene fluoride), poly(trifluoroethylene) and poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) using density functional theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 12929. <https://doi.org/10.1039/c4cp01012d>.
- [108] D. Wang, Y. Lin, D. Hu, P. Jiang, X. Huang, Multifunctional 3D-MXene/PDMS nanocomposites for electrical, thermal and triboelectric applications, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 130 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105754>.
- [109] L.T. Chen, C.W. Frank, The influence of head-to-head defects on the crystallization of PVF<sub>2</sub>, *Ferroelectrics* 57 (1984) 51–62. <https://doi.org/10.1080/00150198408012751>.
- [110] D. Esterly, *Manufacturing of Poly (vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties*, (2002) 1–66. <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-08212002-093930/>.
- [111] K.C. Satyanarayana, M. Bohlén, A. Lund, R.W. Rychwalski, K. Bolton, Analysis of the torsion angle distribution of poly(vinylidene fluoride) in the melt, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 1109–1114. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.01.014>.

- [112] A. Salimi, A.A. Yousefi, *Analysis Method, Polym. Test.* 22 (2003) 699–704. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00003-5).
- [113] B.K. Kandola, *Nanocomposites*, in: *Fire Retard. Mater.*, Elsevier, 2001: pp. 204–219. <https://doi.org/10.1533/9781855737464.204>.
- [114] F. Navarro-Pardo, A.L. Martínez-Hernández, V.M. Castaño, J.L. Rivera-Armenta, F.J. Medellín-Rodríguez, G. Martínez-Barrera, C. Velasco-Santos, Influence of 1D and 2D carbon fillers and their functionalisation on crystallisation and thermomechanical properties of injection moulded nylon 6,6 nanocomposites, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 12–14. <https://doi.org/10.1155/2014/670261>.
- [115] J. Zhu, E. Ha, G. Zhao, Y. Zhou, D. Huang, G. Yue, L. Hu, N. Sun, Y. Wang, L.Y.S. Lee, C. Xu, K.Y. Wong, D. Astruc, P. Zhao, Recent advance in MXenes: A promising 2D material for catalysis, sensor and chemical adsorption, *Coord. Chem. Rev.* 352 (2017) 306–327. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.012>.
- [116] E. De Obaldia, A. Miranda, A. Boya, Síntesis y caracterización de membranas piezoeléctricas en base al polímero polifluoruro de vinilideno, utilizando la técnica de electrospinning, *I+D Tecnológico* 17 (2021). <https://doi.org/10.33412/idt.v17.1.2989>.
- [117] Y. Cao, Q. Deng, Z. Liu, D. Shen, T. Wang, Q. Huang, S. Du, N. Jiang, C. Te Lin, J. Yu, Enhanced thermal properties of poly(vinylidene fluoride) composites with ultrathin nanosheets of MXene, *RSC Adv.* 7 (2017) 20494–20501. <https://doi.org/10.1039/C7RA00184C>.
- [118] H. Kim, J. Johnson, L.A. Chavez, C.A. Garcia Rosales, T.-L.B. Tseng, Y. Lin, Enhanced dielectric properties of three phase dielectric MWCNTs/BaTiO<sub>3</sub>/PVDF nanocomposites for energy storage using fused deposition modeling 3D printing, *Ceram. Int.* 44 (2018) 9037–9044. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.107>.
- [119] F.N. Mullaveetil, R. Dauksevicius, Y. Wakjira, Strength and elastic properties of 3D printed PVDF-based parts for lightweight biomedical applications, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 120 (2021) 104603. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104603>.
- [120] K. Li, M. Liang, H. Wang, X. Wang, Y. Huang, J. Coelho, S. Pinilla, Y. Zhang, F. Qi, V. Nicolosi, Y. Xu, 3D MXene Architectures for Efficient Energy Storage and Conversion, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1–22. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000842>.
- [121] W. Li, H. Li, Y.M. Zhang, Preparation and investigation of PVDF/PMMA/TiO<sub>2</sub> composite film, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2977–2984. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3395-x>.

- [122] Z. Huang, S. Wang, S. Kota, Q. Pan, M.W. Barsoum, C.Y. Li, Structure and crystallization behavior of poly(ethylene oxide)/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 102 (2016) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.011>.
- [123] N. Momenzadeh, H. Miyanaji, D.A. Porter, T.A. Berfield, Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a feedstock for material extrusion additive manufacturing, *Rapid Prototyp. J.* 26 (2020) 156–163. <https://doi.org/10.1108/RPJ-08-2018-0203>.
- [124] J.C. Ruiz-Morales, A. Tarancón, J. Canales-Vázquez, J. Méndez-Ramos, L. Hernández-Afonso, P. Acosta-Mora, J.R. Marín Rueda, R. Fernández-González, Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 846–859. <https://doi.org/10.1039/C6EE03526D>.
- [125] P. Fay, Introduction to microwaves and RF, *RF Microw. Appl. Syst.* (2007) 1–12.
- [126] M.K. Aswathi, A. V Rane, A.R. Ajitha, S. Thomas, M. Jaroszewski, EMI Shielding Fundamentals, in: *Adv. Mater. Electromagn. Shield.*, Wiley, 2018: pp. 1–9. <https://doi.org/10.1002/9781119128625.ch1>.
- [127] R. Wilson, G. George, K. Joseph, An introduction to materials for potential EMI shielding applications: Status and future, in: *Mater. Potential EMI Shield. Appl.*, Elsevier, 2020: pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817590-3.00001-4>.
- [128] H. Zhao, J. Lv, H. Xu, X. Zhao, X. Jia, L. Tan, In-situ synthesis of MXene/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite with enhanced catalytic activity on thermal decomposition of ammonium perchlorate, *J. Solid State Chem.* 279 (2019) 120947. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120947>.
- [129] J. Orangi, F. Hamade, V.A. Davis, M. Beidaghi, 3D Printing of Additive-Free 2D Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (MXene) Ink for Fabrication of Micro-Supercapacitors with Ultra-High Energy Densities, *ACS Nano* 14 (2020) 640–650. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07325>.
- [130] Z. Ling, C.E. Ren, M.-Q. Zhao, J. Yang, J.M. Giammarco, J. Qiu, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111 (2014) 16676–16681. <https://doi.org/10.1073/pnas.1414215111>.
- [131] Z. Chen, T.F. Jaramillo, The Use of UV-visible Spectroscopy to Measure the Band Gap of a Semiconductor, *Dep. Chem. Eng. Stanford Univ.* (2017) 1–18.
- [132] K.A.R. Medeiros, E.Q. Rangel, A.R. Sant’Anna, D.R. Louzada, C.R.H. Barbosa, J.R.M. D’Almeida, Evaluation of the electromechanical behavior of polyvinylidene

fluoride used as a component of risers in the offshore oil industry, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. d'IFP Energies Nouv.* 73 (2018) 48. <https://doi.org/10.2516/ogst/2018058>.

- [133] J.Y. Lim, S. Kim, Y. Seo, Enhancement of  $\beta$ -phase in PVDF by electrospinning, in: *AIP Conf. Proc.*, 2015: p. 070006. <https://doi.org/10.1063/1.4918441>.
- [134] R. Gregorio, Jr., M. Cestari, Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 32 (1994) 859–870. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320509>.
- [135] H. Zhou, Y. Wang, F. Wang, H. Deng, Y. Song, C. Li, Z. Ling, Water permeability in MXene membranes: Process matters, *Chinese Chem. Lett.* 31 (2020) 1665–1669. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.10.037>.
- [136] X. Guo, Z. Wang, W. Zhu, H. Yang, The novel and facile preparation of multilayer MoS<sub>2</sub> crystals by a chelation-assisted sol-gel method and their electrochemical performance, *RSC Adv.* 7 (2017) 9009–9014. <https://doi.org/10.1039/c6ra25558b>.
- [137] W.D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Editorial Reverté, 1995.
- [138] M. Saadati, O. Akhavan, H. Fazli, Single-Layer MoS<sub>2</sub>-MoO<sub>3-x</sub> Heterojunction Nanosheets with Simultaneous Photoluminescence and Co-Photocatalytic Features, *Catalysts* 11 (2021) 1445. <https://doi.org/10.3390/catal11121445>.
- [139] J. Kim, M. Jang, G. Jeong, S. Yu, J. Park, Y. Lee, S. Cho, J. Yeom, Y. Lee, A. Choe, Y.-R. Kim, Y. Yoon, S.S. Lee, K.-S. An, H. Ko, MXene-enhanced  $\beta$ -phase crystallization in ferroelectric porous composites for highly-sensitive dynamic force sensors, *Nano Energy* 89 (2021) 106409. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106409>.
- [140] C. Du, B.-K. Zhu, Y.-Y. Xu, Effects of stretching on crystalline phase structure and morphology of hard elastic PVDF fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 2254–2259. <https://doi.org/10.1002/app.25635>.
- [141] J.C. Wang, P. Chen, L. Chen, K. Wang, H. Deng, F. Chen, Q. Zhang, Q. Fu, Preparation and properties of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites blended with graphene oxide coated silica hybrids, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 299–307. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.33>.
- [142] J.F. Mano, V. Sencadas, A.M. Costa, S. Lanceros-Méndez, Dynamic mechanical analysis and creep behaviour of  $\beta$ -PVDF films, *Mater. Sci. Eng. A* 370 (2004) 336–340. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2002.12.002>.



- [143] E. Ghafari, X. Jiang, N. Lu, Surface morphology and beta-phase formation of single polyvinylidene fluoride (PVDF) composite nanofibers, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 1 (2018) 332–340. <https://doi.org/10.1007/s42114-017-0016-z>.
- [144] Z. Zhang, Q. Wu, K. Song, T. Lei, Y. Wu, Poly(vinylidene fluoride)/cellulose nanocrystals composites: rheological, hydrophilicity, thermal and mechanical properties, *Cellulose* 22 (2015) 2431–2441. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0634-y>.
- [145] H.Q. Wang, J.W. Wang, X.Z. Wang, X.H. Gao, G.C. Zhuang, J.B. Yang, H. Ren, Dielectric properties and energy storage performance of PVDF-based composites with MoS<sub>2</sub>@MXene nanofiller, *Chem. Eng. J.* 437 (2022) 135431. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135431>.
- [146] A. Iqbal, N.M. Hamdan, Investigation and Optimization of Mxene Functionalized Mesoporous Titania Films as Efficient Photoelectrodes, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 6292. <https://doi.org/10.3390/ma14216292>.
- [147] S.A. Melchior, K. Raju, I.S. Ike, R.M. Erasmus, G. Kabongo, I. Sigalas, S.E. Iyuke, K.I. Ozoemena, High-Voltage Symmetric Supercapacitor Based on 2D Titanium Carbide (MXene, Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>)/Carbon Nanosphere Composites in a Neutral Aqueous Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A501–A511. <https://doi.org/10.1149/2.0401803jes>.
- [148] P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 683–706. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.
- [149] Y.C. Li, S.C. Tjong, R.K.Y. Li, Electrical conductivity and dielectric response of poly(vinylidene fluoride)–graphite nanoplatelet composites, *Synth. Met.* 160 (2010) 1912–1919. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.07.009>.
- [150] S. Ahmad, S. Mukherjee, A Comparative Study of Electronic Properties of Bulk MoS<sub>2</sub> and Its Monolayer Using DFT Technique: Application of Mechanical Strain on MoS<sub>2</sub> Monolayer, *Graphene* 03 (2014) 52–59. <https://doi.org/10.4236/graphene.2014.34008>.
- [151] L.F. Mattheiss, Energy bands for 2H-NbSe<sub>2</sub> and 2H-MoS<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.* 30 (1973) 784–787. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.30.784>.
- [152] I.A. Rahman, A. Purqon, First Principles Study of Molybdenum Disulfide Electronic Structure, *J. Phys. Conf. Ser.* 877 (2017) 012026. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/877/1/012026>.

- [153] K. Kobayashi, J. Yamauchi, Electronic structure and scanning-tunneling-microscopy image of molybdenum dichalcogenide surfaces, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 17085–17095. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.17085>.
- [154] T. Böker, R. Severin, A. Müller, C. Janowitz, R. Manzke, D. Voß, P. Krüger, A. Mazur, J. Pollmann, Band structure of (formula presented) (formula presented) and (formula presented) Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 64 (2001) 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235305>.
- [155] J. Jiménez Rodríguez, O.F. Olea-Mejía, A.L. Martínez-Hernández, V.S. Carlos, Optimization of the optical response of 2D MoS<sub>2</sub> materials obtained through liquid-phase exfoliation using a comprehensive multi-objective approach, *FlatChem* 45 (2024) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2024.100654>.
- [156] C. Lee, H. Yan, L.E. Brus, T.F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS<sub>2</sub>, *ACS Nano* 4 (2010) 2695–2700. <https://doi.org/10.1021/nn1003937>.
- [157] Q. Zhao, L. Yang, Y. Ma, H. Huang, H. He, H. Ji, Z. Wang, J. Qiu, Highly sensitive, reliable and flexible pressure sensor based on piezoelectric PVDF hybrid film using MXene nanosheet reinforcement, *J. Alloys Compd.* 886 (2021) 161069. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161069>.
- [158] L. Wu, W. Yuan, N. Hu, Z. Wang, C. Chen, J. Qiu, J. Ying, Y. Li, Improved piezoelectricity of PVDF-HFP/carbon black composite films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/13/135302>.
- [159] M. Kim, J. Fan, Piezoelectric Properties of Three Types of PVDF and ZnO Nanofibrous Composites, *Adv. Fiber Mater.* 3 (2021) 160–171. <https://doi.org/10.1007/s42765-021-00068-w>.
- [160] F. Wang, M. Tanaka, S. Chonan, A PVDF piezopolymer sensor for unconstrained cardiorespiratory monitoring during sleep, *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* 16 (2002) 181–188. <https://doi.org/10.3233/jae-2002-236>.

# X. APÉNDICE

## PRODUCTOS ACADÉMICOS

### ARTÍCULOS Y BORRADORES

**Artículo Publicado - Optimization of the Optical Response of 2d  $MoS_2$  Materials Obtained Through Liquid-Phase Exfoliation Using a Comprehensive Multi-Objective Approach.** - <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4577529>

Este estudio se centra en la optimización de la síntesis de  $MoS_2$  exfoliado en fase líquida con ultrasonido, analizando variables como la potencia y el tiempo de sonicación, y la masa de  $MoS_2$ . Los resultados mostraron que el modelo combinado de redes neuronales artificiales y algoritmo genético es una herramienta útil para predecir las propiedades ópticas de  $MoS_2$  exfoliado, y que la exfoliación ultrasónica reduce el tamaño de las partículas de  $MoS_2$ , manteniendo la fase cristalina 2H- $MoS_2$  bajo diferentes condiciones de procesamiento.

**Artículo en borrador - Study of  $\beta$  Phase Induction Mechanism and Crystallinity in Extrusion-Obtained PVDF Composites Reinforced with  $MoS_2$  and MXenes Nano-sheets**

Se desarrollaron nanocompositos de PVDF reforzados con  $MoS_2$  y MXenos mediante extrusión para evaluar su influencia en la cristalinidad y la inducción de la fase  $\beta$ . Los resultados muestran que los refuerzos favorecen la cristalinidad y la estabilidad térmica, además de mejorar la resistencia mecánica, reduciendo el tamaño de los cristales y aumentando los sitios de nucleación, lo cual incrementa la proporción de la fase  $\beta$  en el PVDF, ampliando así sus aplicaciones potenciales. En este artículo se incluyen los resultados obtenidos de los nanocompositos de PVDF reforzados con  $MoS_2$  y MXenos, los cuales no llegaron a ser procesados mediante impresión 3D.

**MiniReview en borrador - A mini-review of 3D printed architectures of MXenes-based composites and inks.**

En este trabajo, que forma parte de una mini-revisión de literatura, se abordó el tema de los MXenos como una familia emergente de materiales bidimensionales, destacando sus excepcionales propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, junto con su estructura y química superficial ajustable. La revisión documental se enfocó en su potencial para reforzar compuestos y como componentes en tintas procesables, con aplicaciones relevantes en energía, mecánica, medioambiente y biomedicina, subrayando la importancia

de futuras investigaciones para descubrir nuevas propiedades que amplíen sus aplicaciones.

## **PONENCIAS ORALES**

### **Ponencia oral - VII Seminario Regional de Materiales Avanzados**

Hidalgo, octubre 2023

*“Influencia de la fase  $\beta$  en las propiedades viscoelásticas y piezoeléctricas en nanocompositos de PVDF y  $MoS_2$  (2D) desarrollados por impresión 3D”*

Este trabajo demuestra que la inclusión de  $MoS_2$  en compuestos de PVDF, facilitada por un plastificante y métodos de extrusión e impresión 3D, mejora propiedades termomecánicas y piezoeléctricas, incrementando la cristalinidad y la fase  $\beta$  del material. La metodología utilizada es amigable con el medio ambiente y permite una producción a escala amplia, destacando su potencial para aplicaciones sostenibles en nanotecnología.

### **Ponencia oral - Materials Research Congress,**

Cancún, Quintana Roo, agosto 2023

*“Improved Properties and Processability of Plasticized PVDF-Based Nanocomposites Reinforced with MXenes ( $Ti_3C_2Tx$ )”*

La síntesis simplificada de MXenes permite la producción escalable de materiales de alta calidad, ofreciendo una alternativa para aplicaciones de nanomateriales. En los compuestos de PVDF, los MXenes y plastificantes mejoran el procesamiento y promueven la cristalización, logrando propiedades mecánicas estables a pesar de la variación en concentraciones de refuerzo.

## **PÓSTER**

### **Póster - VIII Seminario Regional de Materiales Avanzados**

Hidalgo, octubre 2024

*“Mejora de Propiedades Estructurales y Mecánicas en Compositos de PVDF Reforzado con MXenes”*

Este estudio investiga nanocompuestos de PVDF reforzados con MXenes, optimizando cristalinidad y fase  $\beta$  para mejorar propiedades mecánicas. La adición de MXenes aumenta significativamente la resistencia mecánica y la resistencia a la fatiga, abriendo posibilidades para aplicaciones en electrónica, sensores y almacenamiento de energía.

### **Póster - 1er Congreso Nacional de Nanotecnología y Energías Renovables**

San Luis Potosí, octubre 2023

*“Medición de las propiedades de absorción electromagnética de nanocompuestos basados en fluoruro de polivinilideno a frecuencias de microondas mediante una guía de ondas rectangular WR-90”*

Este trabajo evaluó las propiedades de absorción electromagnética de nanocompuestos de PVDF plastificado y reforzado con MoS<sub>2</sub> y MXenes, considerando su aplicabilidad en el blindaje contra interferencia electromagnética. Las mediciones mostraron que el coeficiente de absorción de estos materiales oscila entre 35 y 65% en el rango de frecuencias de microondas (5 a 13 GHz).

#### **Póster - VI Seminario Regional de Materiales Avanzados**

Hidalgo, octubre 2022

*“Estudio del Ajuste de la Energía de Banda Prohibida del MoS<sub>2</sub> Exfoliado en Fase Líquida con Ultrasonido”*

Este trabajo investiga cómo los parámetros de sonicación (tiempo, potencia y masa) afectan la energía de banda prohibida del MoS<sub>2</sub> exfoliado en fase líquida, usando isopropanol como solvente. Se demuestra que la energía de banda prohibida puede ajustarse en un rango de 1 a 1.7 eV, lo cual permite optimizar el proceso de exfoliación y favorece aplicaciones en recolección y almacenamiento de energía.