

Portada Externa de Tesis

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOESTRUCTURAS DE SULFURO DE MOLIBDENO MEDIANTE UNA
TÉCNICA HIDROTHERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS

Autor: Areli Angeles Nolasco



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE SULFURO DE MOLIBDENO MEDIANTE UNA TÉCNICA HIDROTHERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el
título de

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE SULFURO DE
MOLIBDENO MEDIANTE UNA TÉCNICA HIDROTHERMAL ASISTIDA POR
MICROONDAS

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el título de:

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

Areli Angeles Nolasco

Dirigido por:

Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz

Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz
Presidente

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Secretario

Firma

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
Vocal

Firma

Dra. Carmen Peza Ledesma
Suplente

Firma

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
14 de Noviembre 2016

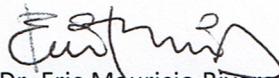
Centro Universitario, 25 de noviembre del 2016

Dra. Janet Ledesma García
Coordinadora de la Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología
Presente.

Por este conducto, me permito comunicar a Usted, que una vez revisada la tesis individual titulada **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE SULFURO DE MOLIBDENO MEDIANTE UNA TÉCNICA HIDROTERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS”**, de la C. Areli Angeles Nolasco, pasante de la licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología, y de acuerdo al artículo 20 del inciso h) del reglamento de Titulación vigente.

Emito mi Voto Aprobatorio

Atentamente,



Dr. Eric Mauricio Rivera
Investigador Titular B

Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM

Centro Universitario, 25 de noviembre del 2016

Dra. Janet Ledesma García
Coordinadora de la Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología
Presente.

Por este conducto, me permito comunicar a Usted, que una vez revisada la tesis individual titulada **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE SULFURO DE MOLIBDENO MEDIANTE UNA TÉCNICA HIDROTERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS”**, de la C. Areli Angeles Nolasco, pasante de la licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología, y de acuerdo al artículo 20 del inciso h) del reglamento de Titulación vigente.

Emito mi Voto Aprobatorio

Atentamente,



Dr. Rufino Nava Mendoza
Profesor-Investigador
Universidad Autónoma de Querétaro

Dra. Janet Ledesma García

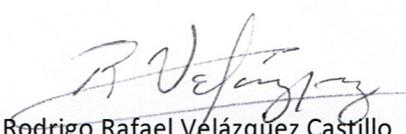
Coordinadora de la Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología

Presente.

Por este conducto, me permito comunicar a Usted, que una vez revisada la tesis individual titulada **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE SULFURO DE MOLIBDENO MEDIANTE UNA TÉCNICA HIDROTERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS"**, de la C. Areli Angeles Nolasco, pasante de la licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología, y de acuerdo al artículo 20 del inciso h) del reglamento de Titulación vigente.

Emito mi Voto Aprobatorio

Atentamente,


Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
Profesor-Investigador
Universidad Autónoma de Querétaro

Centro Universitario, 25 de noviembre del 2016

Dra. Janet Ledesma García
Coordinadora de la Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología
Presente.

Por este conducto, me permito comunicar a Usted, que una vez revisada la tesis individual titulada **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE SULFURO DE MOLIBDENO MEDIANTE UNA TÉCNICA HIDROTERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS”**, de la C. Areli Angeles Nolasco, pasante de la licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología, y de acuerdo al artículo 20 del inciso h) del reglamento de Titulación vigente.

Emito mi Voto Aprobatorio



Atentamente,

Dra. Carmen Leticia Peza Ledezma
Técnico del Laboratorio de Microscopia
Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM

RESUMEN

Existen diferentes sulfuros de molibdeno que han sido ampliamente utilizados en numerosas áreas, tales como catalizadores en reacciones de hidrodesulfuración durante procesos de refinación de petróleo, en celdas fotovoltaicas, como fotocatalizadores, en nanotribología, baterías de litio y lubricación en seco debido a sus propiedades características electrónicas, ópticas y catalíticas. Por otro lado la estructura laminar del grafeno, junto con sus excelentes características térmicas, mecánicas y electrónicas, lo convierten en un sustrato atractivo para el depósito de nanopartículas inorgánicas que permiten producir compuestos altamente dispersos.

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de sulfuro de molibdeno soportadas sobre grafeno mediante una técnica hidrotermal asistida por microondas, utilizando trióxido de molibdeno y tiocianato de potasio como precursores del sulfuro de molibdeno y óxido de grafito como precursor para el grafeno.

En la síntesis realizada se hizo uso de la fuerte interacción entre el grafeno y la irradiación con microondas para lograr la rápida descomposición térmica del precursor del molibdeno y preparar con éxito el compuesto de sulfuro de molibdeno soportado sobre el grafeno.

Las nanoestructuras obtenidas fueron caracterizadas morfológicamente por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), en donde se observa que las nanopartículas presentan una morfología tipo flor y una distribución uniforme en la superficie del grafeno. Además, se caracterizaron mediante Difracción de rayos – X (DRX), Espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y espectroscopías Raman e Infrarroja (FTIR).

Palabras clave: Sulfuro de molibdeno, grafeno, nanomateriales compuestos, técnica hidrotermal, microondas.

SUMMARY

There are different Molybdenum sulfides that has been widely used in many areas such as catalysts in hydrodesulphurization reactions, photovoltaic cells, photocatalysts, nanotribology, lithium batteries and dry lubrication due to their electronic, optical and catalytic properties. On the other hand, graphene sheet structure, along with its excellent thermal, mechanical and electronic properties, make it an attractive substrate for deposition of inorganic nanoparticles to produce highly dispersed composites.

In this work molybdenum sulfide nanoparticles supported on graphene by hydrothermal microwave- assisted technique were synthesized using molybdenum trioxide and potassium thiocyanate as precursors.

In the present synthesis the strong interaction between graphene and microwave irradiation has been successfully used to achieve fast thermal decomposition of molybdenum-containing precursor, and successfully prepare the molybdenum sulfide supported on graphene composite.

The obtained nanostructures were morphologically characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), where it is observed that the nanoparticles have a flower-like morphology and a uniform distribution of graphene. Besides, X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Raman and Infrared Spectroscopy (FTIR) analyses were performed.

Key words: Molybdenum sulfide, graphene, nanocomposites, hydrothermal synthesis, microwave-assisted.

DEDICATORIAS

A mis padres Lucy Nolasco y Juan Angeles, por su amor, trabajo y sacrificios en todo este tiempo, gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de tesis el Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz, por la orientación y ayuda que me brindó para la realización de esta tesis.

A la Dra. Carmen Peza Ledesma, por todos sus consejos y enseñanzas, pero sobre todo por su apoyo y amistad que me permitieron entender mejor algunas cosas.

Al Dr. Rufino Nava Mendoza, por compartir sus conocimientos y apoyo, y por el material y equipo que me prestó para elaboración de mi trabajo.

Al Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo, por su apoyo y por ser un gran profesor.

A la Dra. Claramaría Rodríguez González por proporcionarme el óxido de grafito para la realización de este proyecto.

Al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo del CINVESTAV-Querétaro, por su apoyo en la determinación de los espectros Raman.

Al MDM. Mario Hernández Sánchez, por todas sus enseñanzas, por ser un amigo incondicional y sobre todo por ser el mejor maestro que he tenido.

Al MC. Mario Alberto López Mendoza, por todos sus comentarios y aportaciones a mi trabajo, por su amistad y por hacer de mi estancia en CFATA una experiencia inigualable.

A todos mis profesores, por compartir sus conocimientos y experiencias.

A mis padres, quienes me han cuidado y apoyado en todo lo que hago, porque no hay palabras para agradecer todo lo que han hecho por mí, con todo mi amor, este trabajo es para ustedes.

A toda mi familia, a mi segunda madre Rosa, a mi abuelo Leodegario y a mis padrinos José y Juana, por cariño, sus buenos deseos y por todo el apoyo brindado.

A mi mejor amigo de carrera, F. Javier, por estar conmigo en los mejores y peores días, y hacer que cada uno de ellos valiera la pena.

A Rebe, por aguantar mi carácter, por demostrar su amistad a pesar de las diferencias, gracias por todo tu apoyo.

A Brendy, por ser una excelente compañera y amiga.

A Jorge A., por ser un gran amigo y por hacerme sentir más segura durante la carrera.

A D. Paola y a Mariana, por ser mis mejores amigas y roomies, por escucharme y aconsejarme cuando lo necesité.

A Viry, porque a pesar de la distancia y el tiempo me enseñó que “las amistades eternas no tienen fin”.

Y finalmente, a la niña que cambió mi vida por completo, Pamela, porque a pesar de ser tan pequeña me ha enseñado grandes cosas, por alegrarme los días con sus interminables preguntas, porque sus ansias de crecer y aprender de todo me motivan a hacer nuevas y mejores cosas. Por ser la mejor hermana que pude haber tenido, espero ser un buen ejemplo a seguir.

CONTENIDO

RESUMEN.....	I
DEDICATORIAS	III
AGRADECIMIENTOS.....	IV
CONTENIDO	VI
TABLA FIGURAS.....	VIII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. REVISIÓN DE LA LITERATURA	3
2.1 USO DE LA NANOTECNOLOGÍA EN MATERIALES	3
2.2 SULFUROS DE MOLIBDENO	6
2.3 SÍNTESIS GENERAL DE SULFUROS DE METALES DE TRANSICIÓN	7
2.3.1 <i>Fabricación sintética de sulfuro de molibdeno con compuestos orgánicos.</i> 10	
2.3.2 <i>Síntesis de Sulfuros de Molibdeno mediante Surfactantes</i>	11
2.4 MoS ₂	13
2.4.1 <i>Estructura 1H -MoS₂</i>	14
2.4.2 <i>1T-MoS₂</i>	16
2.4.3 <i>2H-MoS₂</i>	16
2.4.4 <i>3R-MoS₂</i>	17
2.5 MoS ₃	18
2.6 Mo ₂ S ₃	19
2.7 MoS ₄ , MoS ₅ , MoS ₆	21
2.8 EL GRAFENO Y SUS PROPIEDADES.....	22
2.9 USO DE SURFACTANTES PARA LA FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	25
2.10 MÉTODO DE SÍNTESIS HIDROTERMAL	26
2.11 MICROONDAS	28
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	30
3.1 HIPÓTESIS	30
3.2 OBJETIVO GENERAL.....	30
3.3 OBJETIVOS PARTICULARES.....	30

4.	JUSTIFICACIÓN	31
5.	METODOLOGÍA.....	32
5.1	REACTIVOS UTILIZADOS	32
5.2	EQUIPOS UTILIZADOS	32
5.3	SÍNTESIS DE LAS NANOESTRUCTURAS.....	32
5.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	35
5.4.1	<i>Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)</i>	35
5.4.2	<i>Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)</i>	35
5.4.3	<i>Espectroscopia Infrarroja</i>	35
5.4.4	<i>Espectroscopia RAMAN</i>	36
5.4.5	<i>Difracción de Rayos X</i>	36
6.	RESULTADOS	37
6.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	37
6.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	38
6.3	ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE ENERGÍA (EDS).....	41
6.4	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR).....	43
6.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	44
7.	CONCLUSIONES	46
8.	ANEXO	47
8.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	47
8.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	48
8.3	ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS).....	49
8.4	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR).....	50
8.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	51
9.	REFERENCIAS.....	53

TABLA FIGURAS

Figura 2-1 Cambios en las propiedades ópticas de nanopartículas de oro en función de su tamaño.	5
Figura 2-2 Murales de Bonampak.....	5
Figura 2-3 Las posibles configuraciones en las especies oxisulfuro de molibdeno.....	10
Figura 2-4 Esquema de los tipos de cristales de MoS ₂	14
Figura 2-5 Estructura 1H de MoS ₂	15
Figura 2-6 Estructura 1T de MoS ₂	16
Figura 2-7 Estructura 2H de MoS ₂	17
Figura 2-8 Estructura 3R de MoS ₂	17
Figura 2-9 Cadena zigzag de Mo vista desde el eje a (4c x 4b)	20
Figura 2-10 Cadena zigzag de Mo vista desde el eje c (2a x 9b)	21
Figura 2-11 Supuesta estructura de la cadena de MoS ₃ y su prolongación hasta MoS ₆ mediante la adición de nuevos puentes S-S.....	22
Figura 2-12 Estructuras alotropas del carbono	23
Figura 2-13 Comparación entre el calentamiento por microondas (a) y el calentamiento convencional (b).....	29
Figura 5-1 Esquema del proceso de síntesis de las nanoestructuras.....	34
Figura 6-1 Patrón de XRD del sulfuro de molibdeno soportado en óxido de grafeno	37
Figura 6-2 Distribución de nanopartículas sobre óxido de grafeno	38

Figura 6-3 Identificación de las nanopartículas mediante electrones retrodispersos.....	39
Figura 6-4 Morfología tipo flor de las nanopartículas sintetizadas sobre grafeno.....	40
Figura 6-5 Interfase entre las nanopartículas y el soporte de grafeno	41
Figura 6-6 Espectro EDS de las nanoestructuras	41
Figura 6-7 Mapeo composicional de las nanoestructuras.....	42
Figura 6-8 Espectros Infrarrojos de óxido de grafito y sulfuro de molibdeno/grafeno.....	43
Figura 6-9 Espectro Raman del sulfuro de molibdeno soportado en el grafeno.....	44
Figura 8-1 Señales generadas por la interacción del haz de electrones con la muestra.....	49

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos centrales de la nanociencia es construir pequeñas estructuras dentro de la escala nanométrica para el diseño de materiales avanzados, dispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos. Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción para tales propósitos debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas, muchas de las cuales pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño y forma, o mediante la funcionalización de la superficie de la nanopartícula, sin cambiar la composición del material.

El molibdeno es uno de los elementos esenciales en la tecnología moderna; dentro de los diversos aniones tiomolibdato, los átomos de molibdeno se encuentran en diferentes estados de oxidación (IV, V, ó VI), y están enlazados por ligandos de sulfuros y polisulfuros en varios estados de coordinación. Las correspondientes energías de los orbitales S-3p y Mo-4d hacen que la transferencia de electrones sea fácil. Como resultado, el núcleo molibdeno-azufre presenta una extraordinaria labilidad intramolecular. En otras palabras, los reordenamientos son fácilmente posibles cuando se rompen los enlaces S-S o cuando los átomos de Mo son oxidados o reducidos, dando lugar a la existencia de isómeros estructurales versátiles. (Pavel, 2008)

Los sulfuros de molibdeno, principalmente los di- y tri-sulfuros, son compuestos muy estables. Debido a que los enlaces Mo-S presentan una apreciable covalencia se obtiene como resultado una coordinación trigonal prismática del molibdeno en la mayoría de sus compuestos.

Los compuestos Mo_2S_3 , MoS_3 , y MoS_2 han sido ampliamente estudiados, mientras que los compuestos como el Mo_2S_5 , el MoS_4 y otros polisulfuros no han sido examinados completamente.

En este trabajo se reporta la síntesis de nanoestructuras de sulfuro de molibdeno, caracterizándolas por diferentes técnicas con la finalidad de determinar las propiedades físicas de dichas estructuras, además de optimizar la ruta de síntesis para obtener estructuras con morfología y estructura homogéneas.

2. REVISIÓN DE LA LITERATURA

2.1 Uso de la nanotecnología en materiales

El prefijo *nano* proviene del latín *nanus* que significa “enano”, un nanómetro (1 nm) es la milmillonésima parte de un metro (1/1 000 000 000), la escala nanométrica no es sólo pequeña, es un tipo especial de escala. La importancia del estudio a esta escala, radica en el hecho de que justamente en este intervalo de tamaño las propiedades físicas, químicas y biológicas que tienen los materiales difieren en muchas formas de sus propiedades en los sistemas macroscópicos. La investigación en la nanotecnología busca entender y aprovechar estas propiedades para fabricar materiales y dispositivos que puedan superar las limitaciones del presente (Poole, 2003).

La nanociencia es el estudio de los principios fundamentales de moléculas y estructuras con una dimensión entre 1 y 100 nanómetros, dichas estructuras se conocen como nanoestructuras. La nanotecnología es el área que estudia, diseña y fabrica materiales o sistemas a escalas nanoscópicas y les da una aplicación a estas nanoestructuras en dispositivos útiles.

Una definición buena y concisa de la nanociencia y la nanotecnología que capta las propiedades especiales de la nanoescala proviene del documento publicado por la Fundación Nacional de Ciencia, editado por Mike Roco y publicado en 2001:

“Un nanómetro es un punto mágico en la escala dimensional. Las nanoestructuras son la confluencia entre lo más pequeño que puede hacer un humano y las moléculas más grandes que componen un ser vivo. La nanociencia y la nanotecnología se refieren a la comprensión de lo fundamental y dan como resultado avances tecnológicos derivados de la explotación de las nuevas propiedades físicas, químicas y biológicas de los sistemas que se encuentran en el tamaño intermedio, entre los átomos aislados y moléculas y materiales en bulto,

donde las propiedades de transición entre los dos límites pueden ser controladas” (Ratner, 2003).

Desde el punto de vista de la ciencia fundamental, la comprensión de la nanoescala es importante si se quiere entender cómo la materia se compone y cómo las propiedades de los materiales reflejan sus componentes, su composición atómica, sus formas y sus tamaños. Desde el punto de vista de la tecnología y las aplicaciones, las propiedades únicas de la nanoescala significan que el diseño nano puede producir resultados sorprendentes que no se pueden producir de otra manera.

La fabricación y el uso de nano-partículas no es algo nuevo. Los artesanos de la edad media aprendieron que al mezclar pequeñas cantidades de oro y de plata con el vidrio se obtenían diferentes colores, ideales para usarse en los vitrales de las iglesias. En ese entonces los artesanos no sabían por qué el tratamiento que le daban al vidrio producía ese efecto. Hoy se sabe que el color de los vitrales se debe a la formación de pequeñas nanopartículas de oro o plata con diámetros menores a 100 nm. Si hipotéticamente se divide una moneda de oro en dos partes iguales, cada una de las mitades seguirá siendo dorada, brillante y con todas las propiedades de la moneda entera. Al repetir este proceso muchas veces, pasando de los centímetros a los milímetros y de los milímetros a los micrómetros, no debería haber cambios observables en los pedazos de la moneda de oro. Sin embargo, cuando se llega a la escala nanométrica todo cambia: el fragmento nanoscópico de oro ya no es dorado. En la imagen de la figura 2.1 se aprecia como una nanopartícula de oro puede verse de color rojo, naranja, púrpura o hasta verde, dependiendo del tamaño; cambia también su punto de fusión y sus otras propiedades físicas y químicas.



Figura 2-1 Cambios en las propiedades ópticas de nanopartículas de oro en función de su tamaño.

Otro ejemplo es el azul maya, pintura que fue usada con suma frecuencia en Mesoamérica (figura 2-2). Por mucho tiempo fue un misterio el origen de este color y su gran resistencia al paso de los años; en la actualidad es sabido que dicha pintura está formada por una mezcla de un pigmento orgánico llamado índigo (el material usado para colorear de azul la mezclilla) con una arcilla, la cual tiene cavidades de tamaños nanoscópicos. Las moléculas de índigo quedan atrapadas en dichas cavidades, creando una estructura que le da al material su color y su estabilidad característicos (Takeuchi, 2009).

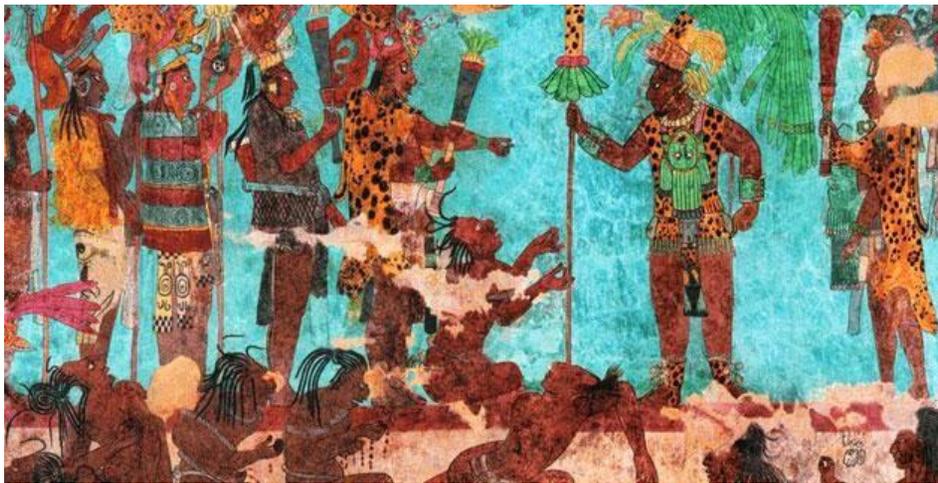


Figura 2-2 Murales de Bonampak.

2.2 Sulfuros de Molibdeno

En los últimos años, una gran cantidad de esfuerzos se han dedicado a la síntesis y la fabricación eficaz de calcogenuros de metales de transición; en particular, el estudio de nanomateriales híbridos con nuevas estructuras y funciones (Shutao Wang, 2010). Los sulfuros de metales de transición son materiales científica y tecnológicamente importantes. Recientemente ha habido un creciente interés en la síntesis de estos sulfuros debido a sus posibles aplicaciones en áreas tales como electroquímica, lubricación y catálisis. Actualmente, los sulfuros con tamaño nanométrico están siendo investigados con el fin de desarrollar novedosas estrategias para lograr la síntesis de materiales nanoscópicos con tamaño, morfología y propiedades específicos.

Los estados de oxidación estables del molibdeno van de 0 a VI, mientras que el azufre en los compuestos inorgánicos es comúnmente encontrado en especies S^{2-} o S_2^{2-} , por lo tanto, para los sulfuros solo pueden ser descritos con certidumbre los estados Mo(V), Mo(IV), Mo(III) y Mo(II) siendo solo de importancia para la química y la industria el Mo(IV), debido a la estabilidad del MoS_2 que lo provee de aplicaciones potenciales en diversas áreas tales como lubricación, catálisis en reacciones para descontaminación ambiental varias, baterías de litio, semiconductores y otros.

Las propiedades de oxidación del Mo(VI) hacen imposible su coexistencia con el ion S^{2-} en especies neutrales. Por otro lado, la electronegatividad total puede ser reducida mediante la adición de una carga negativa y los aniones MoS_4^{2-} de Mo(VI) pueden ser relativamente estables en sales iónicas y en soluciones acuosas. Sin embargo, si el sulfuro MoS_3 correspondiente es aislado, ocurre la oxidación intramolecular de los iones de sulfuro y la reducción del molibdeno a estados de oxidación más bajos (V o IV). Los sulfuros de molibdeno que tienen un estado de oxidación menor a (II) nunca han sido descritos.

2.3 Síntesis general de sulfuros de metales de transición

Generalmente, los sulfuros de metales de transición se preparan por combinación directa de los elementos o mediante reacciones sólido-gas entre óxidos soportados/no soportados y un reductor H_2S o $\text{H}_2\text{S}+\text{H}_2$ a temperaturas elevadas. Estos métodos implican altas temperaturas, múltiples procedimientos o aparatos complejos. El control de la morfología también es difícil en tales preparaciones debido a la relación topotáctica entre los precursores y los sulfuros producidos (Topsøe, 1981). Además, la superficie del sulfuro se encuentra parcialmente hidrolizada y oxidada. Por lo tanto, una disminución dramática de la superficie específica de los polvos podría suceder. Una gran variedad de métodos de síntesis de los sulfuros a temperatura relativamente bajas son viables, tal como el depósito electroquímico, la ablación láser, el tratamiento con microondas, la sal fundida, el depósito químico de vapor (CVD), el depósito de vapor químico metal-orgánico (MOCVD) y la síntesis sonoquímica.

Otra opción es el proceso en solución, que generalmente implica varias etapas consecutivas: La nucleación de la solución inicialmente homogénea, el crecimiento de los núcleos preformados, el aislamiento de las partículas de la mezcla de reacción después de que se alcanza el tamaño deseado. Esta ruta también es conocida como ruta de química suave, que es particularmente interesante, ya que no requiere condiciones extremas de presión y temperatura.

En el 2009, se sintetizaron nanoestructuras de MoS_2 con diferentes morfologías a través de una ruta hidrotermal asistida por un líquido iónico usando tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio o hexafluoro-fosfato de 1-butil-3-metilimidazolio como aditivo (Lin Ma, 2009). Se encontró que la cantidad y el tipo de líquido iónico juegan un papel crucial en los tamaños y morfologías de las nanoestructuras de MoS_2 , los cuales fueron ensamblados en nanoláminas y tenían potenciales aplicaciones en materiales para electrodos y lubricantes sólidos. La precipitación de los sulfuros correspondientes se puede conseguir fácilmente a través de reacciones químicamente homogéneas usando como precursores H_2S ,

Na_2S , CS_2 , CH_3CSNH_4 , CSN_2H_4 , y KSCN como reactivos de sulfuración a temperaturas bajas. Además, la descomposición hidrotermal da como resultado un material nanoestructurado distinto al obtenido por descomposición del precursor en tubos de cuarzo sellados a la misma temperatura (Nicole Berntsen, 2003). La reducción de los iones de metales de transición por clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) o sulfato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$) para producir sulfuros metálicos también es común.

El MoS_2 derivado de preparaciones acuosas presenta propiedades ventajosas de textura con respecto a las muestras preparadas por descomposición térmica de tetratiomolibdato de amonio [ATTM, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$], u otros precursores de tiomolibdato. Los precursores moleculares de tiosales y sus complejos son alternativas interesantes para la preparación de materiales molibdeno-azufre con morfología controlada debido a que se ha reportado que su descomposición sufre transformaciones topotáticas (K.E. Marchand, 2003). La descomposición de ATTM, iones parcialmente sustituidos con oxígeno MoOS_3^{2-} , $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, $\text{MoO}_3\text{S}_2^{2-}$ y otros precursores de azufre bajo una atmósfera inerte, bajo vacío, o en ciertas soluciones dan como resultado MoS_2 con alta actividad y área superficial (A.A. Tsyganenko, 2004).

Afanasiev y sus colaboradores, en el 2008, prepararon MoS_2 en capas individuales con una elevada superficie utilizando reacciones de ATTM en solución acuosa con N_2H_4 o $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ y observaron un fuerte impacto de las condiciones de descomposición, tales como velocidad de calentamiento, la temperatura final, la naturaleza del gas, su presión y su tasa de flujo (Pavel, 2008) (I. Bezverkhy, 2000). Además es importante considerar que la adición de agua también es eficaz para la generación de catalizadores altamente activos de sulfuro de molibdeno a partir de ATTM en presencia del disolvente n-tridecano que son muy beneficiosos para la ruptura de enlaces C-C y la hidrogenación de restos aromáticos (HYD) (Yoneyama, 1999). Desafortunadamente, la preparación mediante precursores de tiomolibdato puede ser laboriosa e industrialmente

inviabile, puesto que el sulfuro de amonio es tóxico y caro o incluso peor, se requiere de un burbujeo de H_2S .

Recientemente, los aspectos sintéticos de los materiales catalíticos basados en MoS_2 han sido revisados, haciendo hincapié en la relación entre las técnicas de preparación (descomposición molecular del precursor, hidrotermal, química suave acuosa, asistida por tensoactivos, intercalación-exfoliación, y reacciones sólido-gas) y las propiedades de los materiales obtenidos. Aunque se ha avanzado mucho, parece que la síntesis de MoS_2 altamente reactivo con gran área superficial, estabilidad térmica y resistencia mecánica sigue siendo una tarea difícil, y polvos amorfos e inestables se obtienen habitualmente (Belanger, 1993). La hidrólisis acuosa o la acidificación de especies MoS_4^{2-} llevan a trisulfuro de molibdeno MoS_3 , pero el MoS_3 solamente se puede preparar en la forma amorfa en un medio con pH bajo, que es fácil de confundir con sulfuros subestequiométricos mal cristalizados, lo que hace difícil dilucidar la estructura exacta utilizando el análisis de Difracción de Rayos X convencional. La estructura de MoS_3 obtenida por diversos métodos de solución podría ser diferente, mientras que las estructuras MoS_3 producidas electroquímicamente y térmicamente son estructuralmente idénticas. Sin embargo, el azufre adicional está presente en el material electrodepositado, lo que sugiere que los diferentes procesos químicos están involucrados en cada procedimiento y el azufre elemental permanece atrapado en la película del MoS_2 durante el proceso electroquímico (Belanger, 1993). Tian y sus colaboradores en 2006 propusieron un mecanismo de reducción y posterior sulfuración para la síntesis hidrotermal de nanoesferas amorfas de MoS_2 . Ellos encontraron que la fase pura de MoS_2 sólo puede obtenerse cuando el valor de pH está entre 6,0 y 7,5 (Yumei Tian, 2006).

Los sulfuros de molibdeno binarios más ricos en azufre, MoS_x , MoS_5 o MoS_6 , podrían ser viables a partir de la hidrólisis ácida de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{S}_{12}$ (tiodimolibdato de amonio, ATDM). Oxisulfuros de molibdeno amorfos con una variedad de morfologías originales, incluyendo túbulos entrecruzados, esferas

huecas y estructuras tipo esponja se han obtenido en un disolvente mixto de acetona-agua. El tipo dominante de la morfología de los oxisulfuros amorfos (figura 2-3) puede ser controlada mediante la variación de la fuerza iónica de la mezcla de reacción con cantidades variables de electrolitos, tales como NH_4SCN , KCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, o $(\text{NH}_2\text{OH}_2)\text{HSO}_4$, sin ningún tensoactivo externo en cuestión (Afanasiev, 2003).

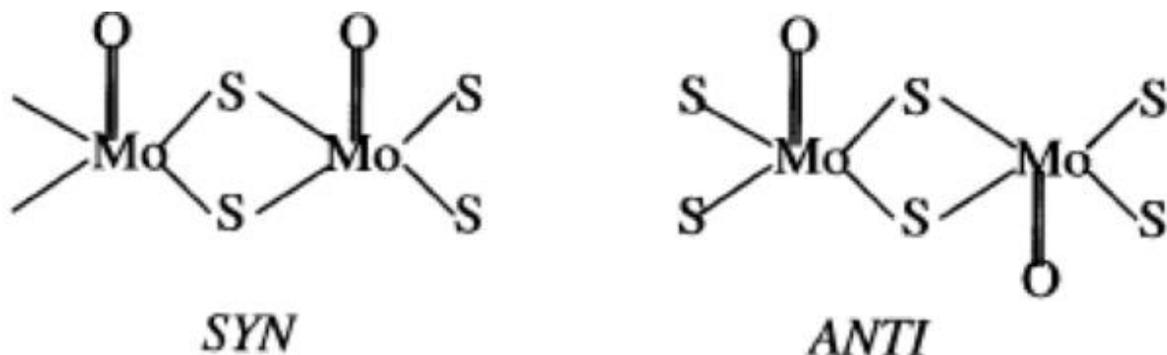


Figura 2-3 Las posibles configuraciones en las especies oxisulfuro de molibdeno

2.3.1 Fabricación sintética de sulfuro de molibdeno con compuestos orgánicos

Generalmente, los sistemas catalíticos industriales son trifásicos con un catalizador sólido, un gas reductor y una fase líquida formada por mezclas complejas de hidrocarburos. La eficiencia de los catalizadores tradicionales basados en MoS_2 para hidrogenación (HYD) es bastante baja debido al gran tamaño de partícula y a la mala solubilidad en fases aceitosas. La aplicación tribológica del MoS_2 como aditivo lubricante también está limitada por su insolubilidad en los aceites lubricantes. Como sustituto prometedor, el sulfuro a nanoescala ha sido ampliamente investigado, pero las nanopartículas pueden sufrir agregación y oxidación superficial debido a la alta energía en su superficie. Generalmente, las nanoesferas crecen en grandes partículas a través del mecanismo de la maduración de Ostwald, por lo que las partículas más pequeñas se disuelven y son consumidas por las partículas grandes, lo que lleva a un aumento de tamaño medio del nanocrystal y la disminución de la concentración de partículas (Nicole Berntsen, 2003). Para aumentar la dispersión de las

nanopartículas de sulfuro, se han utilizado métodos de irradiación de alta energía sonoquímica, equipos especiales, procedimientos tediosos y altas temperaturas.

El uso de compuestos orgánicos de la superficie como agentes dispersantes y de protección aumenta la estabilidad frente a la agregación y dispersión de las partículas en los disolventes no polares o matrices poliméricas. Tales superficies pueden ser útiles para la fijación de grupos bimoleculares o grupos funcionales deseados. Se ha reportado que la actividad catalítica del MoS₂ se localiza en los bordes, donde se forman las vacantes de azufre, y no en los planos basales. Sin embargo, parece que la fabricación de MoS₂ con productos químicos orgánicos no traería ningún aumento de la cantidad de bordes en las placas de MoS₂. Además, la modificación de la superficie es especialmente atractiva para diseñar superficies catalíticas lipófilas con actividades catalíticas mejoradas dramáticamente.

Por otro lado, el tratamiento térmico de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos conduce a sulfuros porosos o reticulados, beneficiosos para el objetivo de obtener catalizadores muy activos con alta área superficial. Se requieren aún investigaciones futuras de nanocompuestos con propiedades específicas y controladas, especialmente para el caso de síntesis mediante tensoactivos o polímeros de nanocristales de sulfuros en fase pura.

2.3.2 Síntesis de Sulfuros de Molibdeno mediante Surfactantes

En trabajos recientes, las síntesis de nanomateriales controladas con ayuda de tensoactivos se están convirtiendo en un campo en rápido desarrollo, donde el factor clave es la selección correcta del surfactante adecuado. Las interacciones entre los tensoactivos y los nanomateriales se deben mantener moderadas. Si las interacciones son demasiado fuertes, los catalizadores se someten a desactivación, mientras que si son demasiado débiles se pueden desestabilizar. Hay diferentes puntos de vista sobre el papel de la incorporación de surfactantes. Afanasiev y colaboradores en 1999 estudiaron el efecto del tensoactivo sobre la morfología y la estabilidad de los sulfuros de molibdeno y

encontraron que la adición de cetiltrimetilamonio (CTA) a las mezclas de reacción condujo a un aumento de superficie específica de hasta 210 m²/g, la disminución del apilamiento de capas y estabilidad térmica mejorada (Pavel Afanasiev, 1999).

Algunas veces la introducción de agentes tensoactivos dota de carácter heterogéneo a la reacción e incluso puede provocar un mecanismo de reacción completamente diferente. La reducción de aniones [MoS₄]²⁻ con hidracina acuosa en condiciones suaves por lo general da lugar a la fácil formación de MoS₂. Esta vía de reacción fue cambiada completamente por la presencia de cationes orgánicos CTA⁺, originando una metafase en capas que contiene aniones [Mo₂O₂(S₂)₂]²⁻ (Bezverkhyy, 2002).

Partículas con tamaño y forma controlable se pueden obtener mediante la variación de los parámetros experimentales, mediante el recubrimiento de las partículas con una monocapa de ligandos coordinados, el surfactante tienen la capacidad de controlar selectivamente las tasas de crecimiento (Victor F. Puentes, 2001). Además, la capa tensoactiva evita la aglomeración de nanopartículas, previene la oxidación de los nanocristales y define la distancia mínima entre partículas.

Las moléculas surfactantes poseen una cabeza con un grupo hidrofílico y una cola hidrofóbica y pueden ser fácilmente autoensamblados en micelas esféricas o tubulares en el agua cuando la concentración del tensoactivo alcanza un valor ligeramente superior a la concentración micelar crítica (CMC). Tales estructuras micelares consisten en gotas de tamaño nanométrico con núcleos insolubles y corazas solubles que proporcionan una plantilla de reacción interesante para la síntesis de nanopartículas con diámetros controlados (Andrea, 2008).

La formación del complejo metal-surfactante durante el proceso de reacción podría obstaculizar cinéticamente la reducción del metal en o alrededor

del volumen hidrofílico confinado espacialmente y por lo tanto favorecer la formación de nanopartículas con una estrecha distribución de tamaño.

Surfactantes orgánicos como las especies de tetra-alquil amonio han sido usadas exitosamente como plantillas para la formación de varios materiales mesoporosos. Flores-Ortiz y su grupo obtuvieron tubos policristalinos de MoS₂ mediante la precipitación de ATTM usando dos surfactantes diferentes de tetra-alquil amonio como plantillas, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio [C₃H₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br] (CTAB) y el hidróxido de tetrabutilamonio [CH₃(CH₂)₃NOH] (TBAH). Ellos encontraron que la fase híbrida plantilla-surfactante se descompone por encima de los 600 °C produciendo partículas de MoS₂ altamente porosas con una morfología tipo esponja con poros desordenados comprendidos entre 0.1 y 3 μm de tamaño. Se obtuvieron paquetes de tubos bien alineados cuando se usó como plantilla el hidróxido de tetrabutilamonio (L.F. Flores-Ortiz, 2006). Esto se explica por la débil interacción entre el surfactante y la sal precursora, lo que permite la organización y la orientación de los planos basales de las capas de MoS₂.

2.4 MoS₂

El disulfuro de molibdeno MoS₂ es un sólido que forma naturalmente capas y encuentra aplicaciones en la industria, tanto en bulto como en sus formas dispersas. De manera similar a las capas de grafeno en el grafito, capas individuales intercaladas de S-Mo-S se mantienen unidas por las interacciones débiles de Van der Waals en estructuras hexagonales. La capacidad de estas capas para moverse relativamente fácil una contra otra hace al MoS₂ un material tribológico importante. Esta anisotropía cristalina le provee propiedades como la conductividad electrónica y encuentra aplicaciones como catalizadores, baterías y lubricantes (Zuoli Hea, 2016).

El enlace Mo-S tiene una longitud de 0.242 nm y una constante de red optimizada de la monocapa de MoS₂ de 0.318 nm de espesor.

El MoS₂ es un compuesto termodinámicamente estable con un estándar de entalpía de formación de 65.8 kcal/mol a 298 K, presenta energías de banda prohibida de 1.69 eV y de 1.13 eV de semiconductores de banda indirecta, dicha propiedad está relacionada con el rendimiento catalítico mostrado en aplicaciones de oxidación especialmente en tratamientos de agua y aire.

En base a varios años de investigación, se han descrito cuatro tipos de cristales del MoS₂: 1T, 1H, 2H y 3R (figura 2-4); de estos, la fase más estable es la 1H entre todos los cristales, mientras que las fases 1T y 3R son metaestables.

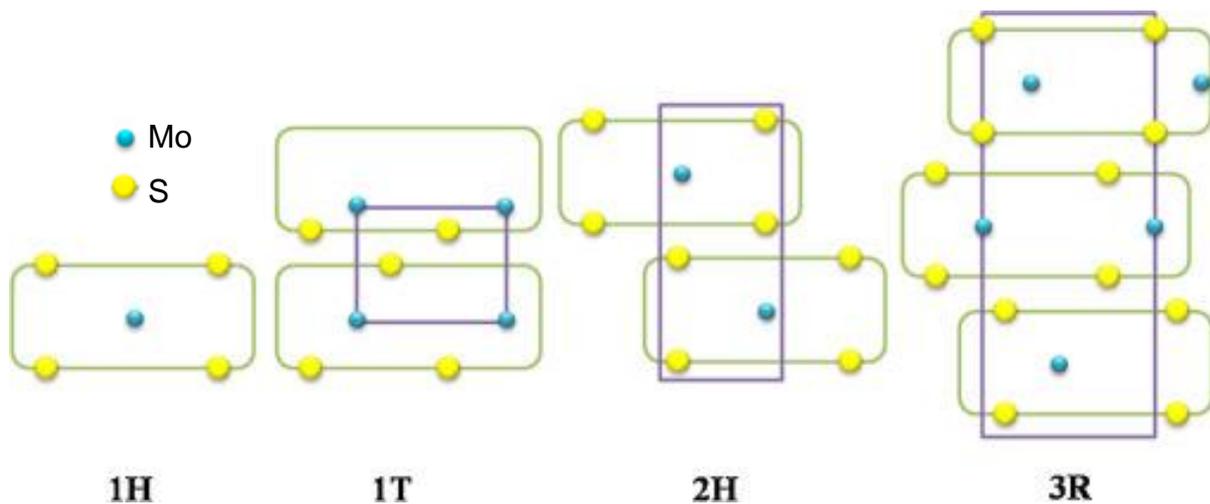


Figura 2-4 Esquema de los tipos de cristales de MoS₂.

2.4.1 Estructura 1H -MoS₂

En este cristal, el átomo metálico de Mo, en un medio de coordinación seis, es empaquetado entre dos capas atómicas de azufre trigonales. Dependiendo de la disposición de los átomos de S, el átomo de Mo puede ser coordinado por seis átomos de S, ya sea en una estructura trigonal prismática (1H) o una disposición octaédrica (1T).

La fase 1H presenta una red cristalina hexagonal, en donde la carga electrónica transferida de los átomos de Mo a los átomos de azufre da lugar a un

exceso de carga alrededor del átomo S, en consecuencia, la fase 1H se puede ver como un plano de Mo cargado positivamente intercalado entre dos planos de carga negativa de átomos de S (figura 2-5). La fuerza de repulsión de Coulomb entre los átomos de S cargados negativamente uno frente a otro en dos capas de MoS₂ adyacentes debilita la interacción entre las capas individuales 1H. De hecho, la interacción entre dos capas individuales MoS₂ es repulsiva incluso para grandes separaciones, a excepción de un corto rango atractivo en todo el equilibrio de separación. Esto es la razón principal por la que las hojas de MoS₂ pueden ser utilizadas para disminuir el coeficiente de fricción.

La estructura 1H de MoS₂ es el primer material en 2D creado artificialmente mediante la exfoliación de un material 3D de banda prohibida indirecta para mostrar una transición de banda prohibida indirecta a una banda prohibida directa. Al igual que las hojas de grafeno, las hojas de 1H-MoS₂ tienen muy poca resistencia a la flexión y pueden estar sometidas a esfuerzos mayores al 10% sin fallo. Estas hojas también pueden ser dobladas sobre si mismas para formar estructuras de dos capas acopladas y nanotubos de MoS₂.

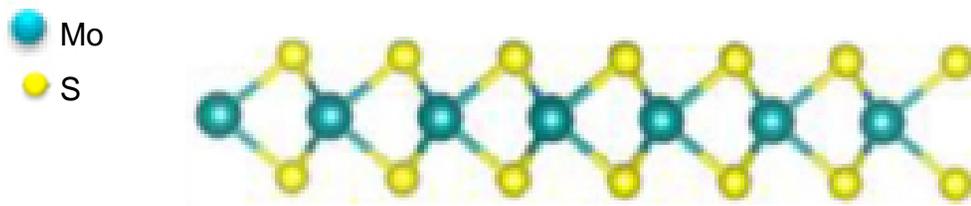


Figura 2-5 Estructura 1H de MoS₂

2.4.2 1T-MoS₂

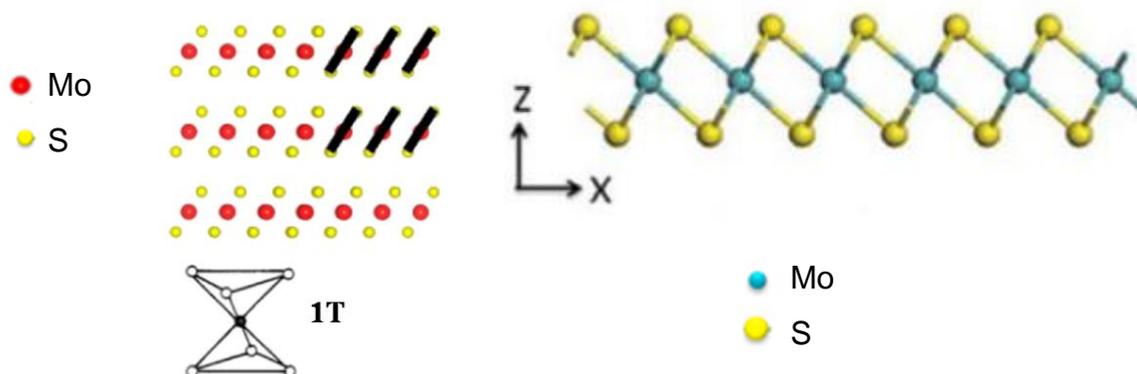


Figura 2-6 Estructura 1T de MoS₂

La estructura 1T-MoS₂ consiste en una lámina con una red hexagonal de átomos de Mo intercalados entre dos capas hexagonales de átomos de S, en la que los átomos de Mo ocupan las posiciones centrales de los intersticios octaédricos de las capas de S, y los átomos de la capa superior e inferior están desplazados unos de otros (figura 2.6).

2.4.3 2H-MoS₂

El MoS₂ en bulto existe en dos fases cristalinas: la fase tetragonal 1T-MoS₂ y en apilados hexagonales 2H-MoS₂.

La fase 2H-MoS₂ es un material estratificado plano y pertenece al sistema hexagonal constante de red $a = b = 3,16 \text{ \AA}$, $c = 1.229 \text{ nm}$, con los ángulo $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, y grupo espacial $P6_3 / mmc$.

La coordinación del Mo con S en la estructura 2H es trigonal prismática con átomos de S de la capa superior situados directamente encima de los de la capa inferior. Cada átomo de Mo está rodeado por seis átomos de S, formando un prisma trigonal tal como se observa en la figura 2-7.

La unión se puede describir básicamente por la fuerte unión química entre los átomos, mientras que la fuerza entre las capas son fuerzas de débiles de van der Waals.

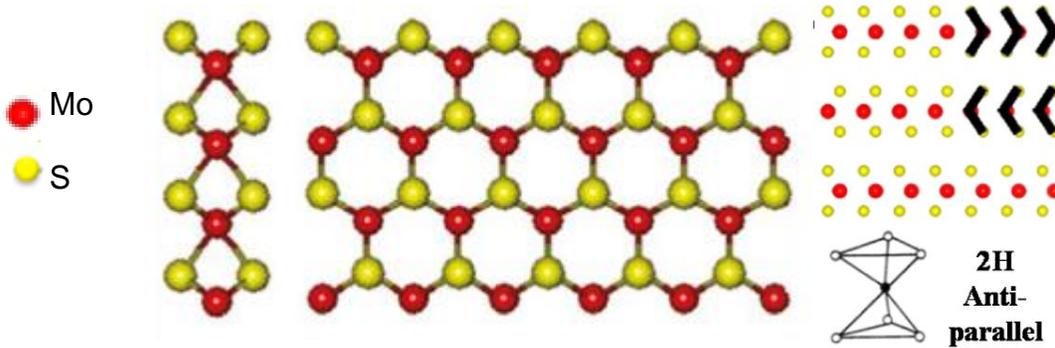


Figura 2-7 Estructura 2H de MoS₂

2.4.4 3R-MoS₂

Tanto la estructura 2H-MoS₂ como la 3R-MoS₂ tienen estructuras en capas regulares con una coordinación trigonal prismática mostrada en la figura 2-8. La coordinación prismática S de la fase común 2H y la alta presión de la fase 3R es opuesta a la coordinación octaédrica en la coordinación 1T.

La fase 3R-MoS₂ tiene una simetría romboédrica con tres capas apiladas a lo largo del eje c, y con parámetros de red de $a = b = 3.17 \text{ \AA}$, $c = 1.839 \text{ nm}$ y los ángulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$.

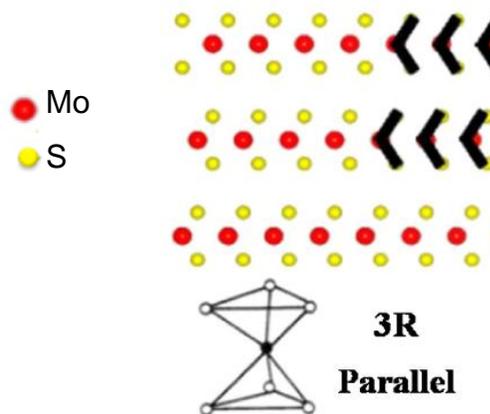


Figura 2-8 Estructura 3R de MoS₂

Las morfologías de las nanoestructuras de disulfuro de molibdeno pueden ser categorizadas en dos grupos: de capa abierta o de capa cerrada.

El disulfuro de molibdeno de capa abierta, con forma de laminillas, tiene superficies basales y superficies de borde o punta. Los átomos de los bordes o puntas tienen una alta actividad química. Las nanoláminas de disulfuro de molibdeno químicamente activas son fácilmente oxidadas durante los procesos de fricción. Los resultados de la oxidación como el MoO_3 y algunos sulfatos, pueden funcionar como hojas lubricantes para reducir la fricción, sin embargo, una oxidación excesiva, también puede debilitar la lubricación de las nanoláminas. Debido a que las nanoláminas de disulfuro de molibdeno tienen una estructura similar a la estructura laminar 2H del disulfuro de molibdeno en bulto, su lubricación puede ser explicada usando la facilidad de deslizamiento entre las capas moleculares S-Mo-S.

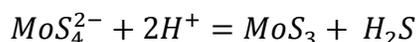
Las estructuras de capa cerrada, como los fullerenos inorgánicos, nanotubos y las esferas huecas, pueden eliminar la actividad química de los bordes e incrementar la estabilidad de las nanoestructuras del disulfuro de molibdeno. (Davim, 2013)

En los últimos años, la investigación sobre MoS_2 hacia diversas aplicaciones se ha vuelto popular debido a sus distintas propiedades físico-químicas que lo hacen versátil para una amplia gama de aplicaciones tales como almacenamiento de hidrógeno, lubricantes, catalizadores, fotodetectores y materiales de electrodo para baterías de litio. (Karthikeyan Krishnamoorthy, 2013)

2.5 MoS_3

El trisulfuro de molibdeno puede ser sintetizado solo en fase amorfa mediante la hidrólisis del MoS_4^{2-} o mediante la descomposición de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (C. N. R & Pisharody, 1976; Pavel, 2008; Th. Weber, 1995).

Hidrólisis de Tiomolibdato



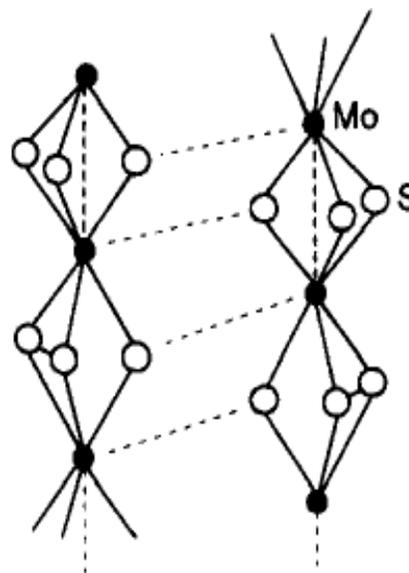
Alternativamente puede ser sintetizado a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ por acidificación en solución acuosa o por descomposición térmica bajo una atmosfera inerte a temperaturas entre 260 °C y 300 °C. Encima de 310 °C se descompone en MoS_2 microcristalino.



El MoS_3 es un sólido café oscuro o casi negro y es amorfo. Cuando es calentado a 1000 °C se descompone para formar MoS_2 , el cual es el sulfuro de molibdeno más estable.

Los primeros estudios de trisulfuro de molibdeno sugirieron que el MoS_3 no era un compuesto individual sino una mezcla de MoS_2 y azufre no cristalino (Th. Weber, 1995)

Más tarde fue propuesta una estructura en la que se modela un arreglo en forma de cadena de los átomos de molibdeno, los cuales tienen una coordinación trigonal prismática de seis átomos de azufre. Los átomos adyacentes de molibdeno forman puentes con los tres átomos de azufre a lo largo de la cadena. Cada dos átomos metálicos son emparejados con una distancia corta metal-metal y un enlace S-S en otro triángulo como se observa en la figura 2-9.



2.6 Mo_2S_3

El Mo_2S_3 puede ser sintetizado a partir de los elementos Mo y S mediante calentamiento a 1300 °C durante varias horas o mediante la descomposición térmica del MoS_2 a vacío.

Este compuesto corresponde al sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/m$ y generalmente tiene una composición excesiva correspondiente a $Mo_{2.06}S_3$.

Su estructura cristalina puede ser descrita como la obtenida a partir de rellenar agujeros con átomos de molibdeno en un paquete cerrado chh de átomos de azufre de tal manera que los átomos de molibdeno se desplazan desde el centro del octaedro para formar cadenas en zigzag (figura 2-10). (C. N. R & Pisharody, 1976). Los sitios octaédricos entre dos capas hh apiladas están todas ocupadas por un Mo (1), mientras que solo la mitad de los sitios octaédricos entre las capas ch están llenos por un Mo (2). Como resultado de los enlaces metálicos (Mo-Mo) la estructura romboédrica es destruida y se convierte en una estructura monoclinica (figura 2-11). (Schutte, 1960)

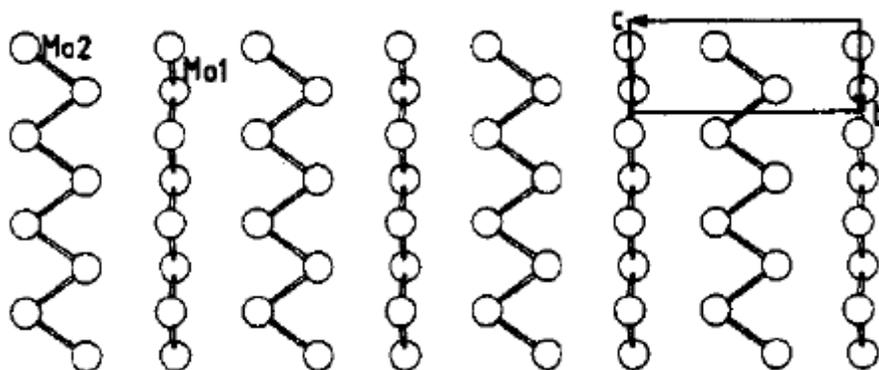


Figura 2-9 Cadena zigzag de Mo vista desde el eje a (4c x 4b)

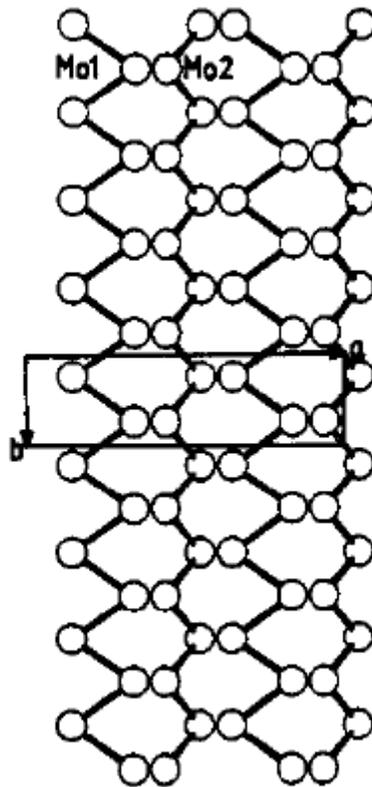


Figura 2-10 Cadena zigzag de Mo vista desde el eje c (2a x 9b)

2.7 MoS₄, MoS₅, MoS₆

Estos son todos los compuestos amorfos sin identidad química clara. Para preparar estos compuestos es necesario usar química suave y a menudo se utilizan tiomolibdatos ricos en azufre. La estructura de estos sulfuros parece estar relacionada a la estructura del MoS₃, dado que sus patrones de difracción de rayos X (XRD) muestran mucha similitud. Debido a la gran movilidad de los enlaces Mo-S y a la relativa estabilidad de los puentes S-S, se puede deducir que los nuevos enlaces S-S pueden ser fácilmente insertados dentro de las cadenas de MoS₃.

Dado que el trisulfuro de molibdeno es amorfo, no existirían obstáculos estructurales para dichas extensiones y por lo tanto es posible sintetizar sólidos de la forma MoS_x en toda la gama de X entre 3 a al menos 6 (e incluso más, porque

las entidades S_4^{2-} son también comunes en los tiomolibdatos) (figura 2-12). Presumiblemente, otros sulfuros estequiométricos pueden producirse a partir de las soluciones de otros tiomolibdatos por medio de técnicas similares. Se espera que sus propiedades sean cercanas a las de los sulfuros ricos en azufre descritos (Pavel, 2008).

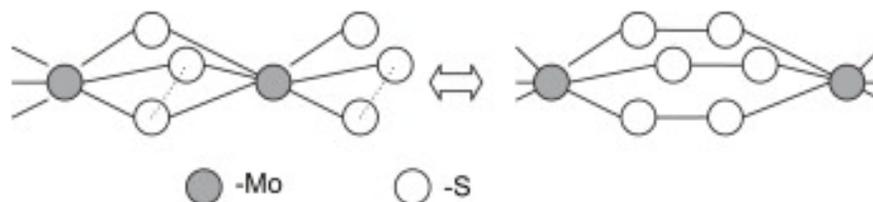


Figura 2-11 Supuesta estructura de la cadena de MoS₃ y su prolongación hasta MoS₆ mediante la adición de nuevos puentes S-S

2.8 El grafeno y sus propiedades

El grafeno es una forma bidimensional del carbono que consiste en átomos unidos entre sí por fuertes enlaces covalentes basados en la hibridación sp^2 que forman una red hexagonal. El grafeno se puede considerar como la unidad básica de distintas estructuras de carbono, como grafito, fulerenos o nanotubos de carbono como se puede apreciar en la figura 2-13 (Swapan K. Pati, 2011).

El grafeno, al igual que otros materiales de carbono basados en la hibridación sp^2 , es químicamente anisótropo: mientras que sus planos basales son muy inertes, sus bordes son altamente reactivos debido a la presencia de átomos de carbono con enlaces no saturados.

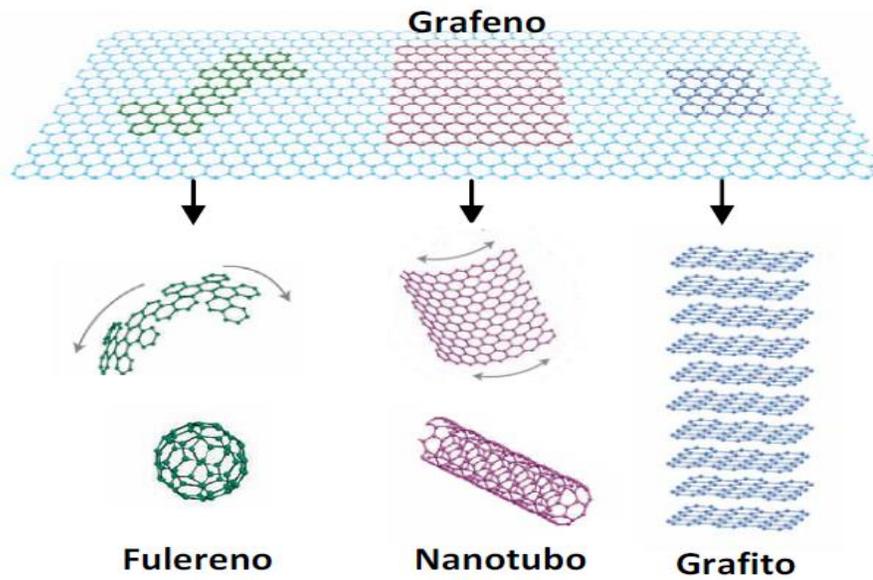


Figura 2-12 Estructuras alotropas del carbono

Como la superficie del grafeno está fundamentalmente compuesta por planos basales, se considera que, en general, el grafeno prístino posee una baja reactividad química. Sin embargo, como ocurre con los materiales grafíticos en general, es susceptible de sufrir reacciones de oxidación. Esto hace posible la obtención de un derivado importante del grafeno, el óxido de grafeno, habitualmente utilizado como material de partida en la producción de variantes del grafeno procesables en fase líquida. De hecho, la presencia de grupos oxigenados en el óxido de grafeno favorece su dispersabilidad coloidal en medio acuoso y orgánico, su combinación con materiales como partículas metálicas y polímeros, y su funcionalización con especies químicas adicionales. Dicha posibilidad permite, a su vez, su uso en materiales híbridos y compuestos para aplicaciones como catalizadores, biosensores, materiales de refuerzo estructural, etc. La reactividad química del grafeno puede variar por la presencia de impurezas o defectos; en algunos casos, las impurezas pueden tener un efecto catalítico, aumentando la reactividad.

El óxido de grafito (GO), al igual que el de grafeno es higroscópico hidrofílico, por lo que las moléculas de agua se pueden intercalar entre sus láminas, pudiendo aumentar en función de la humedad la distancia entre ellas, de forma reversible, de 6 a 12 Å dependiendo de la humedad (Alexandra Buchsteiner, 2006). Los grupos funcionales introducidos entre los planos basales del grafito aumenta la distancia interlaminar, lo que hace que disminuyan las fuerzas de Van der Waals, de tal forma que las capas se separan al aplicar ultrasonidos. Además, estos grupos funcionales aumentan el carácter hidrofílico de las láminas separadas y provocan fuerzas de atracción y repulsión electrostáticas que hacen que las suspensiones de GO sean estables.

El óxido de grafeno es químicamente similar al óxido de grafito, pero en lugar de tener una estructura de capas apiladas, el óxido de grafeno está formado por monocapas. Una variedad de métodos térmicos y mecánicos utilizan para exfoliar GO a óxido de grafeno, siendo los más comunes la agitación y sonicación en agua (Paredes, 2008).

Hasta la fecha, la reacción más importante del óxido de grafeno es su reducción, debido a que las propiedades de óxido de grafeno reducido (rGO) y el grafeno prístino son muy similares (Daniel R. Dreyer, 2009).

Por esta razón, para obtener grafeno de forma sencilla se puede introducir el óxido de grafito en un baño ultrasonico en agua o en un disolvente polar para formar óxido de grafeno y reducirlo para formar óxido de grafeno reducido (rGO) (Jijun Zhao, 2015).

Es importante señalar, que aunque los óxidos de grafeno reducidos (rGOs) presentan menor conductividad eléctrica que el grafeno, debido a los defectos presentes en las láminas, estos defectos pueden ser rentabilizados para otro tipo de aplicaciones que no serían posibles para el caso del grafeno debido a que los rGOs son fácilmente funcionalizables tanto covalentemente como no covalentemente. Así, por ejemplo, los defectos permiten preparar suspensiones

sin necesidad de surfactantes y aportan ciertas ventajas en determinadas aplicaciones, por ejemplo en pilas de combustible, en baterías el área de fotocátalisis.

2.9 Uso de surfactantes para la formación de nanopartículas

La síntesis de nanomateriales controlada con la ayuda de agentes tensioactivos se está convirtiendo en un campo en rápido desarrollo. La selección del agente tensioactivo adecuado es un factor clave. Las interacciones entre los tensioactivos y los nanomateriales deben mantenerse moderadas. Si es demasiado fuerte, los materiales se someten a la desactivación, mientras que si es demasiado débil, se plantearía la desestabilización (Pavel Afanasiev, 1999). A veces, la introducción de agentes tensioactivos dotarán un carácter heterogéneo a la reacción, e incluso puede provocar un mecanismo de reacción completamente diferente (Bezverkhyy, 2002).

Las partículas con tamaño y forma controlada se pueden obtener mediante la variación de los parámetros experimentales. El surfactante tiene la capacidad de controlar selectivamente las tasas de crecimiento de diferentes caras y por lo tanto el tamaño y la forma de las partículas en crecimiento (Victor F. Puentes, 2001). Además, la capa de surfactante evita la aglomeración de las nanopartículas, permite añadir o restar monómeros para proteger a los nanocristales contra la oxidación, y definir la distancia mínima entre partículas.

Las moléculas de surfactante poseen un grupo hidrófilo en la cabeza y una cola hidrófoba, y pueden ser fácilmente autoensambladas en micelas esféricas o en forma de varilla en el agua, cuando la concentración del surfactante alcanza un valor ligeramente superior a la concentración micelar crítica (CMC). Tales estructuras micelares resultan en gotitas de tamaño nanométrico con núcleos insolubles y conchas solubles. Proporcionan una plantilla de reacción interesante como nanoreactores para la síntesis de nanopartículas con un diámetro controlable (Marchand, 2003). La formación del complejo de surfactante-

metal durante el proceso de reacción podría cinéticamente obstaculizar la reducción del metal en o alrededor del volumen espacialmente confinado hidrófilo, y por lo tanto favorecer la formación de nanopartículas con una distribución de tamaño reducida.

Además del factor de concentración, la formación de las micelas también depende de la presencia de otros aditivos, tales como co-tensioactivos. Pero en estas soluciones mixtas, el papel de adsorción tensioactivo es complicado debido a la presencia de aniones estabilizantes u otros iones metálicos, que modificarán la reducción de metal incluso con bajas concentraciones (Andrea, 2008).

2.10 Método de Síntesis Hidrotermal

La síntesis hidrotermal es un método de "química húmeda", un método de síntesis de presión moderada, que consiste en una solución acuosa que se calienta por encima de 100 °C en un recipiente sellado (autoclave) y de forma análoga la presión aumenta. Esto se traduce en un aumento de dispersión de los componentes del sistema que reaccionan rápidamente. Debe ser señalado que la síntesis hidrotermal ha sido cada vez más popular últimamente, donde además se utilizan disolventes no acuosos.

El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros). El agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que caben esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis. No menos importante es la adición de especies utilizables como plantilla con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad controlada y, en este sentido, cationes orgánicos, con geometría definidas como el terametilamonio (TMA) y otros, están siendo utilizados profusamente y con gran éxito en la síntesis de nuevas especies.

Para la síntesis hidrotermal es importante tener en cuenta las condiciones de síntesis "subcríticas" y "supercríticas", donde la temperatura está por debajo o por encima de la temperatura crítica del agua ($T_c = 374 \text{ }^\circ \text{C}$), respectivamente. Por encima de T_c la presión en el autoclave de reacción se eleva rápidamente al aumentar la temperatura, lo que hace el proceso de reacción difícil de controlar. En general puede decirse que la síntesis hidrotermal en condiciones subcríticas dará lugar a sólidos con estructuras más abiertas (por ejemplo zeolitas), mientras que en condiciones supercríticas, el gran aumento de la presión producirá estructuras mucho más compactas (Sun-II Mho, 2009).

La principal diferencia entre las reacciones hidrotermales y las de estado sólido radica en la reactividad que se refleja en sus diferentes mecanismos de reacción. Las reacciones en estado sólido dependen de la difusión de las materias primas en sus interfaces, mientras que en las reacciones hidrotermales o solvotermales los iones y/o moléculas reaccionantes reaccionan en solución. La diferencia de los mecanismos de reacción puede dar lugar a diferentes microestructuras de los productos, incluso si se usan los mismos reactivos. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente (Mohamed Kamel Chine, 2011).

Aunque el método hidrotérmico es versátil, uno de los principales inconvenientes es la cinética lenta de solución/cristalización a cualquier temperatura dada. Con el fin de acelerar la cinética de la solución/cristalización, se pueden utilizar microondas para el calentamiento de la solución, debido al excelente acoplamiento de las microondas a las moléculas de agua en la solución.

2.11 Microondas

Una microonda es una forma de energía electromagnética que se encuentra en el extremo de baja frecuencia del espectro electromagnético, y está definida en el rango de frecuencia de 300 a alrededor de 300,000 mega Hertz (MHz). Dentro de esta región de energía electromagnética, solo la rotación molecular es afectada, no la estructura molecular.

La energía de microondas consiste en un campo magnético y un campo eléctrico, sin embargo solo el campo eléctrico transfiere energía para calentar sustancias. Normalmente no ocurren interacciones con el campo magnético durante una síntesis química.

Tradicionalmente, las síntesis químicas han sido realizadas por conductividad de calor con una fuente de calor externa. El calor viaja a través de la sustancia, pasando primero a través de las paredes del recipiente con el fin de llegar al solvente y a los reactivos. Este método es muy lento e ineficiente porque depende de la conductividad térmica de varios materiales que tienen que ser penetrados. En consecuencia, la temperatura del recipiente es más alta que la temperatura en la mezcla de la reacción, además debe transcurrir algún tiempo para que se alcance un equilibrio térmico entre el recipiente y el contenido, dicho proceso podría tomar horas.

El calentamiento por microondas, sin embargo, es un proceso diferente, donde las microondas interactúan directamente con las moléculas que están presentes en la mezcla de reacción, alcanzando rápidamente altas temperaturas. Dado que este proceso no depende de la conductividad térmica de los recipientes el resultado es un supercalentamiento instantáneo de cualquier sustancia que pueda reaccionar a una rotación dipolar o a una conducción iónica, los dos mecanismos fundamentales para la transferencia de energía de las microondas hacia las sustancias calentadas (figura 2-14)

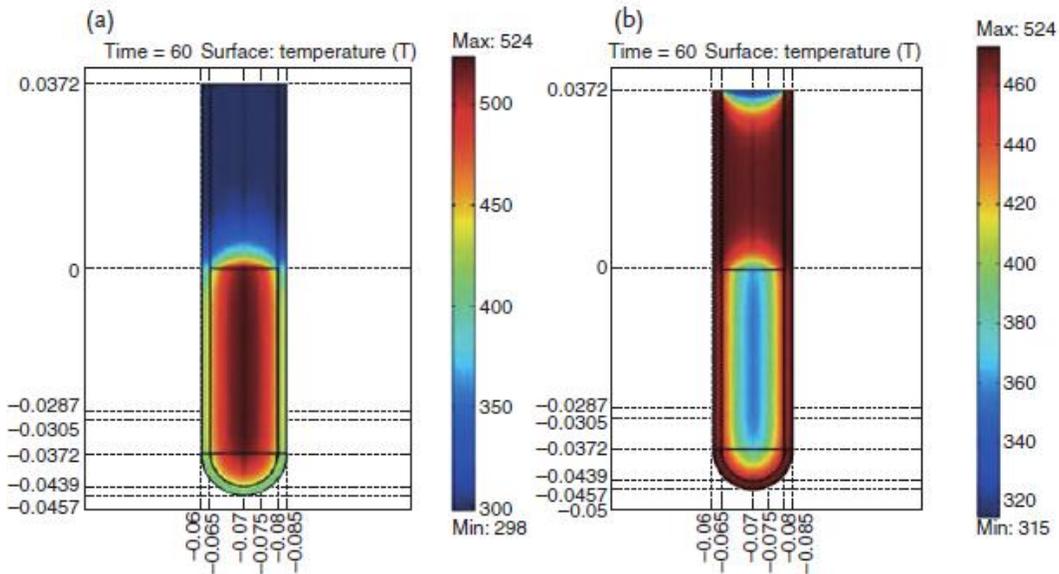


Figura 2-13 Comparación entre el calentamiento por microondas (a) y el calentamiento convencional (b)

La rotación dipolar es una interacción en la cual una molécula polar trata de auto alinearse con el rápido cambio de campo eléctrico en la microonda. El movimiento rotacional de la molécula tratando de orientarse da como resultado una transferencia de energía.

La segunda forma de transferir energía es la conducción iónica, la cual resulta si existen iones o especies iónicas libres en la sustancia que será calentada. El campo eléctrico genera un movimiento iónico como el de las moléculas tratando de auto orientarse debido al rápido cambio de dicho campo. Esto causa un supercalentamiento instantáneo. La temperatura de la sustancia también puede afectar la conducción iónica: cuando la temperatura incrementa, la transferencia de energía es más eficiente (Hayes, 2002).

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

Dado que el método hidrotermal asistido por microondas, permite la síntesis de nanoestructuras de manera más eficiente, al tener un control sobre las condiciones termodinámicas (presión, temperatura y tiempo de reacción), las nanopartículas de sulfuro de molibdeno sintetizadas mediante este método poseerán una morfología uniforme y un tamaño homogéneo. Por otro lado, la interacción entre la radiación de microondas con el óxido de grafeno produce la desoxigenación y producción de óxido de grafeno reducido, quedando algunos grupos funcionales que contienen oxígeno, dichos grupos funcionales pueden absorber los iones precursores del sulfuro de molibdeno y suministrar sitios de nucleación para la formación de nanopartículas de sulfuro de molibdeno en la superficie del óxido de grafeno reducido. Además, el uso de un surfactante evita la formación de capas superpuestas de sulfuro de molibdeno y óxido de grafeno.

3.2 Objetivo general

- Sintetizar nanoestructuras de sulfuro de molibdeno soportadas en óxido de grafeno reducido por un método hidrotermal asistido por microondas y caracterizar sus propiedades morfológicas y estructurales por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (XRD), respectivamente.

3.3 Objetivos particulares

- Sintetizar nanoestructuras de sulfuro de molibdeno por medio de un método hidrotermal asistido por microondas.
- Determinar las condiciones óptimas para la obtención de nanoestructuras con tamaños y morfologías homogéneas.
- Caracterizar cristalinidad, morfología y composición elemental de las nanoestructuras de sulfuro de molibdeno soportadas sobre grafeno

mediante Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS), Espectroscopia Infrarroja (FT-IR) y por Espectroscopia RAMAN

- Determinar las posibles aplicaciones de las nanoestructuras sintetizadas.

4. JUSTIFICACIÓN

Es bien sabido que los nanomateriales con morfología y tamaños específicos son de gran interés e importancia porque pueden exhibir diferentes propiedades físicas y químicas, aunque su composición química es la misma.

Hasta el momento se han sintetizado diferentes morfologías de sulfuro de molibdeno, sin embargo, es todavía un reto fabricar algunas estructuras nuevas con morfología controlada. Entre los diversos métodos, la síntesis hidrotermal se considera como una forma efectiva debido a sus méritos como condiciones suaves de síntesis, manipulación sencilla y buena cristalización de los productos.

Sumándose a las ventajas de los métodos no tradicionales como la disminución de la temperatura de procesamiento y la obtención de materiales de mayor grado de pureza; la síntesis hidrotermal y la síntesis hidrotermal asistida por microondas se presentan como una alternativa atractiva para la obtención de nanoestructuras con alta potencialidad de uso industrial y en investigación.

5. METODOLOGÍA

5.1 Reactivos utilizados

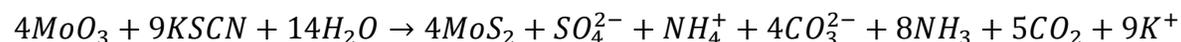
- Óxido de grafito
- Bis (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) Sigma-Aldrich
- Trióxido de molibdeno (MoO_3) Sigma-Aldrich
- Tiocianato de potasio (KSCN) Sigma-Aldrich

5.2 Equipos utilizados

- Reactor de microondas Synthos 3000 Anton Parr
- Estufa de Vacío Thermo Scientific 3608
- Centrífuga HETTICH UNIVERSAL 320

5.3 Síntesis de las nanoestructuras

Las nanoestructuras de sulfuro de molibdeno se sintetizaron por un método hidrotérmico asistido por microondas usando trióxido de molibdeno (MoO_3) que fue reducido de Mo (VI) a Mo (IV) con tiocianato de potasio en solución acuosa. Además de actuar como agente reductor, el tiocianato de potasio se utilizó como fuente de azufre para la formación de los sulfuros de molibdeno. La reacción propuesta es la siguiente:



Para la obtención del grafeno se dispersaron 0.05 gr de óxido de grafito en 15 ml de agua desionizada con agitación magnética durante 30 minutos y posteriormente se sonicó por 30 minutos para separar sus capas y formar óxido de grafeno. Al mismo tiempo se hicieron tres disoluciones; a) 0.75 gr de AOT en 20 ml agua desionizada, donde el surfactante (AOT) actúa como espaciador entre las capas de óxido de grafeno y también actúa como punto de nucleación para la formación de nanopartículas del sulfuro de molibdeno; b) se disolvieron 0.135 gr de MoO_3 en 5 ml de agua desionizada y c) 0.36 gr de KSCN en 10 ml de agua

desionizada, siendo las dos últimas soluciones los precursores de molibdeno y azufre respectivamente para la formación del sulfuro de molibdeno.

Terminado el proceso de disolución, se mezcló el óxido de grafeno dispersado y la solución de AOT; posteriormente se agregaron las soluciones de KSCN y MoO₃.

La mezcla fue colocada en un vial con agitador magnético y se introdujo al reactor de microondas iniciando el tratamiento hidrotérmico asistido, el calentamiento se realizó en 10 minutos hasta llegar a 190°C y se dejó reaccionar por 7 minutos, seguido de una etapa de enfriamiento por 15 minutos. Terminada la reacción, las nanoestructuras fueron recuperadas mediante separación por decantación con ayuda de una centrifuga y lavadas con agua desionizada. Finalmente se secaron a 60° durante 1 hora en un horno de vacío.

En la figura 5.1 se describe el procedimiento experimental mediante un esquema de bloques.

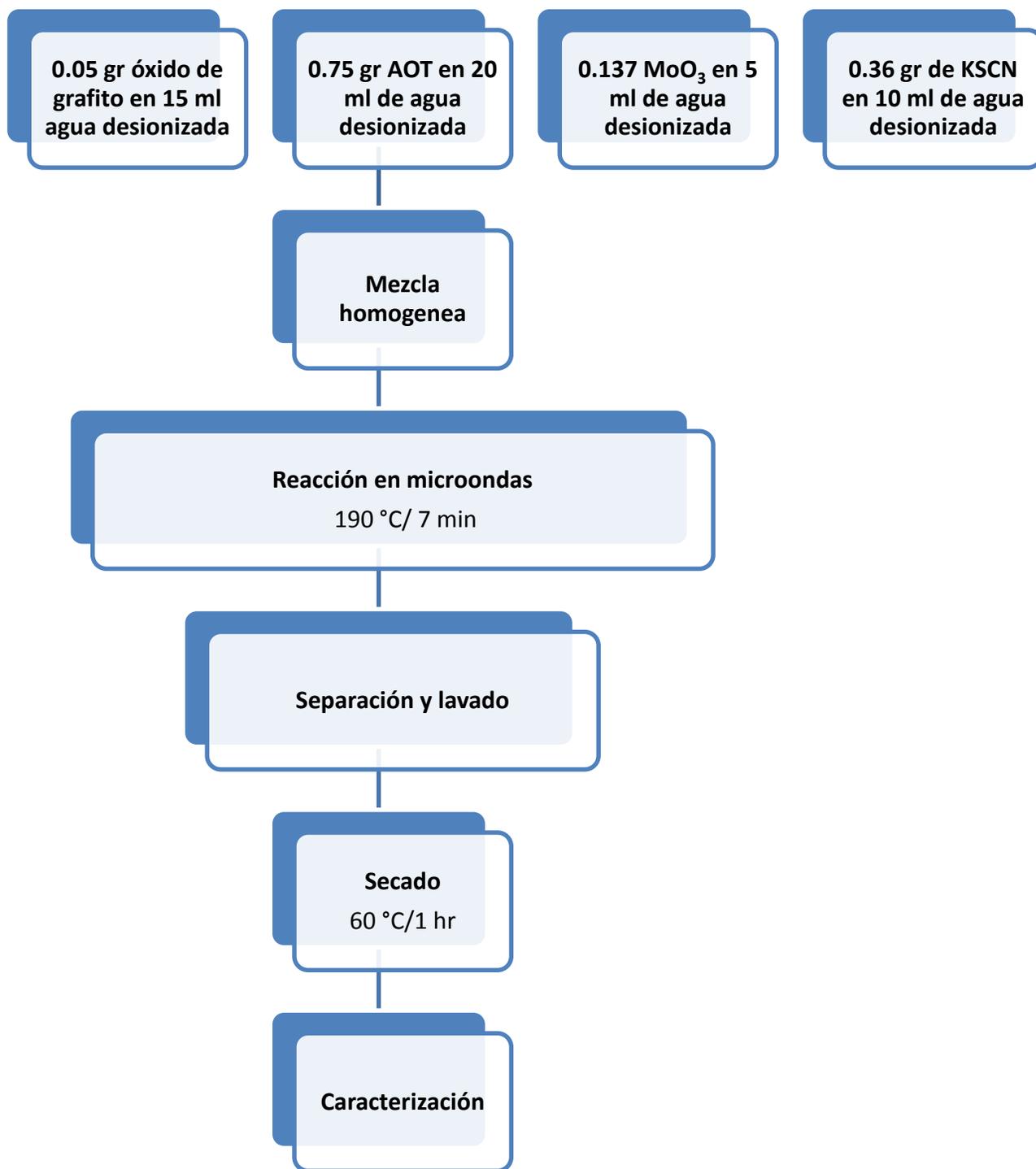


Figura 5-1 Esquema del proceso de síntesis de las nanoestructuras

5.4 Técnicas de Caracterización

El material sintetizado fue analizado mediante diferentes técnicas de caracterización para determinar sus propiedades estructurales, morfológicas y químicas.

5.4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología y distribución de las nanoestructuras, así como del soporte, se analizaron por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo, de alta resolución, marca HITACHI, modelo SU-8200. Las muestras fueron montadas en un porta-muestras de aluminio y se usó adhesivo de plata. Se utilizaron electrones secundarios para estudiar la morfología del grafeno y las nanoestructuras, y electrones retrodispersos para estudiar la distribución de las nanopartículas sobre el grafeno.

Las imágenes fueron obtenidas con un voltaje de aceleración de 5 kV, en condiciones del alto vacío y sin recubrimiento de oro. Las ampliificaciones de las imágenes fueron 7 000x, 100 000x y 120 000x.

5.4.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

La composición química elemental de las nanoestructuras y el grafeno fue determinada mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).

Los espectros de las muestras se tomaron en conjunto con las imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido mediante un equipo Bruker Nano X-Flash 6|10 operado a voltaje de aceleración de 10 kV con un ángulo de incidencia de 30° y a una distancia de trabajo de 12 mm. La preparación de la muestra fue la misma usada para la obtención de las imágenes en SEM.

5.4.3 Espectroscopía Infrarroja

La modificación del óxido de grafito se analizó mediante Espectroscopia Infrarroja, se llevó a cabo en un espectrofotómetro Spectrum Two de la marca PerkinElmer. Las muestras fueron mediadas en un rango de 4000 a 500 cm^{-1} ,

mediante la preparación de pastillas con KBr, con una compactación del material con una presión de 10 Ton.

5.4.4 Espectroscopia RAMAN

El grado de funcionalización que tienen el grafeno se determinó mediante Espectroscopia RAMAN. Las muestras se colocaron sobre un porta muestras de vidrio y fueron analizadas con un láser con una longitud de onda de 785 nm y el rango de medición fue de 800 a 3 000 cm^{-1} .

5.4.5 Difracción de Rayos X

El análisis se llevó a cabo en un difractómetro marca Rigaku, modelo Ultima IV, bajo una fuente de radiación tipo $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Las muestras se montaron en un porta muestras de aluminio y se analizaron a temperatura ambiente. Las muestras fueron medidas en un rango de 5 a 80° en la escala de 2θ , a una velocidad de 10°/min y con un muestreo de 0.02s, usando un detector ultrarrápido de estado sólido DteX Ultra.

6. RESULTADOS

6.1 Difracción de Rayos X

Las nanoestructuras fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X con la finalidad de identificar las estructuras cristalinas presentes en el material sintetizando.

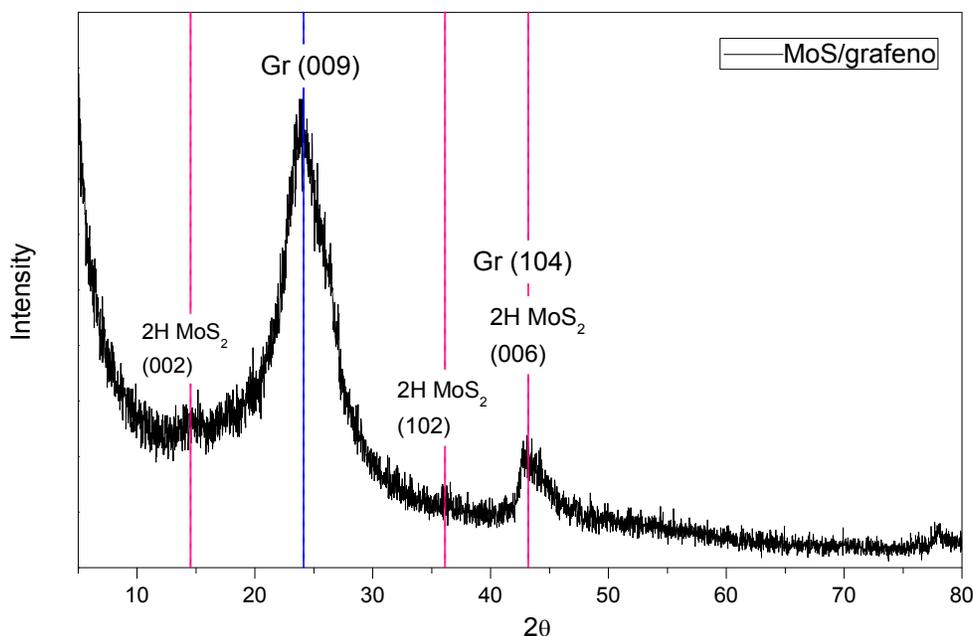


Figura 6-1 Patrón de XRD del sulfuro de molibdeno soportado en óxido de grafeno

En el difractograma mostrado en la figura 6-1, se identificaron las reflexiones de Bragg características del disulfuro de molibdeno (MoS₂) con estructura hexagonal 2H. Se muestran las reflexiones correspondientes a los planos (002), (102) y (006), de acuerdo con el archivo PDF JCPDS-ICDD #75-1539.

Se identificó la reflexión de Bragg característica del grafeno en $2\theta = 24^\circ$, correspondiente al plano (009). Thomas N. Blanton y colaboradores reportan esta

reflexión como característica del óxido de grafeno reducido (Thomas N. Blanton, 2013).

Se observa claramente que las intensidades de las reflexiones de los planos del 2H-MoS₂ son muy débiles y presentan una forma de pico amplia, esto puede ser atribuido a una baja cristalinidad, a una alta dispersión y a un tamaño pequeño de nanopartícula de sulfuro de molibdeno, lo cual es característico de los materiales nanoestructurados.

6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para observar la morfología del material y la distribución de las nanoestructuras se hizo un análisis mediante electrones secundarios. En la figura 6-2 se observa la morfología típica del grafeno corrugado; asimismo, se observan nanoestructuras distribuidas de manera uniforme en su superficie.

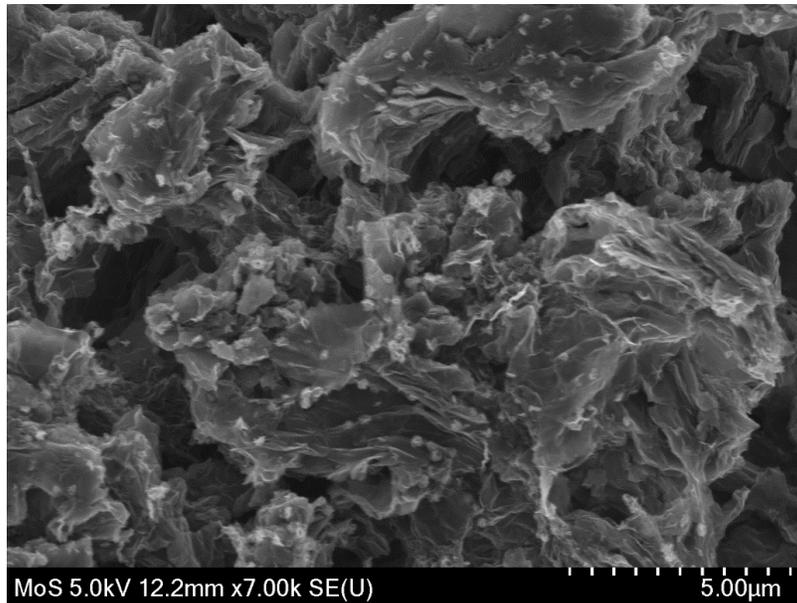


Figura 6-2 Distribución de nanopartículas sobre óxido de grafeno

Para corroborar que las nanoestructuras son de sulfuro de molibdeno se hizo un análisis por medio de electrones retrodispersos debido a que éstos responden a la composición elemental de la muestra, es decir, muestran un contraste

dependiendo del número atómico. Las regiones conformadas por elementos con un mayor número atómico aparecen como zonas brillantes en relación con las zonas donde existen elementos con menor número atómico. Por lo que, debido a que el molibdeno y el azufre tienen números atómicos mayores que el del carbono, en aquellas regiones que presenten un mayor brillo habrá mayor abundancia de átomos de azufre y molibdeno. En la figura 6-3 se observa que las nanopartículas son más brillantes, lo que indica que efectivamente, están compuestas de átomos más pesados que el carbono.

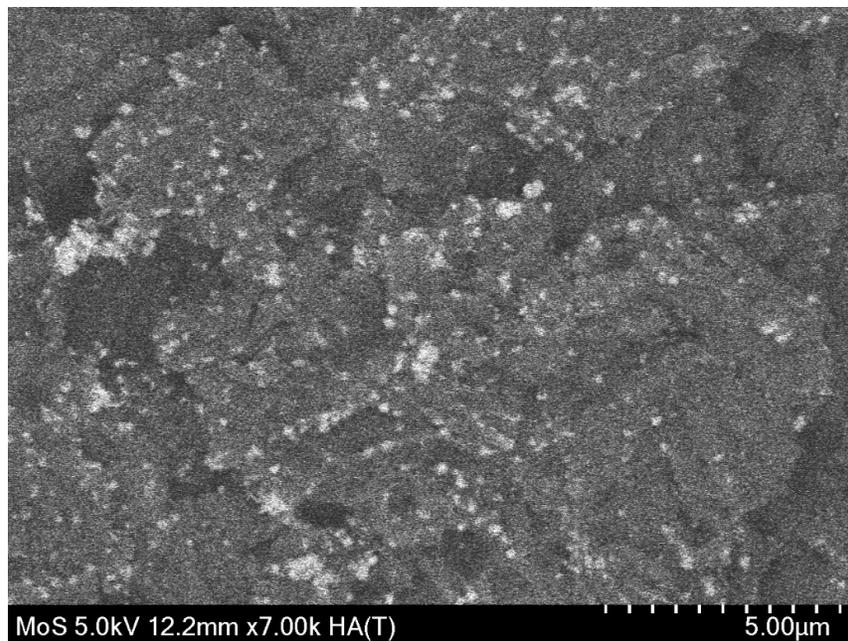


Figura 6-3 Identificación de las nanopartículas mediante electrones retrodispersos.

Haciendo un acercamiento a las nanoestructuras como se muestra en la figura 6-4, a mayores ampliaciones, se puede observar que las nanopartículas no son esféricas o sólidas, sino que presentan una morfología tipo flor. Dichas estructuras están formadas a partir del acomodo de capas de sulfuro de molibdeno con un punto en común de nucleación, tal como ha sido reportado por Guotang Tang y por Beibei Sheng (Beibei Sheng, 2014) (Guogang Tang, 2012). El diámetro aproximado de las nanopartículas “tipo flor” es de 200 nm, mientras que el espesor de las capas exfoliadas es de alrededor de 5 nm..

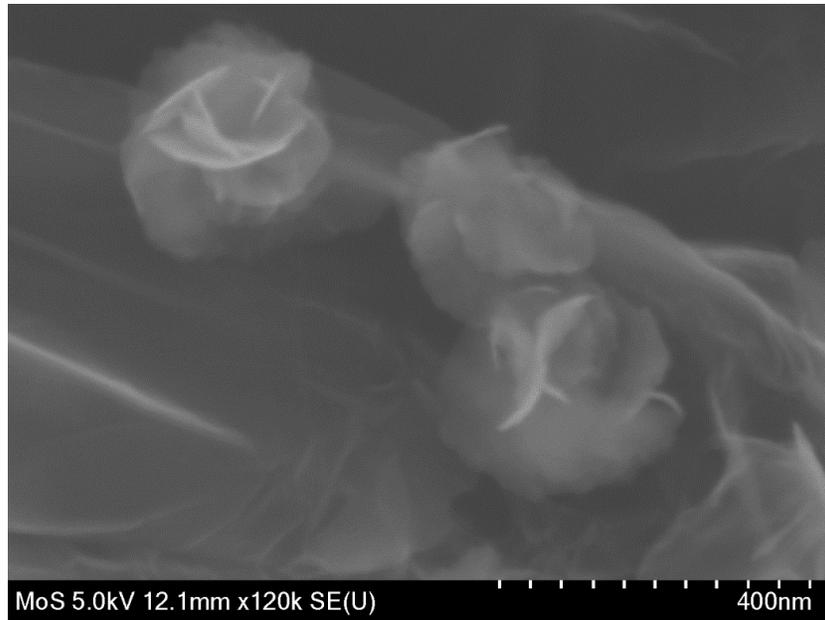


Figura 6-4 Morfología tipo flor de las nanopartículas sintetizadas sobre grafeno.

Observando las nanopartículas de forma transversal (Figura 6-5) se puede ver que están formando una sola fase con el óxido de grafeno, lo que sugiere que el sulfuro de molibdeno interactúa químicamente con el óxido de grafeno.

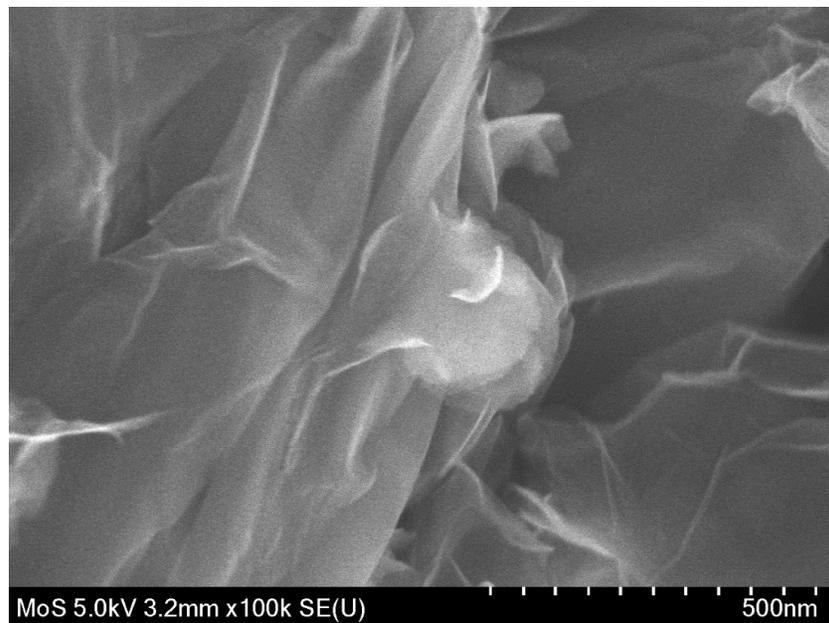


Figura 6-5 Interfase entre las nanopartículas y el soporte de grafeno

6.3 Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS)

Por medio de Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS) se determinó la composición elemental. Se realizó un análisis sobre las nanopartículas y un mapeo para determinar la distribución de los elementos azufre y molibdeno en las muestras.

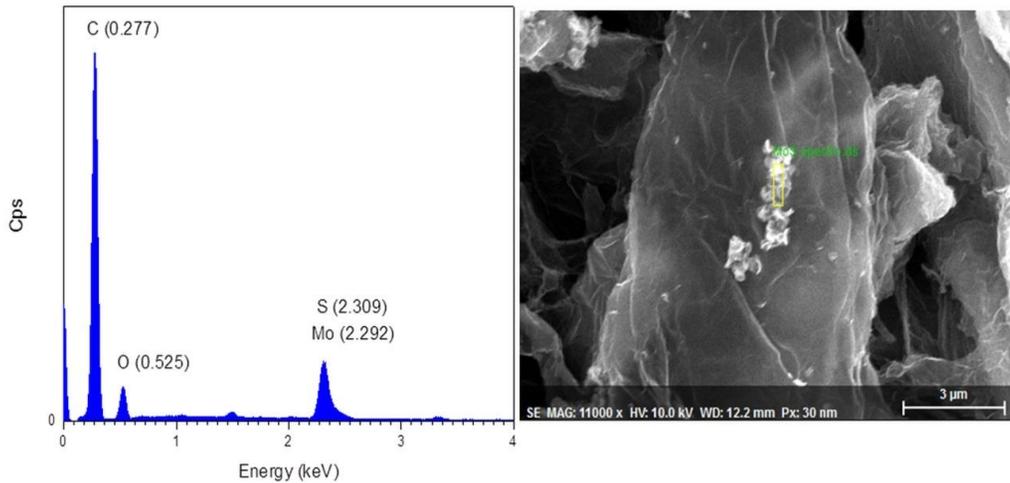


Figura 6-6 Espectro EDS de las nanoestructuras

El espectro de emisión de energía (figura 6-6) muestra la presencia de las bandas correspondientes al carbono, oxígeno, molibdeno y azufre.

Para determinar la distribución elemental en las nanoestructuras con forma de flor y el grafeno se hizo un mapeo por medio de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X, mismo que se muestra en la figura 6.7: además de la distribución elemental puede apreciarse la topografía de la superficie.

La imagen 6.7 A) está formada solo por los electrones secundarios pueden observarse algunas partículas con forma de flor sobre el óxido de grafeno.

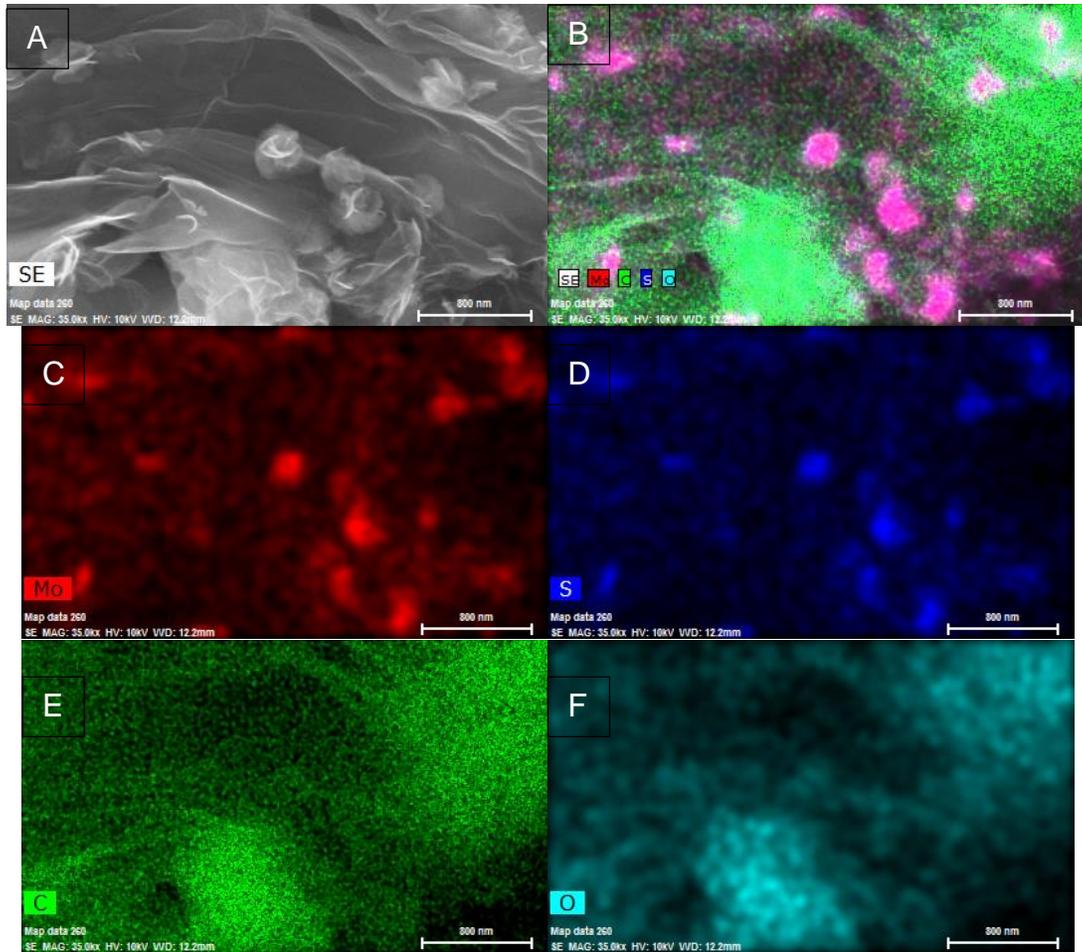


Figura 6-7 Mapeo composicional de las nanoestructuras

Las imágenes 6.7 C) y 6.7 D) muestran que el molibdeno y el azufre se encuentran en zonas puntuales, dichas zonas son las nanoestructuras en forma de flor, por lo que se demuestra que las nanoestructuras están compuestas de sulfuro de molibdeno, mientras que las imágenes E) y F), que corresponden al carbono y el oxígeno, respectivamente, muestran que estos elementos se encuentran distribuidos homogéneamente en toda la superficie. La imagen 6.7 B) corresponde a la composición del mapeo general de la muestra, en esta se observa, debido al tono que presentan las partículas, que estas contienen molibdeno y azufre, mientras que el sustrato solo presenta carbono y oxígeno. Una vez más, se demuestra que las nanoestructuras en forma de flor corresponden a sulfuro de

molibdeno, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante Difracción de rayos X.

6.4 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

EL espectro infrarrojo mostrado en la figura 6.8 muestra claramente la disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos funcionales del óxido de grafeno; las bandas características aparecen en 3437 y 1616 cm^{-1} , que corresponden a la vibración molecular del grupo OH. Se puede observar también que la banda correspondiente a los grupos C=O, ubicada en 1725 cm^{-1} , disminuye su intensidad, de la misma forma desaparece la banda en 1108 cm^{-1} , correspondiente al grupo C – O – C.

La disminución de estas bandas se atribuye a la reducción del óxido de grafeno y a que los grupos oxigenados presentes dan lugar a los puntos de unión entre el sulfuro de molibdeno y el grafeno.

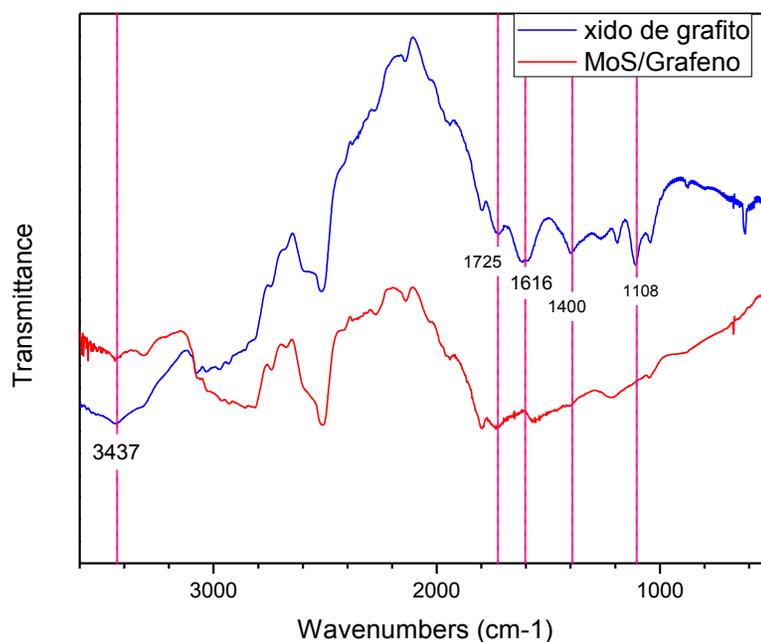


Figura 6-8 Espectros Infrarrojos de óxido de grafeno y sulfuro de molibdeno/grafeno

6.5 Espectroscopia RAMAN

Por medio de Espectroscopia Raman se evaluó el grado de sustitución que presenta el grafeno, el cual presenta tres bandas características en 1580, 1350 y 2700 cm^{-1} llamadas G, D y 2D, respectivamente.

La anchura de la banda 2D es sensible al número de capas que presenta el grafeno, mientras que la intensidad de la banda G aumenta de manera casi lineal con el número de hojas del grafeno. La banda D se asocia con la concentración de defectos estructurales e imperfecciones.

La relación entre las bandas D y G es un método para determinar el nivel de dopaje del grafeno I_D/I_G .

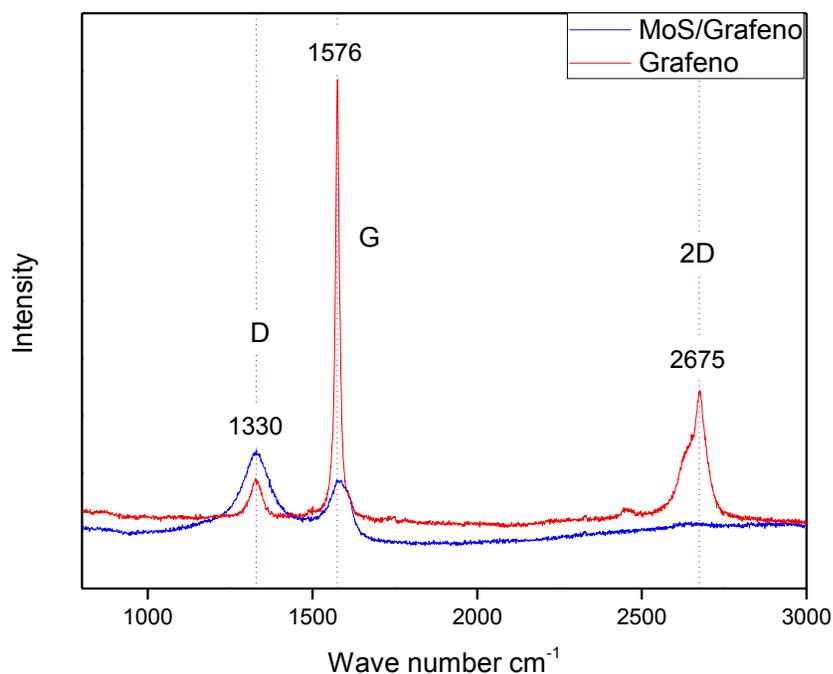


Figura 6-9 Espectro Raman del sulfuro de molibdeno soportado en el grafeno.

Como puede observarse en la figura 6-9 la intensidad de la banda D en la gráfica correspondiente a MoS/grafeno presenta mayor intensidad que la banda que presenta el grafeno, lo que sugiere que el grafeno que contiene sulfuro de molibdeno presenta mayor desorden que el grafeno.

La relación encontrada entre las bandas D y G es de 0.211 para el grafeno solo y 1.28 para el grafeno con sulfuro de molibdeno, lo que indica el aumento de defectos y vacantes debido a la interacción con el sulfuro de molibdeno.

De acuerdo con lo anterior, es evidente que se logró sintetizar con éxito nanoestructuras de sulfuro de molibdeno soportadas en óxido de grafeno reducido por un método hidrotérmal asistido por microondas y caracterizar sus propiedades morfológicas y estructurales.

Ahora bien, estos sistemas MoS₂/grafeno pueden ser utilizados en reacciones de hidrotreatmento como hidrosulfuración, hidrosnitrogenación o rompimiento de moléculas aromáticas.

7. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar con éxito nanoestructuras de sulfuro de molibdeno soportadas en óxido de grafeno reducido por un método hidrotérmal asistido por microondas.

Mediante el análisis de rayos X se determinó la fase cristalina del sulfuro de molibdeno obtenido corresponde a la estructura hexagonal 2H del MoS₂. Asimismo, se identificó la reflexión de Bragg característica del óxido de grafeno reducido.

La cristalinidad del sulfuro de molibdeno es baja, comparado con el sulfuro de molibdeno prístino, lo cual está asociado a una baja cristalinidad, a una alta dispersión y a un tamaño pequeño de nanopartícula de sulfuro de molibdeno, lo cual es característico de los materiales nanoestructurados.

El análisis de las nanoestructuras mediante microscopía electrónica de barrido comprueba que el sulfuro de molibdeno se encuentra en forma de nanopartículas con morfología tipo flor y que éstas están distribuidas de manera uniforme sobre el grafeno. El tamaño promedio de las nanopartículas es de aproximadamente 200 nm, mientras que el espesor de las capas exfoliadas es de alrededor de 5 nm.

La composición elemental de las nanopartículas y el soporte fue determinada por Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDS), donde se demostró que las nanopartículas están formadas por azufre y molibdeno.

Las Espectroscopias Raman e Infrarroja permiten determinar el grado de sustitución del grafeno, la primera muestra un grado de sustitución de 1.28, mientras que el espectro infrarrojo muestra la disminución de las intensidades de las bandas correspondientes a los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno lo que indica que las nanopartículas se encuentran soportadas en el grafeno y no se encuentran de manera aislada.

8. ANEXO

8.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La emisión de Rayos X se produce al bombardear un metal con electrones de alta energía. Cuando los electrones penetran en el metal se desaceleran y emiten radiación en un intervalo de longitudes de onda, denominándose esta radiación continua Bremsstrahlung. Sobre esta aparecen superpuestos picos agudos de alta intensidad. Estos picos tienen origen en la interacción de electrones incidentes con los electrones de las capas internas de los átomos: una colisión expulsa un electrón y un electrón de mayor energía desciende a la vacante, emitiendo el exceso de energía como un fotón de rayos X. (Cortés, 2006) Dicho fotón de rayos X posee una longitud de onda característica, pues su frecuencia (ν) está determinada por la fórmula de Planck ($E = h\nu$), donde E corresponde a la diferencia de energía entre los cuales ocurre la transición electrónica.

La difracción ocurre cuando frentes de onda monocromáticos de rayos X son dispersados elásticamente por los átomos de una muestra cristalina, produciendo un patrón de interferencia entre los haces difractados. La ubicación en el espacio de los máximos de interferencia constructiva (llamados reflexiones de Bragg) depende de la longitud de onda de la radiación (λ), del ángulo de incidencia (θ) y de la distancia entre planos atómicos (d), misma que se obtiene mediante la Ley de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Dado que la longitud de onda utilizada es constante, al variar el ángulo de incidencia se obtendrá una gráfica de los máximos de interferencia (o reflexiones de Bragg) en lo que se denomina un difractograma. Dicho difractograma (o patrón de difracción) es característico de cada estructura cristalina o compuesto cristalino, lo cual se usa para identificarlo al compararlo con una base de datos internacional.

8.2 Microscopía Electrónica de Barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (SEI, Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (BEI, Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies (Egerton, 2005).

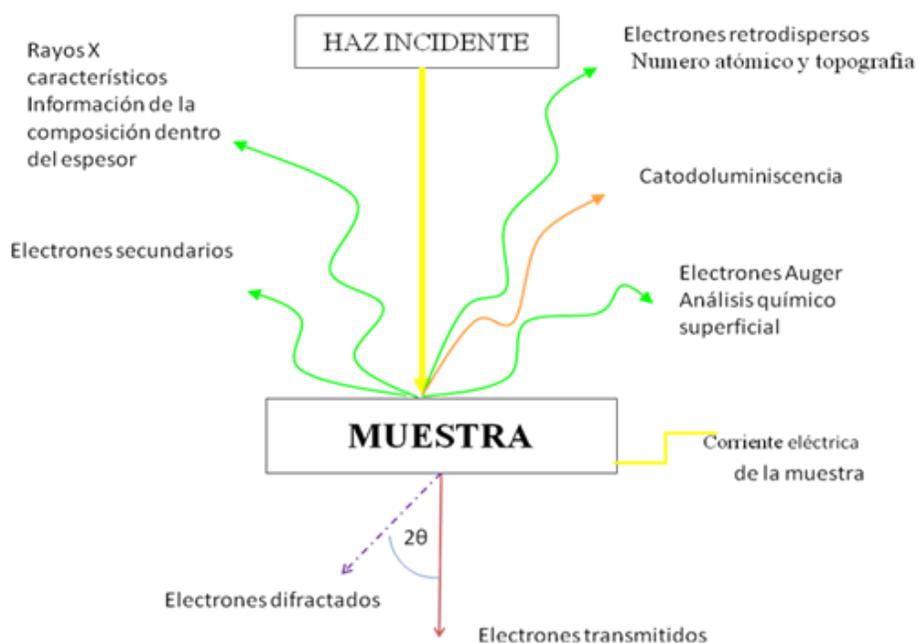


Figura 8-1 Señales generadas por la interacción del haz de electrones con la muestra

8.3 Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDS)

El análisis EDS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra hasta con tamaño tan pequeño como de algunos micrómetros cúbicos. El material de muestra es bombardeado con electrones de un SEM y los rayos X producidos son colectados con un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una longitud de onda (o energía) de emisión característica y puede ser identificado por ésta.

Cuando el haz de electrones colisiona con los electrones de las capas más internas de los átomos de la muestra, saca un electrón de su sitio, creando una vacancia; ésta es ocupada por un electrón de las capas más externas. La transición de la capa externa a una interna genera radiación X. Si la transición se produce en las capas cercanas a la interna se llama radiación de tipo K y sus correspondientes subdivisiones de acuerdo a los subniveles de energía son: $K\alpha$,

$K\beta$, $K\theta$. Si la transición ocurre en las capas más externas a la capa interna, se llama transición L, M, N, etc. y tienen las mismas subdivisiones de K. Para que se originen todas estas transiciones, los átomos deben tener electrones suficientes para producir todas las capas necesarias de electrones (Russ, 1984).

8.4 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de $0,78$ a $1000\ \mu\text{m}$. Según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (de $0,78$ a $2,5\ \mu\text{m}$), medio (de $2,5$ a $50\ \mu\text{m}$) y lejano (de 50 a $1000\ \mu\text{m}$).

El principio de funcionamiento de ésta espectroscopia se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada.

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Para interactuar con la radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados (Skoog, 2001).

8.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo su identificación. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar de ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

El análisis se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente por una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$ son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a las variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la moléculas le corresponderá un valor determinado de la energía molecular (Cano, 2015).

9. REFERENCIAS

A.A. Tsyganenko, F. C. (2004). FTIR study of unsupported molybdenum sulfide—in situ synthesis and surface properties characterization. *Applied Catalysis A: General*, 89–197.

Afanasiev, P. (2003). Genesis of Vesicle-Like and Tubular Morphologies in Inorganic Precipitates: Amorphous Mo Oxysulfides. *The Journal of physical chemistry*, 2678–2683.

Alexandra Buchsteiner, A. L. (2006). Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 22328–22338.

Andrea, R. (2008). Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. *Small*, 310–325.

Beibei Sheng, J. L. (2014). Effects of excess sulfur source on the formation and photocatalytic properties of flower-like MoS₂ spheres by hydrothermal synthesis. *Materials Letters*, 153-156.

Belanger, D. (1993). Physicochemical characteristics of electrochemically deposited molybdenum sulfide and polypyrrole-tetrathiomolybdate/molybdenum trisulfide composite electrodes. *Chemistry of Materials*, 861–868.

Bezverkhy, I. (2002). Preparation and chemical transformation of surfactant-templated hybrid phase containing [MoS₄]²⁻ anions. *Materials Research Bulletin*, 161–168.

C. N. R., R., & Pisharody, K. P. (1976). Transition Metal Sulfides. *Progress in Solid State Chemistry*, 10(4), 207-270.

Cano, V. G. (2015). Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones. *ReserarchGate*.

- Cortés, H. F. (2006). *Fundamentos de Cristalografía*. Colombia: Elizcom.
- Daniel R. Dreyer, S. P. (2009). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 228-240.
- Daocheng Pan, Q. W. (2007). Low-Temperature Synthesis of Oil-Soluble CdSe, CdS, and CdSe/CdS Core–Shell Nanocrystals by Using Various Water-Soluble Anion Precursors. *Journal of Physical Chemistry*, 5661-5666.
- Davim, J. P. (2013). *Tribology of Nanocomposites*. Portugal: Springer.
- Egerton, R. F. (2005). An Introduction to Microscopy. En *Physical Principles of Electron Microscopy* (págs. 17-19). United States of America: Springer.
- Guodong Du, Z. G. (2009). Electronic Supplementary Information for: Superior stability and high capacity of restacked molybdenum disulfide as anode material for lithium ion batteries. © *The Royal Society of Chemistry*.
- Guofu Ma, H. P. (2 de Diciembre de 2012). In situ intercalative polymerization of pyrrole in graphene analogue of MoS₂ as advanced electrode material in supercapacitor. *Journal of Power Sources*(229), 72-78.
- Guogang Tang, J. S. (2012). Synthesis and characterization of flowerlike MoS₂ nanostructures through CTAB-asisted hydrothermal process. *Materials Letters*, 9-12.
- Hayes, B. L. (2002). *Microwave Synthesis*. U.S.A: CEM Publising.
- I. Bezverkhy, P. A. (2000). Aqueous preparation of highly dispersed molybdenum sulfide. *Inorganic chemistry, 2000 - ACS Publications*, 5416–5417.
- Jijun Zhao, L. L. (2015). *Graphene Oxide: Physics and Applications*. London: Springer Science.

K.E. Marchand, M. T. (2003). Investigation of AOT-based microemulsions for the controlled synthesis of MoS₂ nanoparticles: an electron microscopy study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 239–248.

Karthikeyan Krishnamoorthy, G. K. (12 de Noviembre de 2013). Supercapacitive properties of hydrothermally synthesized sphere like MoS₂ nanostructures. *Materials Research Bulletin*, 499-502.

L.F. Flores-Ortiz, M. C.-J.-C.-A. (2006). Synthesis and structural characterization of molybdenum sulfide tubulenes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 813–824.

Lansdown, A. (1999). *Molybdenum Disulphide Lubrication*. Amsterdam: Elsevier Science.

Lin Ma, W.-X. C.-D. (2009). Synthesis and characterization of MoS₂ nanostructures with different morphologies via an ionic liquid-assisted hydrothermal route. *Materials Chemistry and Physics*, 400-405.

Marchand, K. (2003). Las moléculas de tensioactivo poseen un grupo de cabeza hidrófilo y una cola hidrófoba, y pueden ser fácilmente auto monta en micelas esféricas o en forma de varilla en el agua, cuando la concentración del tensioactivo alcanza un valor ligeramente superior. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 239–248.

Martín, J. M. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Mohamed Kamel Chine, F. S. (2011). Hydrothermal Synthesis of V₃O₇·H₂O Nanobelts and Study of Their Electrochemical Properties. *Materials Sciences and Application*, 964-970.

Nicole Berntsen, T. G. (2003). A Solvothermal Route to High-Surface-Area Nanostructured MoS₂. *Chemistry of Materials*, 4498–4502.

Nin, G. V. (2000). *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas*. México: Fondo de Cultura Económica.

Paredes, J. I. (2008). Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir*, 10560–10564.

Pavel Afanasiev, G.-F. X. (1999). Surfactant-Assisted Synthesis of Highly Dispersed Molybdenum Sulfide. *Chemistry of Materials*, 3216–3219.

Pavel, A. (2008). Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. *Elsevier*, 159-182.

Poole, C. P. (2003). *Introducción a la nanotecnología*. España: Reverté.

Puntes, V. F. (2001). Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. *Science*, 2115-2117.

Qing Lia, M. L. (12 de Marzo de 2004). Simple solution route to uniform MoS₂ particles with randomly stacked layers. *Materials Research Bulletin*, 981-986.

Ratner, M. A. (2003). *Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea*. USA: Pearson.

Russ, J. C. (1984). Energy Dispersive Spectrometers. En J. C. Russ, *Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis* (págs. 17-41). USA: Butterworths Monographs in Materials.

Schutte, W. J. (1960). Determination of the 2D Incommensurately Modulated Structure of Mo₂S₃. En W. J. Schutte, *Structures of Modulated Crystals* (págs. 96-99).

Shutao Wang, C. A. (2010). Synthetic Fabrication of Nanoscale MoS₂-Based Transition. *Materials*, 401-433.

Skoog, D. A. (2001). *Principios de análisis instrumental*. Madrid: Mc Graw Hill.

Sun-II Mho, C. V. (2009). Hydrothermal Synthesis of H₂V₃O₈ Nanobelts from V₂O₅ Xerogels for Lithium Battery Applications. *Journal of the Korean Physical Society*, 2420-2424.

Swapan K. Pati, T. E. (2011). *Graphene and Its Fascinating Attributes*. Singapore: World Scientific.

Takeuchi, N. (2009). *Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un nuevo mundo átomo por átomo*. México: Fondo de Cultura Económica.

Th. Weber, J. C. (1995). Structure of Amorphous MoS₃. *J. Phys. Chem.*, 9194-9200.

Thomas N. Blanton, D. M. (2013). CHARACTERIZATION OF X-RAY IRRADIATED GRAPHENE OXIDE COATINGS USING X-RAY DIFFRACTION, X-RAY PHOTOELECTRON OSCOPY, AND ATOMIC FORCE MICROSCOPY. *Powder Diffraction*, 68-71.

Topsøe, H. (1981). In situ Mossbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: Evidence for and Nature of a Co-Mo-S Phase. *Journal of Catalysis*, 433-452.

Victor F. Puentes, K. M. (2001). Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. *Science*, 2115-2117.

Yoneyama, Y. (1999). A new method for preparing highly active unsupported Mo sulfide. Catalytic activity for hydrogenolysis of 4-(1-naphthylmethyl) bibenzyl. *Catalysis Today*, 19-27.

Yumei Tian, X. Z. (2006). Synthesis of amorphous MoS₂ nanospheres by hydrothermal reaction. *Yumei Tian*, 527–529.

Zelenski, C. M. (1998). Template synthesis of near-monodisperse¹ microscale nanofibers and nanotubules of MoS₂. *Journal of American Chemical Society*, 734–742.

Zuoli Hea, W. Q. (2016). Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Applied Materials Today*, 23–56.