



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Zacatenco

PROGRAMA DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA.

**Estudio de la evolución de las fases de MoS₂ obtenido
mediante síntesis orgánica.**

T E S I S

Que presenta

M. en C. Araceli Flores Conde

Para obtener el grado de

DOCTORA EN CIENCIAS

En

NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

Directores de la tesis:

Dr. Daniel Bahena Uribe

Dr. Mauricio Ortega López

Ciudad de México

Febrero, 2022

Dedicatoria

A Dios, a mi madre Guillermina, mi hermano Michel Antonio, mi abuelita Ana María, a mis tíos Hilda y German Conde, por ser grandes pilares para conseguir cada uno de mis sueños, pero sobre todo agradezco todo el esfuerzo y el apoyo económico que me han proporcionado incondicionalmente.

Con todo mi cariño hacia el cielo, a mi padre José Antonio, mis abuelos Maurilio Conde y Ángela Ramos.

Agradecimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca proporcionada durante mis estudios de posgrado y al CINVESTAV por las facilidades otorgadas y especialmente, por brindarme la oportunidad de estudiar en este reconocido centro de investigación.

A mis directores de tesis, el Dr. Daniel Bahena y el Dr. Mauricio Ortega, por sus enseñanzas invaluable, apoyo, paciencia y sus importantes contribuciones que me han brindado durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

A los miembros del comité revisor, los Doctores Francisco Morales Leal, Alejandro Ávila García, Arturo Maldonado Álvarez y Jaime Santoyo Salazar por su paciencia, enseñanza, aportaciones y apoyo invaluable para conmigo durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Jaime Santoyo, por permitirme usar su laboratorio y poder continuar con mi trabajo de tesis doctoral. Al Dr. Sergio Armando Tomás Velázquez, por compartir sus conocimientos y apoyo en las mediciones en XPS, para la culminación de este trabajo. Al Dr. José Luis Reyes Rodríguez por su valiosa contribución durante el desarrollo de este trabajo. A los Doctores José Gerardo Cabañas y Arturo Isaías Martínez Enríquez, por todo el apoyo brindado para la obtención de grado. También quiero agradecer a los Doctores Yasuhiro Matsumoto, Esteban Díaz Torres, Omar Solorza, Enrique Campos y Manuel Alejandro Pérez por sus valiosas contribuciones y todo el apoyo brindado.

Al Físico Josué Esaú Romero Ibarra del laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME) y al Dr. Jorge Roque de la Puente del Laboratorio Avanzado de Nanoscopía electrónica por sus enseñanzas y apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Al personal del área técnica como Ing. Rosa María Nava, Álvaro Guzmán Campuzano, Ing. Miguel Ángel Avendaño, M. en C. Adolfo Tavira, Ing. Miguel Ángel Luna y Julio Magallón por todo su apoyo.

Roxana Yasmin De Lorenz Santos, Beatriz Urrutia, Mónica Davar y Yessenia Cervantes por su apoyo administrativo en el CINVESTAV.

A Ángel Daniel Sánchez Castro, por su amor y cariño invaluable, consejos, paciencia y apoyo incondicional durante la finalización de este trabajo doctoral, y sobre todo por enseñarme a ver el mundo de otra manera.

A mis tías Aurora Neuman y Lety Moreno, por todo el cariño y apoyo brindado, y sobre todo por ser parte de mis sueños.

Agradezco a mis amigos y compañeros de Nanociencias y de la SEES por sus consejos, pláticas, compañía y motivación, especialmente a, Rosa María Nava, Álvaro Guzmán, Josué Romero, Marco Villagrán, Nezahualcóyotl de los Santos, Isaac Lucas, Vianey Urdapilleta, Rosario Herrera, Rodrigo Gómez, Mauricio Espinoza e Isaac Montes.

Índice

Lista de tablas.	I
Lista de figuras	II
Lista de abreviaturas...	V
Resumen.	IX
Abstract..	XI
Capítulo 1. ESTADO DEL ARTE	1
1.1 Antecedentes.	1
1.2 Materiales bidimensionales.	2
1.3 Síntesis de los materiales 2D.	4
1.3.1 Materiales convencionales de dos dimensiones.	6
1.4 Características de MoS₂.	7
1.4.1 Métodos de síntesis para obtener MoS₂ de baja dimensión.	9
1.4.2 Propiedades de MoS₂.	10
1.4.2.1 Aplicaciones de MoS₂.	11
1.5 Definición del problema.	15
1.6 Justificación.	16
1.7 Objetivo General.	16
1.7.1 Objetivos particulares.	16
1.8 Hipótesis.	16
Capítulo 2. Conceptos Teóricos	18

2.1	<i>Mecanismos de Nucleación</i>	18
2.1.1	Cinética de crecimiento.	23
2.2	<i>Forma del cristal</i>	25
2.3	<i>Propiedades y función de los surfactantes en el crecimiento de cristales.</i>	28
2.3.1	Oleilamina.....	30
2.3.2	Ácido oleico.....	30
2.4	<i>Solubilidad</i>	32
2.4.1	Parámetro de solubilidad de HANSEN.	33
2.4.1.1	Cálculo del parámetro de solubilidad de dispersión δD	34
2.4.1.2	Cálculo del parámetro de solubilidad polar δP	35
Capítulo 3. 36		
<i>Técnicas de Caracterización</i>		36
3.1	<i>Difracción de Rayos X</i>	36
3.2	<i>Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR)</i>	36
3.3	<i>Espectroscopía Raman</i>	36
3.4	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>	36
3.5	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)</i>	37
3.6	<i>Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X</i>	37
Capítulo 4. Diseño de la investigación		39
4.1	<i>Efecto de los precursores en el proceso de síntesis del material MoS₂</i> .	39
4.1.1	Proceso de Síntesis de MoS ₂ variando las materias y tiempo de reacción.	39
4.1.2	Resultados.	41
4.1.2.1	Difracción de Rayos-X.	42

4.1.2.2	Espectroscopia Raman.	43
4.1.2.3	Microscopía Electronica de Barrido (SEM).	45
4.1.2.4	Conclusiones.....	46
4.2	<i>Síntesis de MoS₂ variando la concentración molar de ácido oleico y oleilamina.</i>	47
4.2.1	Síntesis de MoS₂ empleando MoO₃ y azufre elemental como precursores....	47
4.2.1.1	Difracción de Rayos -X.	48
4.2.1.2	Espectroscopia Raman.	49
4.2.1.3	Microscopia Electrónica de Barrido.....	51
4.2.1.4	Conclusiones.....	51
4.2.2	Síntesis de MoS₂ empleando Molibdato de amonio y tiourea.....	52
4.2.2.1	Difracción de Rayos-X.	52
4.2.2.2	Espectroscopia Raman.	53
4.2.2.3	Morfología.	55
4.2.2.4	Conclusiones.....	55
4.3	<i>Variación del tiempo de reacción.</i>	56
4.3.1	Difracción de Rayos-X.	56
4.3.2	Espectroscopia Raman.....	57
4.3.1	Conclusiones.	59
4.4	<i>Protocolo para la síntesis de MoS₂.</i>	60
Capítulo 5. Discusión y Analisis de Resultados		63
5.1	<i>Identificación de Fase.</i>	63
5.2	<i>Espectroscopia Molecular.</i>	65
5.2.1	Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).	66
5.2.2	Espectroscopia Raman.	68
5.2.3	Espectroscopia ultravioleta visible.	71
5.3	<i>Microscopía.....</i>	73

5.3.1	Microscopía electrónica de Barrido.	73
5.3.2	Microscopía de Fuerza Atómica.....	74
5.3.3	Microscopía electrónica de transmisión.	76
5.4	<i>Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.</i>	83
5.4.1	XPS de alta resolución del estado Mo3d.	83
5.4.2	XPS de alta resolución del estado S 2p.....	89
5.4.3	XPS de alta resolución del estado C 1s.	92
5.4.4	XPS de alta resolución del estado O 1s.	95
5.5	<i>Análisis termogravimétrico.....</i>	98
5.6	<i>Discusión de resultados.</i>	100
5.7	CONCLUSIONES.	102
5.8	<i>Recomendaciones.....</i>	104
5.9	<i>Referencias.</i>	105
Anexo A	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	115
Anexo B	<i>Artículos Publicados</i>	117

Lista de tablas.

Tabla 4.1	Etiquetado de las muestras de acuerdo con los precursores empleados, así como tiempo y temperatura de reacción, utilizando oleilamina como solvente, agente reductor y estabilizante.	42
Tabla 4.2	Número de onda teórico y experimental de las muestras P8MoS ₂ , P6MoS ₂ , P5MoS ₂ , P3MoS ₂ , P7MoS ₂ , P8MoS ₂ del espectro Raman de la figura 4.2, de acuerdo con el modo vibracional.	45
Tabla 4.3	Etiquetado de las muestras de acuerdo con los precursores empleados, así como tiempo y temperatura de reacción, utilizando una mezcla de oleilamina y ácido oleico como solvente, agente reductor y estabilizante.	48
Tabla 4.4	Número de onda teórico y experimental de las muestras P2EII, P4EII y P6EII del espectro Raman de la figura 4.5, de acuerdo con el modo vibracional.	50
Tabla 4.5	Denominación de las muestras de acuerdo con la variación de la concentración molar.	52
Tabla 4.6	Modos vibracionales teóricos y experimentales de Espectroscopía Raman.	54
Tabla 4.7	Denominación de las muestras de acuerdo con el tiempo de reacción empleado.	56
Tabla 4.8	Modos vibracionales teóricos y experimentales del Espectro Raman	58
Tabla 5.1	Denominación de las muestras de acuerdo con la razón molar utilizada	63
Tabla 5.2	Valores experimentales y teóricos de las bandas observadas en el espectro FTIR (Fig. 5.2)	67
Tabla 5.3	Valores experimentales y teóricos de las bandas observadas del espectro Raman (Fig. 5.3)	70
Tabla 5.4	Indexación por FFTT	79
Tabla 5.5	Energía de enlace del proceso de deconvolución de Mo 3d	88
Tabla 5.6	Energía de enlace del proceso de deconvolución de S2p	91
Tabla 5.7	Energía de enlace del proceso de deconvolución de C1s	94
Tabla 5.8	Energía de enlace del proceso de deconvolución de O1s	97

Lista de Figuras

Figura 1.1	Origen del mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia de los dicalcogenuros de transición metálica MX_2 .	8
Figura 1.2.	Modulación simétrica del transporte de carga por tensión en dirección opuesta a la polarización	15
Figura 2.1	Curva de solubilidad para varios tipos de sistemas de cristalización hipotéticos, curva 1 hace referencia a la solución isotérmica, curva 2 hace referencia a una solución supercongelada y curva 3 hace referencia a una solución sobrecalentada.	19
Figura 2.2	Teoría de nucleación clásica; dependencia del tamaño de núcleo sobre la energía libre de Gibbs para diferentes razones de saturación (S). Si $\Delta G > 0$ no ocurre la formación espontánea, $\Delta G = 0$ ocurre un equilibrio temporal, y $\Delta G < 0$ ocurre una formación espontánea de una fase sólida.	22
Figura 2.3	Movimiento de una molécula de soluto solvatada.	25
Figura 2.4	Comparación de la tasa de crecimiento hipotético de las dos caras (G_1 y G_2) en función de la proporción de saturación.	27
Figura 2.5	Molécula de un anfifílico	29
Figura 2.6	Configuración del ácido oleico en su forma a) cis y b) trans.	31
Figura 2.7	Disociación del ácido oleico.	32
Figura 4.1	Difractograma de Rayos-x de las muestras P_8MoS_2 , P_6MoS_2 , P_5MoS_2 , P_3MoS_2 , P_7MoS_2 , P_8MoS_2 .	43
Figura 4.2	Espectro Raman de las muestras P_8MoS_2 , P_6MoS_2 , P_5MoS_2 , P_3MoS_2 , P_7MoS_2 , P_8MoS_2 .	44
Figura 4.3	Micrografías de las muestras, a) P_3MoS_2 , b) P_6MoS_2 y c) P_7MoS_2 .	45
Figura 4.4	Difractograma de Rayos de X de las muestras P_2EII , P_4EII y P_6EII .	49
Figura 4.5	Espectro Raman de las muestras P_2EII , P_4EII y P_6EII .	50
Figura 4.6	Micrografías de las muestras, a) P_2EII , b) P_4EII y c) P_6EII .	51
Figura 4.7	Difractograma de Rayos-X de las muestras P_1EII , P_3EII y P_5EII .	53
Figura 4.8	Espectro Raman de las muestras P_1EII , P_3EII y P_5EII .	54
Figura 4.9	Espectro Raman de las muestras P_1EII , P_3EII y P_5EII .	55
Figura 4.10	Difractograma de Rayos-X de las muestras P_3MoS_2 , P_8EII , P_9EII y P_{10EII} .	57

Figura 4.11	Espectro Raman de las muestras P3MoS ₂ , P8EII, P9EII y P10EII.	58
Figura 5.1	Difracción de Rayos-X de las muestras MoS ₂ -Oam100%-Oac0%, MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, MoS ₂ -Oam50%-Oac50%, MoS ₂ -Oam25%-Oac75% y MoS ₂ -Oam0%-Oac100%. Los planos en color rojo hacen referencia al patrón de referencia PDF-00-037-1492, mientras que las de color azul y negro pertenecen a los patrones de referencia PDF-01-073-5260 y PDF-00-005-0508, respectivamente.	65
Figura 5.2	FTIR de las muestras de las muestras MoS ₂ -Oam100%-Oac0%, MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, MoS ₂ -Oam50%-Oac50%, MoS ₂ -Oam25%-Oac75% y MoS ₂ -Oam0%-Oac100%.	67
Figura 5.3	Espectroscopía Raman de las muestras MoS ₂ -Oam100%-Oac0%, MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, MoS ₂ -Oam50%-Oac50%, MoS ₂ -Oam25%-Oac75% y MoS ₂ -Oam0%-Oac100%.	70
Figura 5.4	UV-VIS de las muestras MoS ₂ con diferente razón molar de Oam y Oac. a) muestras en polvo, b) muestra dispersada en cloroformo la línea negra hace referencia a MoS ₂ -Oam100%-Oac0%, la línea roja a MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, línea azul MoS ₂ -Oam50%-Oac50%, línea magenta MoS ₂ -Oam25%-Oac75%, línea verde MoS ₂ -Oam0%-Oac100%.	72
Figura 5.5	Microscopía electrónica de Barrido de las muestras MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, MoS ₂ -Oam50%-Oac50% y MoS ₂ -Oam0%-Oac100%.	73
Figura 5.6	Micrografía de AFM y perfil de las muestras, a) MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, b) MoS ₂ -Oam50%-Oac50% y c) MoS ₂ -Oam0%-Oac100%.	75
Figura 5.7	Microscopía electrónica de Transmisión de las muestras a) MoS ₂ -Oam100%-Oac0%, b) MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, c) MoS ₂ -Oam50%-Oac50% d) MoS ₂ -Oam25%-Oac75% y MoS ₂ -Oam0%-Oac100%.	78
Figura 5.8	Espectroscopía de energía dispersiva correspondiente a la muestra MoS ₂ -Oam75%-Oac25%.	81
Figura 5.9	Espectroscopía de energía dispersiva correspondiente a la muestra MoS ₂ -Oam50%-Oac50%.	82
Figura 5.10	Espectro XPS global (survey), correspondiente a las muestras; MoS ₂ -Oam100%-Oac0%, MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, MoS ₂ -Oam50%-Oac50%, MoS ₂ -Oam25%-Oac75%, y MoS ₂ -Oam0%-Oac100%	86

Figura 5.11	Espectro XPS correspondiente a Mo 3d de las muestras; MoS ₂ -Oam100%-Oac0%, MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, MoS ₂ -Oam50%-Oac50%, MoS ₂ -Oam25%-Oac75%, y MoS ₂ -Oam0%-Oac100%	87
Figura 5.12	Espectro XPS correspondiente a S 2p de las muestras; MoS ₂ -Oam100%-Oac0%, MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, MoS ₂ -Oam50%-Oac50%, MoS ₂ -Oam25%-Oac75%, y MoS ₂ -Oam0%-Oac100%	91
Figura 5.13	Figura 5.13 Espectro XPS correspondiente a C 1s de las muestras; MoS ₂ -Oam100%-Oac0%, MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, MoS ₂ -Oam50%-Oac50%, MoS ₂ -Oam25%-Oac75%, y MoS ₂ -Oam0%-Oac100%	93
Figura 5.14	Espectro XPS correspondiente a O 1s de las muestras; MoS ₂ -Oam100%-Oac0%, MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, MoS ₂ -Oam50%-Oac50%, MoS ₂ -Oam25%-Oac75%, y MoS ₂ -Oam0%-Oac100%.	96
Figura 5.15	Análisis termogravimétrico (línea negra) y derivada de peso (línea azul) de las muestras MoS ₂ con diferente razón molar de Oam y Oac, (a) MoS ₂ -Oam100%-Oac0%, (b) MoS ₂ -Oam75%-Oac25%, (c) MoS ₂ -Oam50%-Oac50%, (d) MoS ₂ -Oam25%-Oac75% y (e) MoS ₂ -Oam0%-Oac100%	99

Lista de abreviaturas.

E_g	Ancho de banda.
EPC	Acoplamiento electrón-fonón.
2D	Material de dos dimensiones.
IFR	Infrarrojo.
B.V.	Banda de valencia.
B.C.	Banda de conducción.
TMDs	Dicalcogenuros de metales de transición.
1T,	Estructura tetragonal, comportamiento metálico.
2H	Estructura hexagonal, carácter semiconductor.
3R	Estructura romboédrica, comportamiento semiconductor.
Γ	Punto gama.
CVD	Deposición química de vapor.
MoO ₃	Trióxido de molibdeno.
Oam	Oleilamina.
Oac	Ácido oleico.
FET	Transistor de efecto de campo.
PCE	Eficiencia de conversión de potencia.
EDLC	Condensador electroquímico de doble capa.
HER	Reacción de evolución del hidrogeno.
$\Delta\hat{G}$	Energía libre de Gibbs.
κ_B	Constante de Boltzmann
μ_1	Potencial químico de compuesto 1.
μ_2	Potencial químico de compuesto 2.
$\Delta\hat{S}$	Entropía molar.
$\Delta\hat{H}$	Cambio de entalpía para la transformación de fase.
Pcte	Presión constante.
Tcte	Temperatura constante.
C _{eq}	Concentración del soluto en equilibrio
$v(= B_0 r^3)$	Volumen.
ϱ	Energía libre de la superficie por unidad de área.

B_v	Es el factor de conversión del volumen para una esfera $4\pi/3$.
v	Volumen del embrión precipitado.
B_a	Es el factor de conversión de área, para una esfera 4π .
$a(= B_a r^2)$	Superficie del agregado.
S	Razón de saturación.
$[A^{2+}]_{eq}$	Concentración iónica de la componente A en equilibrio.
$[B^-]_{eq}$	Concentración iónica de la componente B en equilibrio.
K_{sp}	Solubilidad del producto, dependiente del orden de reacción.
$\Delta G(r)$	Energía total libre de Gibbs de una partícula con radio r .
ΔG_{max}	Altura máxima de la energía libre de Gibbs.
r_{std}^*	Tamaño crítico estándar.
J_{max}^{Het}	Núcleos extranjeros presentes por unidad de volumen.
t	Tiempo requerido para una nucleación heterogénea sobre todos los núcleos extranjeros.
τ	Tiempo de inducción.
α	Factor de entropía de una superficie.
E_s	Es la energía de enlace del sólido.
E_f	Es la energía de enlace del fluido.
h_i	Distancia de la cara.
γ_i	Energía de la superficie específica.
k_i	Constante de la tasa.
S	Cara de escalón.
K	Cara de vuelta.
F	Cara plana.
$\frac{dR}{dt}$	Tasa de crecimiento.
k_i	Constante de la tasa
m_i	Depende sobre el mecanismo de crecimiento y de las condiciones de crecimiento reales.
G_2	Cara dos.
G_1	Cara uno.

C=C	Doble enlace de carbono.
V	Volumen molar del solvente puro.
E	Energía de vaporización.
HSP	Parámetro de solubilidad de Hansen.
δ	Parámetro de solubilidad.
δ_D	Parámetro de cohesión de dispersión.
δ_H	Parámetro de cohesión de hidrogeno.
T_0	Temperatura de saturación del soluto.
T	Temperatura
E_D	Energía cohesiva de dispersión.
E_P	Energía cohesiva polar.
E_H	Interacción de enlace de hidrogeno.
T_b	Temperatura de ebullición.
T_c	Temperatura crítica.
DM	Momento dipolar.
XRD	Difracción de Rayos-X.
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión.
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido.
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X.

Resumen

En este trabajo de tesis, se reporta un estudio experimental sobre la síntesis y evolución de las fases cristalinas de nanocristales de MoS₂ preparados en solución. La síntesis de MoS₂ se realizó utilizando MoO₃ y S como precursores, en presencia de oleilamina (Oam) y ácido oleico (Oac). Estos compuestos orgánicos actúan como solvente, agente reductor y estabilizante en el proceso de síntesis. En el estudio se varió la razón volumétrica Oam a Oac con la finalidad de observar su influencia en la estructura del material. Dando como resultado la obtención de la fase 1T-MoS₂ a través de esta metodología, el cual es menos costosa que las otras técnicas reportadas actualmente. Cabe resaltar la importancia la fase 1T-MoS₂, la cual presenta un comportamiento metálico.

Los resultados muestran que conforme el volumen de ácido oleico se incrementa, la estructura del material MoS₂ se modifica sustancialmente. En ausencia de ácido oleico (100% Oam) los nanocristales presentan la estructura hexagonal de MoS₂ (2H-MoS₂) la cual tiene una coordinación prismática trigonal (coordinación de los seis átomos de azufre alrededor del molibdeno), y que se reporta tener un comportamiento semiconductor. Sin embargo, cuando se tiene una mezcla de oleilamina y ácido oleico, con una concentración de ácido oleico mayor a 25 % y menor a 75%, una mezcla de fases de 2H-MoS₂ y 1T-MoS₂ parecen coexistir en los nanocristales preparados. La fase 1T-MoS₂ tiene una estructura tetragonal con una coordinación octaédrica y se reporta tener un comportamiento metálico. Este cambio de fase 2H a 1T se atribuyó a la intercalación de un complejo ácido-base producido por la interacción del ácido oleico con la oleilamina. En esta interacción ácido oleico cede el catión hidrógeno (H⁺) permitiendo la coordinación con los iones metálicos. Esto ayuda a promover la fase 1T-MoS₂.

A un volumen mayor del 75% de ácido oleico, la fase predominante de los nanocristales fue MoO₃, indicando que el ácido oleico no tiene la capacidad reductora para producir las especies iónicas Mo y S necesarias para formar MoS₂. A un volumen mayor del 100% de ácido oleico, se observaron todos sus estados de

oxidación (Mo^{6+} , Mo^{5+} y Mo^{4+}), por lo que fue posible observar las trazas de la fase 1T- MoS_2 .

Adicionalmente, se observó que tanto como Oam y Oac actúan como fuente de carbono, es decir, hay una capa de carbono entre cada capa de MoS_2 , y podría considerarse que el proceso de síntesis también actúa como una forma de exfoliación. La presencia de la capa de carbono entre capas de MoS_2 puede corroborarse por el pico de difracción localizado a $2\theta=17^\circ$ y la forma de material funcionalizado en el difractograma, así como la presencia de C/C=C en XPS.

La relevancia de este trabajo es la demostración de que las fases 2H y 1T de MoS_2 pueden ser obtenidas variando la relación volumétrica entre la oleilamina y el ácido oleico mediante síntesis coloidal, la cual es menos costosa que otras técnicas reportadas. El proceso de intercalación de iones metálicos (litio principalmente) es usualmente utilizado para obtener la fase 1T- MoS_2 y es necesario contar con un equipo especializado.

Abstract

In this thesis work, an experimental study in the colloidal synthesis and crystalline phase evolution of MoS₂ nanocrystals are reported. The synthesis of MoS₂ was performed using MoO₃ and elementary sulfur as precursor in an environment of oleylamine (Oam) and oleic acid (Oac). These organic compounds behaves as surfactant, solvent and reducing agent in the synthesis process. In the study the volumetric ratio Oam and Oac was varied in order to observe its influence on the structure of the material. As a result, phase 1T-MoS₂ is obtained through this methodology, which is less expensive than the other techniques currently reported. It is important to highlight the importance of phase 1T-MoS₂, which has a metallic behavior.

The results show as volumetric concentration of oleic acid has been increased the MoS₂ structure has been substantially modified. With a volumetric concentration of 100% of oleylamine a 2H-MoS₂ was developed, which has hexagonal structure with trigonal prismatic coordination (coordination of the six sulfur atoms around the molybdenum) and has semiconductor character. Nevertheless, with a mixture of oleylamine and oleic acid, with a concentration of oleic acid greater than 25% and less than 75% a mixture of phases 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ coexisted. The 1T-MoS₂ phase has trigonal structure with an octahedral coordination and metallic behavior. This change is due to the strongest deprotonation from oleic acid promoted by oleylamine among other amines, allowing the coordination with metallic ions. This promotes to 1T-MoS₂ phase growths

With an oleic acid volume greater than 75%, the predominant phase of the nanocrystals was MoO₃, which indicated that oleic acid is not able to produce S and Mo ionic species to produce MoS₂. Finally, at oleic acid volumetric concentration of 100%, all the oxidation state of Molybdenum was observed (Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ y Mo⁴⁺), so the 1T-MoS₂ phase was observed with a low intensity.

On the other hand, Oam and Oac behave as carbon source i.e., the space between each monolayer of MoS₂ is filled with a carbon layer and it is considered as exfoliation method. The presence of carbon layer is corroborated by the diffraction peak at $2\theta=17$ and the functional material shape in the X-ray diffraction pattern, as well as the presence of C/C=C in XPS.

The importance of this work is that 2H-MoS₂ and 1T-MoS₂ were obtained by a variation of volumetric concentration of Oam y Oac in the synthesis colloidal, which is not expensive as other methods. The ionic metallic intercalation process (lithium) was usually employed to obtain 1T-MoS₂ phase.

CAPÍTULO 1.

ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se abordarán los diferentes estudios que se han realizado cuando MoS₂ pasa de su forma volumétrica a un material de dos dimensiones (2D), así como el efecto que tienen sus propiedades físicas, eléctricas y estructurales. Provocando que las aplicaciones de este material sean vastas, como; circuitos electrónicos digitales, almacenamiento de energía, sensores de gas, dispositivos fotónicos, bio-Sensores, dispositivos piezoeléctricos, supercondensador, catalizadores, dispositivos de almacenamiento de energía, y en dispositivos termoeléctricos. Cabe aclarar, que el proceso de síntesis tiene efecto sobre las propiedades de MoS₂ 2D.

1.1 Antecedentes.

El interés de estudiar los materiales de dos dimensiones surgió, cuando el grafeno fue exfoliado a través de grafito, por el método de scotch tape. Al estudiar las propiedades de dicho material este prometía grandes avances tecnológicos, en aplicaciones electrónicas y fotoelectrónicas, pero el hecho de ser un material semiconductor sin ancho de banda o ancho de banda cero, no fue posible manipular ciertas propiedades de éste; lo que provocó que los investigadores se enfocaran sus investigaciones en materiales de tres dimensiones con estructura de capas, como los dicalcogenuros de metales de transición. Los dicalcogenuros de metales de transición tienen una estructura cristalina semejante a la de grafeno, además de poseer un ancho de banda [1], y una estequiometría de MX₂, donde M corresponde a los metales de transición (grupos IV, V y VI) y X hace referencia a los calcogenuros (S, Se y Te). Al ser exfoliados dichos materiales, pasan de ser un material volumétrico a un material de dos dimensiones (2D), por lo que sus propiedades físicas y químicas se ven modifican, es decir, algunos de los calcogenuros de metales de transición poseen transiciones de banda indirecta en su estado

volumétrico, pero al contar con un material de dos dimensiones se tienen transiciones de banda directa [2].

El MoS₂ es uno de los dicalcogenuros de metales de transición que ha sido ampliamente estudiado, ya que cada capa de MoS₂ es atraída por las fuerzas de Vander Waals, la cual por naturaleza son débiles, lo que facilita la exfoliación de materiales volumétricos y permite pasar a un material 2D. Las propiedades de MoS₂ 2D que han sido observadas son: recombinación radiactiva a través de la banda directa, movilidades pequeñas, interacciones spin-orbita, polarización de valle, efecto Valley-Hall, módulos de Young altos comparados con el del acero, gran fuerza mecánica, etc., permitiendo que las áreas de aplicaciones sean vastas, tal como: base de transistores, dispositivos flexibles y ultra delgados, nano-electrónica y optoelectrónica [3], termoeléctricos [4], materiales flexibles [5] y catalizadores [6]. En la aplicación termoeléctrica, estudios teóricos de MoS₂ han demostrado que una monocapa de MoS₂ tiene un coeficiente Seebeck del orden 250 $\mu\text{V/K}$ [4], un fuerte acoplamiento electrón-fonón (EPC), movilidad del electrón de $0.5\text{-}3\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, una conductividad eléctrica alrededor de $16 \times 10^4\text{ Sm}^{-1}$ y cuenta con una sub-banda de mínima energía llamada Q, la cual se encuentra a 82 meV más abajo que el mínimo de la banda de conducción, lo cual lo hace un material prometedor.

1.2 Materiales bidimensionales.

Cuando se tiene un material de una, dos o tres dimensiones, su estructura atómica, y sus características físicas y químicas se verán afectadas, originando efectos que llaman la atención. Esto ha originado tanto una revolución científica como tecnológica, dando lugar a la era de la nanotecnología, permitiendo manipular los materiales a tamaño nanométrico, por las características físicas de cada dimensión

- **Cero dimensiones.** Este tipo de dimensión se caracteriza porque los electrones excitados están confinados en las tres dimensiones, y tienen un comportamiento similar como al de un clúster molecular o atómico, con estados discretos de energía. Generalmente los materiales que tienen este

tipo de dimensión pueden ser utilizados en celdas solares, diodos de emisión de luz, láser, transistores de electrón simple y lociones de protección solar [7].

- **Una dimensión.** Este tipo de material tiene un tamaño nanométrico a lo largo de dos dimensiones, es decir, se tiene un confinamiento cuántico y también coexiste una relación con el área superficial [7].
- **Dos dimensiones.** En este caso la densidad de estados exhibe un incremento del tipo escalón cuasi-continuo por el incremento de la energía de excitación, alterando la forma de la interacción de la energía de excitación con los electrones de valencia [7].
- **Tres dimensiones.** Las nanoestructuras de tres dimensiones tienen un área superficial alta y sus propiedades fisicoquímicas tienen efectos de tamaño cuántico, algo que no sucede en los materiales volumétricos [7].

Pese a las características físicas de cada dimensión, el interés por estudiar materiales de dos dimensiones es que, bajo esta singularidad física, el transporte de calor y de carga es confinado en el plano, debido a que el confinamiento de electrones y las capas están en contacto una con la otra formando interfaces. Además de que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción están en contacto, permitiendo la absorción de luz en un rango amplio del espectro electromagnético, extendiéndose desde el infrarrojo (IFR) hasta el ultravioleta (UV), lo que promueve su uso como dispositivo optoelectrónico, material flexible, etc. Dichos materiales se clasifican como:

- **Sólidos de capas Van der Waals.** Estos materiales se caracterizan por tener, ya sea, un fuerte enlace covalente o un enlace iónico dentro del plano, mientras que fuera del plano puede tener, ya sea, un enlace de hidrogeno o Van der Waals. Los enlaces Van der Waals por naturaleza son débiles (40-70 meV) y tienen una tensión superficial de alrededor 60 a 90 mJ/m², lo que facilita la exfoliación de materiales volumétricos, para tener una o pocas capas. Como consecuencia, en algunos casos, ocurre la formación de puntos de Dirac, y transiciones indirectas a directas. Una familia de materiales de

esta naturaleza son los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs), donde su fórmula química viene dada como MX_2 , donde $M=Mo, Bi, Ta, V, Ti, Nb, W, Hf, Zr$; y $X=S, Se, Te$; así como nitruro de boro hexagonal [8].

- **Capas de sólidos iónicos.** Generalmente este tipo de materiales se encuentran formados por capas 2D poliédricas cargadas que, permanecen unidas por las fuerzas electrostáticas de los cationes fuertemente electropositivos o aniones fuertemente electronegativos. Para llevar a cabo su exfoliación se utiliza cationes o aniones orgánicos. Entre los materiales más convencionales de este tipo se encuentran la perovskita tipo Popper como: $La_{0.90}Eu_{0.05}Nb_2O_7$, $K_{1.5}Eu_{0.5}Ta_3O_{10}$, $KLnNb_2O_7$, $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$, $RbLnTa_2O_7$, $KCa_2Nb_3O_{10}$; y los óxidos metálicos, como: $Eu(OH)_{2.5}(DS)_{0.5}$, $Co_{2/3}Fe_{1/3}(OH)_2^{\frac{1}{3}+}$ [8].
- **Crecimiento superficial de materiales no estratificados** Generalmente este tipo de materiales son sintetizados artificialmente sobre un substrato a través de los métodos de deposición de vapor químico o por crecimiento epitaxial. Algunos materiales de esta naturaleza son: Al_2O_3/SiO_2 , Cu_2N/Cu , $MgO/Mo(001)$ [8].

1.3 Síntesis de los materiales 2D.

- **Método Down-Top.** Con este método se puede obtener una sola capa o pocas capas a partir del material volumétrico, y se pueden utilizar diferentes técnicas como cinta adhesiva, ablación laser e intercalación de litio [7]. Por la técnica de ablación laser se utilizó el sistema Raman caracterizar in situ, obteniendo una monocapa de MoS_2 sin oxidar el material [9]. Con la técnica de intercalación de litio se ha logrado exfoliar el material para obtener una monocapa, pero sus propiedades semiconductoras se ven afectadas, es decir, pasa de ser un material semiconductor a un material con comportamiento metálico, mientras que su composición química no se ve afectada durante el proceso de exfoliación [10]. La técnica de exfoliación líquida por sonicación directa utiliza solventes orgánicos, los cuales van a

depender del tipo de material que se desee exfoliar [11] y por último la exfoliación mecánica, la cual utiliza un material volumétrico, que es frotado con una capa del mismo material volumétrico dejando una gran variedad de láminas adjuntas a la capa, obteniéndose una alta cristalinidad y continuidad macroscópica [12].

- **Método Bottom up.** Con este método es posible obtener una sola capa o algunas capas. La técnica más utilizada es deposición de vapor química. Esta técnica consiste básicamente en calentar los precursores de Mo y S a altas temperaturas para que se evaporen y sean depositados sobre un sustrato en la zona fría [7].
- **Síntesis solvotermal.** En este método generalmente se lleva a cabo una reacción química en un medio acuoso, después el material obtenido es llevado a una autoclave o en algún sistema cerrado para finalizar la reacción. Una de las tantas técnicas de síntesis es el micromixer turbulento, el cual consiste en llevar a cabo una reacción de inyección en frío en un medio acuoso, donde el material obtenido se centrifuga, se lava y seca para después ser llevado al micromixer turbulento [13].
- **Plantilla coloidal suave.** Este tipo de síntesis generalmente representa un método de fase-base de aceite, donde una cadena grande de oleilamina o ácido oleico son utilizados como plantillas coloidales suaves para dirigir el crecimiento del cristal, es decir, estas se intercalan entre los materiales para exfoliar. Este método se ha empleado en nano hojas de CdSe, CuS, SnSe, etc. para que sean separadas. [14].
- **Método Hidrotermal.** Este método ha sido ampliamente utilizado en síntesis de materiales funcionales. El proceso hidrotermal utiliza agua como medio de reacción en un recipiente de acero a presión sellado con revestimientos de teflón, el cual es calentado a una temperatura, que promueva la reacción [15].

1.3.1 *Materiales convencionales de dos dimensiones.*

Aunque la familia de los materiales de dicalcogenuros de metales de transición y de grafeno han sido ampliamente estudiados, existen otros materiales de dos dimensiones que se utilizan en otras áreas como:

- **Nitruro de boro.** Este material es un compuesto sintético que fue descubierto durante la reacción de óxido de boro y cianuro de potasio. Tiene una estructura hexagonal (h-BN) incluyendo las nanohojas (BNNS), una alta resistencia química, una excelente dureza, sus anillos hexagonales hibridan en sp^2 , el espacio entre capas es alrededor de 0.334 nm, tiene propiedades semejantes a las de grafeno y es considerado como el mejor aislante eléctrico. Otras de sus propiedades que lo hacen más interesante que el grafeno es: alta transparencia óptica, ancho de bandas grandes, catodoluminiscencia, alta conductividad térmica, alta resistencia mecánica, resistencia a la oxidación y una estabilidad química superior a los 800 °C debido a que sus capas son apiladas de forma paralela, es decir, están apropiadamente orientadas con respecto al eje c. Por lo que su uso es altamente potencializado en dispositivos electrónicos [7].
- **Silicio y Germanio.** Tienen una estructura hexagonal, su estructura de banda es ambipolar, sus portadores de carga se comportan como fermiones de Dirac sin masa en el punto K, porque las bandas π y π^* atraviesan linealmente el nivel de Fermi, tienen una hibridación sp^3 por lo que se tienen enlaces covalentes Si-Si [16].
- **Capas de óxido y otros aislantes.** Muchos óxidos tienen estructuras de capas, por lo que se pueden vislumbrar como materiales de dos dimensiones. Algunos de estos óxidos son los de plomo Pb, así como sus sales (PbO, $Pb_2O(SO_4)$, Na_2PbO_2), óxidos de fósforo y fosfatos, óxidos de vanadio y molibdeno, y finalmente otros óxidos de metales de transición. Generalmente tienen enlaces covalentes débiles, puentes de óxidos o elementos

intercalados entre sus capas, debido a la presencia de vacancias de oxígeno, lo que limita los métodos de exfoliación. El método de exfoliación más usual es la intercalación de iones de tetrabutilamonio. Las aplicaciones más comunes de estos materiales debido a sus propiedades son: materiales catódicos de batería, superconductores, capas pasivantes, etc. [17].

- **Fósforo y monocalcogenuros del grupo VI.** El fósforo y una monocapa de fósforo negro son materiales semiconductores con transiciones directas de banda a banda, una alta movilidad de alrededor $1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para dispositivos con 10 nm de espesor a temperatura ambiente, tiene una estructura romboédrica y es un material anisotrópico, por lo que las propiedades son diferentes dependiendo la dirección del material. Este material es ampliamente utilizado en el área de superconductividad, termoeléctrica, absorción ultravioleta colosal, etc. Los monocalcogenuros del grupo VI más usuales son: SnS, GeS, SnSe y GeSe; y son materiales isoelectrónicos, es decir, tienen el mismo número de electrones de valencia y la misma estructura, existe una inversión de simetría por lo que hay apertura del spin-orbita [17].

1.4 Características de MoS₂.

Este material, en su forma volumétrica está conformado por varias capas. Entre cada capa existe un enlace del tipo Van der Waals, lo que permite su exfoliación, y así poder obtener un material 2D [18]. Cada centro del átomo molibdeno (Mo) ocupa una esfera de coordinación prismática trigonal, estando enlazados a seis ligandos azufre, originándose un enlace covalente entre estos. Una de las características de este material es su estructura polimórfica, lo que significa que puede cristalizar en otras fases, como 1T, 2H y 3R [18], cada dígito representa el número de capas, mientras que la letra H indica una estructura hexagonal con un grupo espacial P_{63}/mmc [19] correspondiente al número de grupo espacial 194, tiene un comportamiento semiconductor y es térmicamente estable [20], la letra T indica una estructura tetragonal con una coordinación octaédrica, además de tener una fase metaestable metálica; la letra R indica una estructura

romboédrica con una coordinación prismática trigonal [7]. Sus propiedades físicas de MoS₂ en su forma volumétrica son, una ultra baja fricción, extremadamente delgados, flexibles, fuertes [8] y de baja rigidez [21]. El MoS₂ tiene un ancho de banda (E_g) de 1.29 eV, una constante de red de 3.131 Å a 77 K, una energía superficial aproximadamente de 65-75 mJ m⁻² [22], y transiciones indirectas de la banda de valencia (B.V.) a la banda de conducción (B.C.), mientras que una monocapa MoS₂ tiene transiciones directas de la banda de valencia a la banda de conducción, una constante de red $a=6.25$ Å, $c=6.14$ Å [23] y un E_g de 1.9 eV, como resultado del confinamiento cuántico [2].

El MoS₂ hibrida en el orbital 4d del Mo y en el orbital 3p de azufre [22]. En su forma volumétrica el punto gama (Γ) de B.V. está formado por los orbitales $4d_{z^2}$ de Mo y $3d_z^2$ de S. Cuando se tiene una monocapa, dichos orbitales se ven modificados, adquiriendo la forma $4d_{xy}$ y $4d_{x^2-y^2}$ para Mo, mientras que para azufre $3p_x$ y $3p_y$ (Figura 1.1) [7], originando una deformación de la zona de Brillouin [21].

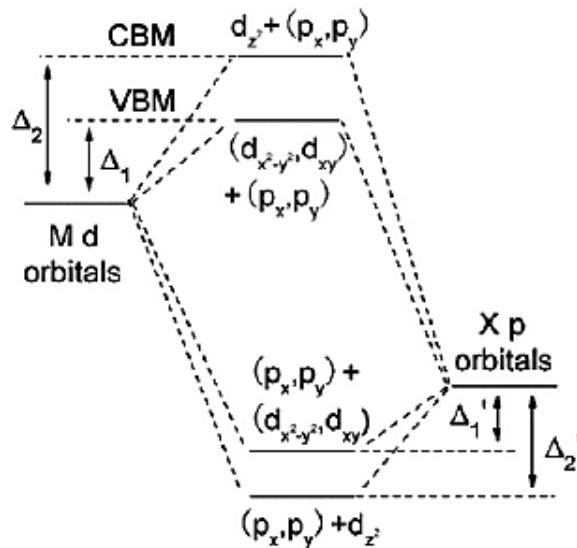


Figura 1.1. Origen del mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia de los dicalcogenuros de transición metálica MX₂ [7].

1.4.1 *Métodos de síntesis para obtener MoS₂ de baja dimensión.*

La síntesis de MoS₂ se ha llevado a cabo por diferentes métodos, así como el uso de diferentes precursores, ocasionando una diferencia en la morfología del material [13], así como en sus propiedades físicas y químicas. Las técnicas más utilizadas para realizar la síntesis de estos materiales son

- **Vía sólido vapor.** Esta técnica utiliza un horno horizontal a través del proceso de deposición y transporte de vapor sin la necesidad de un catalizador. Los polvos de MoS₂ son colocados en el centro del tubo de cuarzo en la zona caliente [24], mientras que una oblea de óxido de silicio es colocada en la zona fría como sustrato de crecimiento. En el proceso de síntesis se necesita una presión 100 mTorr y el tubo debe de contar con un flujo de argón para remover los residuos de oxígeno [25].
- **Método Top Down.** La síntesis de MoS₂ se lleva a cabo mediante clivaje micromecánico obteniéndose una lámina cristalina. Sin embargo, este método no es capaz de producir material a gran escala, así como tener control del espesor y tamaño de la laminilla. En cambio, la exfoliación permite obtener grandes cantidades de material y ser depositados en forma de película delgada por las técnicas de Aerosol coating, injet printing y Doctor blading. Dicho método de exfoliación provoca cambios en su estructura electrónica, es decir, pasa de tener un comportamiento semiconductor a un comportamiento metálico, por lo que, la coordinación del átomo de Mo cambia de trigonal prismático a octaédrico [22]. Tal es el caso de la intercalación de Litio que, promueve el comportamiento metálico, cuando se exfolia MoS₂ [10]. En el caso de ablación laser es posible obtener una monocapa de MoS₂ libre de oxido [9].
- **Método Bottom-up.** Este método incluye varias técnicas para obtener MoS₂. La técnica más usual es deposición química de vapor (CVD), la cual emplea MoO₃ y S elemental como precursores sólidos. El MoO₃ es calentado para

que se evapore, y así se co-deposite sobre el sustrato de azufre sólido una película de Mo. Otra técnica es recubrimiento por inmersión, la cual emplea una solución $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ y un sustrato el cual es sumergido en dicha solución y calentado en presencia de gas sulfuro. En ambos casos se tiene control del espesor, pero no del número de capas [22].

- **Plantilla coloidal suave.** Con este método se puede emplear oleilamina (Oam) o ácido oleico (Oac) como surfactante. Al utilizar oleilamina se han empleado sales metálicas como; molibdato de amonio y tiourea obteniéndose un material con pocas capas [26], mientras que al emplear tetratiomolibdato de amonio y tiourea se obtuvieron nanohojas segregadas [27]. Con las sales de cloruro de molibdeno (V) y difeniltiourea se obtuvieron puntos cuánticos y capas de MoS_2 [28]. En el caso de Oac, con sales de molibdato de amonio y tiourea, se obtuvieron nanohojas apiladas con morfología irregular [29], mientras que con Na_2MoO_4 se obtuvieron nanohojas híbridas 2D y nanohojas funcionalizadas [30].

1.4.2 Propiedades de MoS_2 .

El MoS_2 al ser sintetizado por las técnicas previamente descritas, se observaron tanto cambios físicos como químicos, es decir, en su estructura y la forma de los orbitales d. Tal es el caso de la exfoliación de intercalación de litio, donde se observó que los átomos de litio donan electrones a la banda host de MoS_2 , mientras que los cationes de Li^+ migran dentro del espacio interlaminar, obteniéndose una estructura 1T- MoS_2 con una coordinación octaédrica de los átomos de molibdeno, y un apilamiento aBc, aBc en dirección de la red C [23]. Algunas veces, el proceso de exfoliación provoca que el azufre se encuentre en las orillas del material, lo que ayuda a mejorar su actividad catalítica [31]. Sin embargo, con el método deposición química de vapor (CVD), es posible obtener una monocapa con una simetría hexagonal y alta cristalinidad [32]. Una monocapa de MoS_2 cuenta con una banda de energía directa del punto K a K' en la zona de Brillouin, originándose una inversión de simetría rota. Esta inversión provoca que las interacciones de spin-orbita sean capaces de dividir la banda de valencia de spin

degenerado, por lo que es posible observar un fuerte acoplamiento spin-orbita, y suprimir significativamente la dispersión de spin, para una determinada dirección. Otros efectos que se observan es el incremento de interacción coulombiana, por lo que el apantallamiento dieléctrico se reduce, y es posible observar en un espectro de absorción, picos de absorción de transiciones de excitones [8].

No sólo los procesos de síntesis cambian las características físicas del material MoS₂, sino también los esfuerzos externos, originando cambios en la simetría del cristal del sólido cristalino, así como modificaciones importantes en los bordes de la banda de energía. Cuando el material MoS₂ es sometido a un esfuerzo de tensión se puede formar un canal que ayudaría a la movilidad de los portadores de carga o se formaría un nuevo valle en la banda de conducción, el cual es más bajo en energía que el máximo del borde de la banda de valencia, provocando una transición semiconductor-metal [21]. La formación de dicho valle, y estudios realizados al respecto muestran que las monocapas de MoS₂ tienen dos valles de Dirac de energía-degenerada, en las esquinas de la zona de Brillouin hexagonal. Para distinguir dichos valles se empleó la curvatura de Berry y los momentos magnéticos de los electrones asociados con diferentes valles de signo opuesto y ligados a cantidades medibles [24].

Por otro lado, cálculos teóricos muestran un fuerte acoplamiento spin-orbita ocasionando la abertura de la banda de valencia en la energía mínima de la primera zona de Brillouin. Esto origina un acoplamiento entre el parámetro de valle y spin, y a los dos valles de la misma energía, pero con diferente momento magnético. La interacción de los fotones polarizados con el spin de los huecos los coloca preferencialmente dentro de los valles. Esta polarización del valle se preserva durante una subsecuente recombinación en la emisión de fotones polarizados, lo cual permite la formación de los dispositivos valle-electrónicos [33].

1.4.2.1 Aplicaciones de MoS₂.

- **Circuitos electrónicos digitales:** Como se mencionó previamente, el grafeno fue considerado como un material que podría hacer la base de

circuitos eléctricos, ultra rápidos. Sin embargo, debido a su banda prohibida de energía cero impidieron alcanzar dicha expectativa. Ante este escenario se empezaron a estudiar otros materiales con propiedades estructurales similares a las del grafito, del cual el grafeno es obtenido. Entre estos materiales, se encuentran los calcogenuros de los metales de transición. El MoS₂ ha sido considerado como un buen candidato, para los circuitos antes mencionados, ya que cuenta con una respuesta de corriente on/off superior a 10⁸, además de contar con una movilidad mayor a 1020 cm²V⁻¹S⁻¹ a temperatura ambiente, lo cual lo hace atractivo para ser utilizado en un transistor de efecto de campo (FET) en la entrada superior [7].

- **Almacenamiento de energía:** Se ha logrado obtener una capacitancia aproximadamente 330 F cm⁻³, potencia volumétrica 40~80 W cm⁻³ y una densidad de energía 1.6 ~2.4 mWhcm⁻³.
- **Dispositivos fotónicos:** La aplicación de MoS₂ en esta área se debe principalmente que al formar una heteroestructura MoS₂/ semiconductor en volumen, el nivel de Fermi sufre un cambio, ocasionando una transferencia de carga estática, por lo que hay una disminución en la altura de la barrera de la unión. Sin embargo, cuando se introduce una estructura hexagonal de nitruro de boro h-BN a la matriz de MoS₂ para formar la heteroestructura MoS₂/h-BN/GaAs se percibió que no hay transferencia de carga estática, debido a la afinidad negativa del electrón que tiene h-BN, la cual neutraliza dicha transferencia. Al realizar la medición de eficiencia de conversión de potencia (PCE) se observó que con la heteroestructura MoS₂/h-BN/GaAs se obtuvo un incremento de 6.87 % a 9.03% [34], para un fotodetector.
- **Bio-Sensores:** Los biosensores se basan en el principio de los transistores de efecto de campo, sin embargo, dichos biosensores son utilizados en diferentes áreas, una de ellas es en la detección de cambios de pH en una solución electrolítica. El sensado de pH se basa en la protonación y deprotonación de los grupos OH sobre la compuerta dieléctrica, y dependiendo el valor de pH del electrolito, se origina un cambio en la carga superficial dieléctrica de la compuerta dieléctrica. Cuando se tiene una

solución con un pH bajo, la superficie de los grupos OH tienden a desprotonar ($\text{OH} + \text{H}^+ = \text{OH}_2^+$), originándose cargas positivas sobre el dieléctrico. En el caso de pH altos, la superficie de los grupos OH tienden a desprotonar ($\text{OH} - \text{H}^+ = \text{O}^-$), generándose cargas negativas. Al utilizar una película delgada de MoS_2 con un espesor de 270 nm sobre un substrato de SiO_2/Si , y al realizar la caracterización correspondiente, se observó que el MoS_2 tiene un excelente efecto de activación electrostática a través de la conjugación de biomoléculas y una alta sensibilidad al sensado de pH de 713 por cambio de pH por una unidad, en comparación de otros materiales [35].

- **Dispositivos piezoeléctricos.** El interés de estudiar una monocapa de MoS_2 como material piezoeléctrico ocurrió por el hecho de que estudios teóricos dilucidaron una fuerte piezoelectricidad, la cual no es posible observar cuando dicho material está en forma volumétrica. Estudios experimentales demostraron que cuando una monocapa de MoS_2 está sujeta a un esfuerzo de tensión, las cargas eléctricas efectivas son inducidas en el borde de la monocapa de MoS_2 , como resultado de la polarización de átomos en el esfuerzo del cristal. Las cargas de polarización negativa disminuyen la interfaz de la barrera y conducen el flujo del electrón del electrodo izquierdo al electrodo derecho a través de una carga externa. Los electrones acumulados en la región interfacial entre el electrodo del lado derecho y el MoS_2 ; y las cargas de polarización del efecto de polarización piezoeléctrico son balanceadas por la acumulación de electrones, por lo que el nivel de Fermi alcanza un nuevo equilibrio. Cuando el esfuerzo de tensión es librado en el MoS_2 , la polarización piezoeléctrica de la carga se desvanece inmediatamente y los electrones que previamente se habían acumulado en el electrodo derecho fluyen de regreso al electrodo izquierdo a través de una carga externa que regresa al sistema a su estado original. Cuando se aplica una tensión de 0.53% se genera un pico fuerte de 15 mV y 20 pA, la cual corresponde a una densidad de potencia de 2 mWm^{-2} y una eficiencia de conversión de energía mecánica a eléctrica de 5.08% (Fig. 1.2) [36].

- **Supercondensador.** Para esta aplicación se realiza un crecimiento de una película de MoS₂ sobre un sustrato de cobre (Cu), utilizando la técnica de sputtering Magnetron. Durante el proceso de crecimiento ocurre una pequeña oxidación de Mo, formándose MoO₃ en la interfaz, la cual previene la formación de sulfuros sobre la placa de Cu. Al realizar la medición electroquímica utilizando voltamperometría cíclica y una película delgada de MoS₂ como electrodo, éste exhibe una curva elíptica indicando la presencia de un típico comportamiento de un condensador electroquímico de doble capa (EDLC). Las mediciones de capacitancia del electrodo de MoS₂ como función del número de ciclos a una densidad de corriente de 27.47 mAcm⁻², para una película de MoS₂ con un espesor de 1 μm, tiene aproximadamente 33.0 mF cm⁻² el cual es demasiado grande en comparación al grafeno. Sin embargo, con un espesor de 250 nm se obtiene una capacitancia aproximada de 27.82 mF cm⁻². Este comportamiento se debe principalmente a que la estructura de poro se abre, lo que facilita un acceso grande al electrolito en toda la superficie, pero a su vez hay grandes canales abiertos para una gran transportación de iones y difusión de electrolitos [37].
- **Catalizadores.** En catálisis se ha demostrado que el MoS₂ aumenta el borde de concentración, es decir, el aumento de los sitios activos, mejorando el rendimiento de los electrodos [6]. Esto lo hace ideal para ser utilizado como soporte en la cinética de reacción de evolución del hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés), además de reducir los protones a sobrepotenciales bajos con una alta corriente de densidad, a través de los bordes de los sitios coordinados de azufre [38].
- **Aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía.** Los supercondensadores son clasificados como condensadores electroquímicos de doble capa (EDLS) y pseudocondensadores. La capacitancia de los EDLS surge de la absorción electrostática de los iones en la interfaz, entre el electrodo y el electrolito, mientras que en los pseudocondensadores operan por un mecanismo diferente, donde el proceso faradaico reversible toma lugar, y la reacción química ocurre dentro de los materiales activos y

electrolitos. Ahora bien, se ha observado que al utilizar la fase 1T-MoS₂ como electrodo, se obtienen capacitancias de alrededor 400 a 700 F cm⁻³, con una densidad de energía y potencia de 0.11W h cm⁻¹ y 1.1 W cm⁻³, respectivamente, debido a su hidrofiliidad intrínseca y su alta conductividad combinada e intercalación iónica [39].

- **Materiales termoeléctricos.** Generalmente los materiales termoeléctricos más utilizados son los BiTe, BiSe, PbTe, etc, sin embargo, algunos de estos materiales son tóxicos y costosos. El MoS₂ ha sido estudiado como material termoeléctrico, observando que tiene una conductividad térmica y eléctrica, lo cual no lo hace un buen candidato. Sin embargo, cuando se forma un compuesto con otros materiales, tal es el caso MoS₂ con oxido de grafeno reducido, se obtiene una alta conductividad eléctrica 0.19 S/cm⁻³ a 323 K, un coeficiente Seebeck -91.43 $\mu V/K$ a 323 K, y una baja conductividad térmica 0.22 W/mK a 323 K [40].

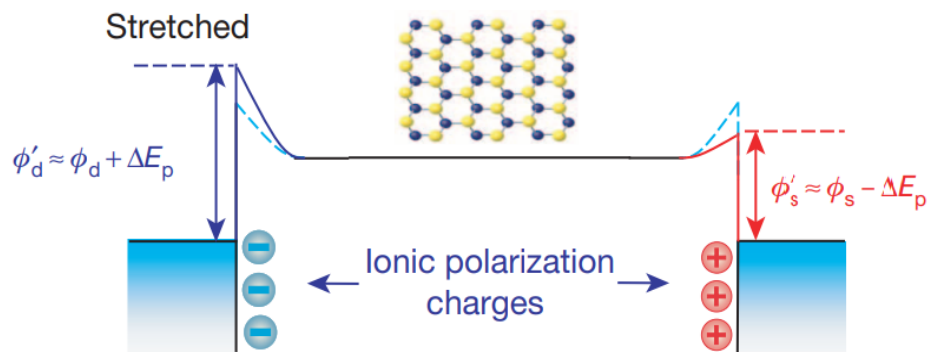


Figura 1.2. Modulación simétrica del transporte de carga por tensión en dirección opuesta a la polarización [38].

1.5 Definición del problema.

Estudiar el efecto volumétrico de los compuestos orgánicos oleilamina (Oam) y ácido oleico (Oac) sobre la estructura de MoS₂ para la obtención de la fase 2H-MoS₂ (comportamiento semiconductor) y 1T-MoS₂ (comportamiento metálico).

1.6 Justificación.

La técnica de síntesis coloidal, empleando una mezcla de oleilamina con ácido oleico, a diferente concentración volumétrica, para obtener el material MoS₂, no requiere de un equipo especializado para poder llevarse a cabo. Dicho material se emplea en la evolución de hidrógeno, que a su vez es utilizado en el diseño funcional en materiales catalíticos, es decir, con esta técnica se puede desarrollar dicho material a un bajo costo.

1.7 Objetivo General.

Observar el efecto de la mezcla de los compuestos orgánicos oleilamina y ácido oleico sobre la morfología y la fase de los monocristales de MoS₂ a través del método coloidal

1.7.1 *Objetivos particulares.*

- Determinar el efecto de las diferentes razones Molares de la mezcla de Oam y Oac.
- Determinar el efecto de diferentes sales y tiempo de reacción, para la obtención de microhojas.
- Caracterizar las muestras a través de espectroscopía FTIR, difracción de Rayos-X, y Microscopía electrónica de Barrido, Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, Microscopía de fuerza atómica y Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X para observar el efecto de la mezcla Oam/Oac.

1.8 Hipótesis.

La realización de una mezcla de oleilamina y de ácido oleico a diferentes concentraciones volumétricas, producirá la formación de hojuelas de MoS₂, semi-

exfoliadas, con la fase 2H-MoS₂, para promover el crecimiento preferencial en las direcciones {101}, {001} y {111}, evitando el crecimiento en otras facetas.

CAPÍTULO 2.

CONCEPTOS TEÓRICOS

En este capítulo se abordará la teoría básica sobre el proceso de síntesis, lo cual implica conocer sobre los mecanismos nucleación y cinética de crecimiento. Además de conocer cómo la forma del cristal puede ser determinada y controlada ya sea térmica o cinéticamente, o por los surfactantes orgánicos empleados en el proceso de síntesis.

2.1 Mecanismos de Nucleación.

La cristalización y precipitación de polvos involucra los procesos de nucleación y crecimiento de una solución sobresaturada. Para obtener una solución sobresaturada, es necesario ajustar la solubilidad de un soluto no reactivo y considerar que la temperatura va a afectar la fuerza impulsora. Cuando se agrega otro compuesto a la reacción, se origina una reacción inducida de precipitados y altas tasas de nucleación. En el caso de que la solubilidad no esté en función de la temperatura (Figura 2.1 curva 1), la evaporación es la que va a inducir la sobresaturación. En el caso de que, la solubilidad dependa de la temperatura se pueden dar dos escenarios, el enfriamiento va a inducir la sobresaturación (figura 2.1 curva 2) o el calor va a inducir la sobresaturación (Figura 2.1 curva 3).

Para poder explicar la transformación de una fase a otra, se utilizan los principios termodinámicos, en este caso particular se utilizará la energía molar de Gibbs (Ec. 2.1), donde el cambio de energía indicará dicha transformación.

$$\Delta\hat{G} = (\mu_2 - \mu_1) \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde μ_1 y μ_2 corresponden a los potenciales químicos de la fase 1 (compuesto 1) y 2 (compuesto 2) respectivamente, considerando una presión constante ($P=\text{cte}$) y temperatura constante ($T=\text{cte}$).

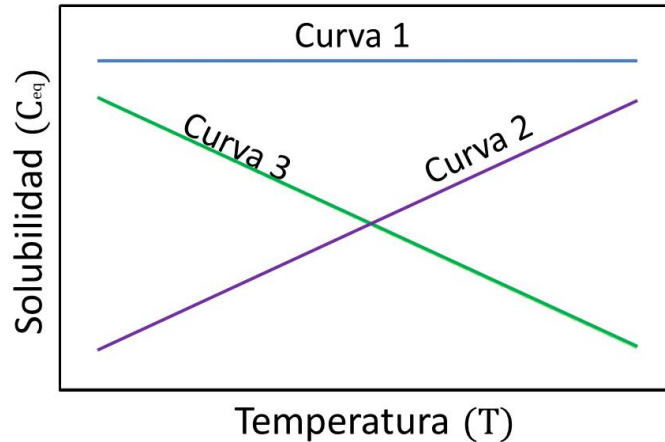


Figura 2.1. Curva de solubilidad para varios tipos de sistemas de cristalización hipotéticos, curva 1 hace referencia a la solución isotérmica, curva 2 hace referencia a una solución sobre enfriada y curva 3 hace referencia a una solución sobrecalentada [41].

Cuando $\Delta\hat{G} < 0$ indica que la transformación de la fase 1 a la fase 2 es espontánea, mientras que cuando $\Delta\hat{G} > 0$ la transformación de fase no es termodinámicamente espontánea (refiriéndose a una escala microscópica). Sin embargo, cuando $\Delta\hat{G} = 0$, se origina una condición de equilibrio termodinámico, por lo que es posible describir diferentes regiones termodinámicas de saturación, las cuales pueden ser llamadas como: solución sobresaturada sobre enfriada si la concentración del soluto en equilibrio (C_{eq}) es $dC_{eq}/dT > 0$, (Figura 2.1 curva 2), o solución sobresaturada sobrecalentada si $dC_{eq}/dT < 0$ (Figura 2.1, curva 3).

Si T_0 es la temperatura de saturación del soluto para un solvente dado en el sistema, entonces, a una temperatura T , $\Delta\hat{G}$ puede describirse en términos del efecto del calor, como

$$\Delta\hat{G} = - \int_{T_0}^T \Delta\hat{S}dT = -\Delta\hat{H} \left[\frac{(T - T_0)}{T_0} \right] \quad (Ec. 2.2)$$

donde $\Delta\hat{S}$ es la entropía molar, $\Delta\hat{H}$ es el cambio de entalpía para la transformación de fase.

Considerando la energía libre de Gibbs molar, la razón de saturación viene dada como;

$$S = \frac{C}{C_{eq}} \quad (Ec. 2.3)$$

Por lo que, la solubilidad de la precipitación iónica del cristal puede ser representada en términos de la solubilidad del producto



$$K_{sp} = [A^{2+}]_{eq}[B^{-}]_{eq}^2 \quad (Ec. 2.5)$$

Donde $[A^{2+}]_{eq}$ y $[B^{-}]_{eq}$ son las concentraciones iónicas de los componentes A y B en equilibrio, respectivamente.

Por lo que, la razón de sobresaturación puede ser escrita como;

$$S = \frac{[A^{2+}][B^{-}]^2}{K_{sp}} \quad (Ec. 2.6)$$

Donde $[A^{2+}]$ y $[B^{-}]$ son las concentraciones iónicas de los componentes A y B en la solución, respectivamente, y K_{sp} es la solubilidad del producto, dependiente del orden de reacción.

Por lo que, se pueden dar diferentes eventos de nucleación como:

1. Homogéneo primario. Ocurre en la ausencia de una interfase sólida.
2. Heterogéneo primario. Ocurre en la presencia de una interfase sólida de una semilla que no pertenece al sistema.
3. Nucleación secundaria. Ocurre en la presencia de una interfase soluto-partícula.

En la nucleación homogénea primaria, se asume que hay una combinación de las moléculas del soluto en una solución sobresaturada, lo cual da origen a los embriones. Por lo que, la energía libre de los embriones es la suma de la energía libre debido a la formación de un nuevo volumen, y la energía libre debido a la nueva superficie creada (Ec. 2.7)

$$\Delta G = -\left(\frac{v}{v}\right) \kappa_B T \ln(S) + \rho a \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Donde v es el volumen [$(v = B_v r^3)$ B_v es el factor de conversión del volumen para una esfera $4\pi/3$], a es el área de la superficie del agregado [$(a = B_a r^2)$ B_a es el factor de conversión de área, para una esfera 4π], v es el volumen del embrión precipitado y ρ es la energía libre de la superficie por unidad de área.

Si la partícula es considerada como una esfera, la energía total libre de Gibbs de una partícula con radio r será

$$\Delta G(r) = -\left(\frac{B_v r^3}{v}\right) \kappa_b T \ln(S) + \rho B_a r^2 \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Donde S es la razón de saturación.

Así, que cuando $S < 1.0$, $\Delta G(r)$ siempre va a ser positiva, generando la formación de una nueva fase, sin que ocurra un proceso espontaneo (Figura 2.2); sin embargo, cuando $S > 1.0$, $\Delta G(r)$ tiene un máximo positivo a un tamaño crítico donde la altura de este máximo es la energía de activación para la nucleación (Figura 2.2).

Por lo que el tamaño crítico del núcleo correspondiente a la altura máxima de la energía libre viene dado como

$$\Delta G_{max} = \frac{\rho B_a (r^*)^2}{3} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Si este tamaño crítico es afectado por la tasa de sobresaturación, el tamaño crítico estándar será

$$r_{std}^* = \frac{2B_a \rho v}{3B_v \kappa_B T} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Así que, cuando $r > r^*$ todos los núcleos van a crecer, pero si $r < r^*$, todos los núcleos se van a disolver, dando paso al fenómeno de maduración.

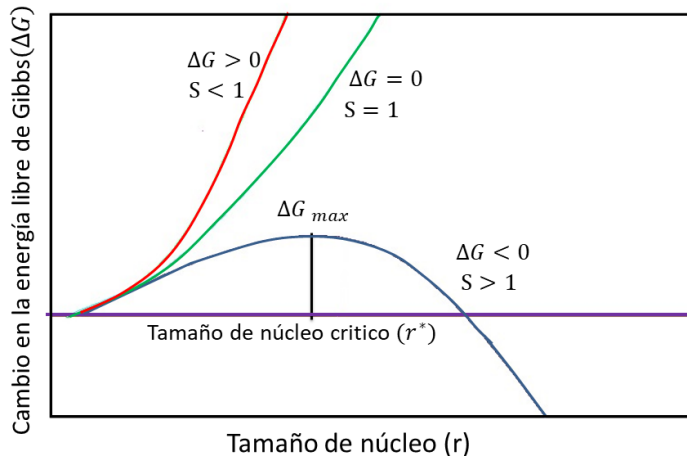


Figura 2.2 Teoría de nucleación clásica; dependencia del tamaño de núcleo sobre la energía libre de Gibbs para diferentes razones de saturación (S). Si $\Delta G > 0$ no ocurre la formación espontánea, $\Delta G = 0$ ocurre un equilibrio temporal, y $\Delta G < 0$ ocurre una formación espontánea de una fase sólida [41].

Por otro lado, la nucleación heterogénea se origina a bajas concentraciones de sobresaturación y es inducida por otras superficies, las cuales tienen baja energía de superficie comparada con una partícula nueva de soluto. Así que, la razón de nucleación viene dada como

$$J_{max}^{Het} \sim \frac{N_T^F}{(t - \tau)} = \int_{\tau}^t \frac{J(t)}{(t - \tau)} dt \quad (Ec. 2.11)$$

Donde J_{max}^{Het} es el número total de núcleos extranjeros presentes por unidad de volumen, t es el tiempo total requerido para una nucleación heterogénea sobre todos los núcleos extranjeros, τ es el tiempo de inducción definido como

$$\tau \simeq \frac{6d^2 n^*}{D \ln S}$$

Indicando que la nucleación es estable.

Por lo que es claro, que la nucleación homogénea y heterogénea no ocurren simultáneamente, es decir que $S_{c,homo} > S_{c,hetero}$, por lo que $\tau_{homo} > \tau_{hetero}$.

Finalmente, la nucleación secundaria es el resultado de la presencia de partículas del soluto presentes en una solución y se clasifica como

- a) **Nucleación aparente secundaria.** En este tipo de nucleación, pequeños fragmentos de la superficie de una semilla son lavados, cuando se introduce en el cristalizador.
- b) **Nucleación secundaria verdadera.** Este tipo de nucleación ocurre cuando el nivel de sobresaturación real es más alto que el nivel crítico de las partículas del soluto presentes en la solución. Este mecanismo es común cuando la maduración es de vital importancia para el proceso de crecimiento de cristales.
- c) **Nucleación secundaria de contacto.** En este proceso de nucleación, durante el proceso de crecimiento, las partículas pueden estar en contacto con las paredes del contenedor, el agitador o el impulsor de la bomba [41].

2.1.1 *Cinética de crecimiento.*

Después del proceso de nucleación, ocurre el proceso de crecimiento, subdividiéndose, como

- i. **Nivel de tamaño macroscópico.** La transferencia de calor es relativamente rápida en comparación con el fenómeno de transporte de masa, y el tamaño no es de gran importancia en el crecimiento de cristales, salvo que el calor de cristalización sea muy alto [41].
- ii. **Nivel de tamaño microscópico.** En este nivel se puede observar el llamado "paso de grupos", los cuales son capas moleculares sobre la superficie que están agrupados, debido a que el flujo de difusión de cada capa decreció. Dando paso a defectos cristalinos y trampas del solvente dentro de la estructura cristalina [41].
- iii. **Nivel de tamaño molecular.** Las "unidades de crecimiento" se difunden hacia la superficie del cristal y se adhieren a ésta. Estas unidades pueden permanecer ya sea en su punto inicial de contacto o difundirse a través de la superficie e integrarse eventualmente [41].

Sin embargo, la naturaleza de la interfaz cristal-solución interviene durante el proceso de crecimiento, ya que ésta nos puede originar una superficie plana o rugosa. Se origina una superficie plana cuando un nuevo átomo se enlaza con algún átomo de la superficie. En cambio, una superficie rugosa, no va a tener una sola coordinación, sino varias, por lo que un nuevo átomo se va a enlazar con cualquier coordinación de los átomos de la superficie, dando paso a diferentes defectos y manteniendo su superficie rugosa [41].

Para saber si la superficie cristalina es rugosa o no, Temkin y Jackson [42] caracterizaron la rugosidad de un cristal con un factor de entropía de una superficie, definido como

$$\alpha = \left(\frac{2}{\kappa_B T} \right) (E_{s-s} + E_{f-f} - E_{s-f}) \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Donde E es la energía de enlace y los subíndices f y s corresponden al fluido y al sólido respectivamente.

Si $\alpha \gg 2$, se tiene una superficie plana, los nuevos átomos se están enlazando con los átomos de la superficie, los cuales tienen una sola coordinación, originándose un crecimiento de capa; pero si $\alpha \ll 2$ se tiene una superficie rugosa y, por lo tanto, el crecimiento va a depender de la rugosidad.

Las etapas de crecimiento de una superficie rugosa fueron descritas por Elwell y Scheel. Ellos describen dos tipos de sitios de superficie, sitio step y kink, donde los átomos (o unidades de crecimiento) pueden ser integrados dentro de la estructura cristalina en crecimiento (Figura 2.3). En el sitio step ocurre el proceso en que dos enlaces del vecino más cercano se convierten en un átomo y un cristal. Sin embargo, en un sitio kink ocurre el proceso en el que tres enlaces del vecino más cercano se convierten en un cristal. Como consecuencia el crecimiento de un cristal en una superficie rugosa puede ocurrir de la siguiente manera [41]

- i. Transporte de soluto de la solución del volumen hacia la superficie del cristal.
- ii. Adsorción sobre la superficie del cristal.

- iii. Difusión sobre la superficie.
- iv. Apego a un escalón (step).
- v. Difusión a lo largo del step.
- vi. Integración dentro del cristal, de un sitio Kink.
- vii. Difusión de la capa de coordinación de moléculas de disolvente lejos de la superficie de cristal.
- viii. Liberación del calor de cristalización y su transporte fuera del cristal.

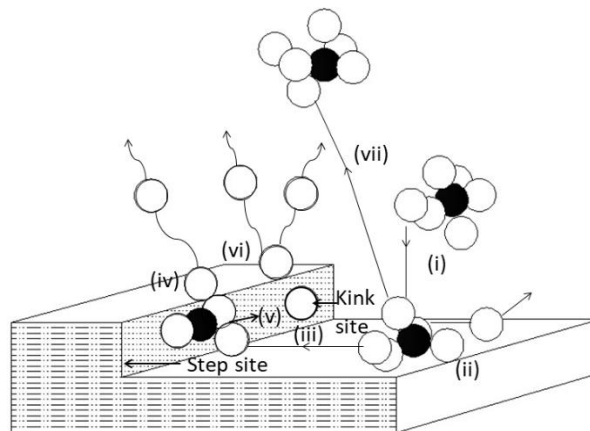


Figura 2.3 Movimiento de una molécula de soluto solvatada [41]

2.2 Forma del cristal.

La forma de un cristal puede ser determinada y controlada ya sea térmica o cinéticamente. Gibbs fue el primero en presentar una descripción termodinámica de la forma de un cristal en equilibrio. Él explicó que, cuando se tiene un cristal pequeño, las esquinas y los bordes van a tener un efecto sobre el cristal; por lo que la energía libre de superficie decrece en proporción al tamaño del cristal. En el caso de cristales del mismo volumen, la forma de equilibrio ocurrirá a un valor mínimo del total de la energía de superficie. Sin embargo, Wulff estableció que, para un cristal con un peso fijo, la forma del cristal corresponde a una energía libre baja, donde la forma de equilibrio es determinada por la razón de la distancia de la cara (h_i) hacia la energía de la superficie específica (γ_i). Por lo que, el teorema corresponde a

$$\frac{h_1}{\gamma_1} = \frac{h_2}{\gamma_2} = \frac{h_i}{\gamma_i} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

En dicha ecuación se observa que la proporción de crecimiento de cada cara es proporcional a su energía de superficie. A su vez, dicha ecuación nos indica que cuando la energía de superficie es alta, la superficie tendrá áreas de superficies pequeñas. Estas pequeñas superficies son rugosas debido a las altas tasas de crecimiento. Sin embargo, cuando la tasa de crecimiento es baja es posible determinar la estructura del cristal.

Otra de las observaciones de Gibbs, fue que en cristales macroscópicos la energía libre asociada con la fuerza impulsora por precipitación puede ser tan grande en comparación a los cambios de la energía libre, debido a la salida del equilibrio de la forma del cristal. Por lo que, para estos tipos de cristales, su forma va a depender de los factores cinéticos, los cuales son afectados por los defectos del cristal, superficie rugosa, tipo de solvente, impurezas en el solvente y otras condiciones de precipitación.

En el caso de la cinética, la forma de crecimiento de las caras del cristal será determinadas por los factores cinéticos, es decir, las caras S (cara de escalón) y K (cara de vuelta) crecen más rápido que las caras F (cara plana), pero cuando una impureza es absorbida por una cara S o K la tasa de crecimiento se reduce a niveles por debajo de una cara F. Por lo que una aproximación de la tasa de crecimiento puede ser expresada como

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_i = k_i S^{mi} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

Donde k_i es la constante de la tasa, S razón de saturación, mi depende sobre el mecanismo de crecimiento y de las condiciones de crecimiento reales.

Por lo que la tasa de crecimiento relativo de las dos caras, 1 y 2 pueden expresarse como

$$\frac{\frac{dR}{dt}\big|_1}{\frac{dR}{dt}\big|_2} = \frac{k_1 S^{m_1}}{k_2 S^{m_2}} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

En la figura 2.4 se puede observar la tasa de crecimiento individual de las caras. En la cara dos (G_2), el crecimiento y el control del cristal será bajo una saturación baja, mientras que en la cara 1 (G_1) el control del cristal va a depender de los altos niveles de sobresaturación, por lo que la morfología del cristal va a depender de los diferentes niveles de saturación. Es decir, cuando los niveles de saturación exceden la tasa de crecimiento de la cara 2, ésta dominará el crecimiento del cristal.

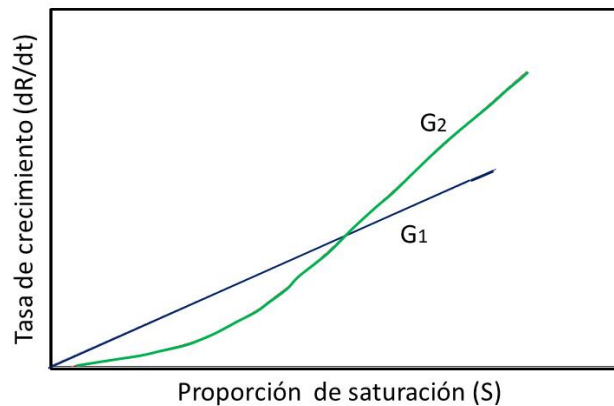


Figura 2.4 Comparación de la tasa de crecimiento hipotético de las dos caras (G_1 y G_2) en función de la proporción de saturación

Otros factores que van a intervenir en la forma de cristal son

- i. **Forma de difusión.** Cuando la tasa de crecimiento es mucho mayor en la esquina que a la mitad de la cara, el borde del cristal crecerá más rápido que la cara, originando un crecimiento tipo dendrita (ramificaciones).
- ii. **Forma de nucleación de la superficie.** Cuando se tiene una nucleación de superficie demasiado lenta en las caras S y K, se origina un núcleo de superficie único en la cara F, por lo que la forma del cristal va a ser controlada por la tasa de nucleación de las diferentes caras F.

- iii. **Forma de crecimiento en espiral.** Este tipo de crecimiento se origina por los múltiples defectos en la red cristalina, como, un par de dislocaciones de uno u otro signo opuesto, dislocaciones de grupo a lo largo de la línea y por un movimiento del centro de la espiral.

Después del proceso de crecimiento, las partículas pueden segregarse, ya sea por el movimiento Browniano inducido o por la agregación inducida-cizalladura. En el primer caso, va a existir una difusión de partículas debido al movimiento Browniano causado por la colisión de las partículas. Mientras, que, en el segundo caso, el movimiento inducido del fluido es provocado por el agitador, causando la colisión de la partícula [41].

2.3 Propiedades y función de los surfactantes en el crecimiento de cristales.

Una molécula anfifílica (anfipática) es aquella que tiene una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica (Figura 2.5) y también suele exhibir una doble afinidad, es decir una dualidad polar-apolar. La parte polar exhibe una fuerte afinidad por los solventes polares (particularmente agua) y es llamada parte hidrofílica. Generalmente, esta parte contiene heteroátomos (es cualquier átomo, salvo carbono e hidrogeno, que forma parte de un compuesto orgánico) como; O, S, P o N, incluyendo los grupos funcionales como; alcohol, éter, éster, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc. Sin embargo, la parte apolar es llamada hidrofóbica o lipófilo y cuenta con una cadena hidrocarbonada del tipo alquilbenceno.

La doble afinidad que tiene la molécula anfifílica, evita la mezcla en algunos solventes, por lo que tienden a migrar a las interfaces o superficies, y orientarse de modo que el grupo polar se encuentre en agua y el grupo no-polar se coloca fuera de éste. *La palabra superficie hace referencia a los límites entre una fase condensada y una fase gaseosa, mientras que el término interfase hace referencia a las fronteras entre dos fases condensadas.*

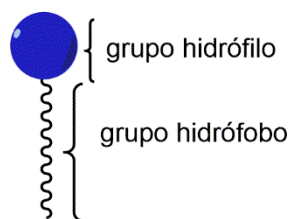


Figura 2.5 Molécula de un anfifílico

Sin embargo, las moléculas anfifílicas no son las únicas que poseen dichas propiedades, los surfactantes, mejor conocidos como tensoactivos también poseen dichas propiedades, por lo que presentan actividad en la superficie, reduciendo la tensión superficial en la intercara, si es que hubiera otra fase. Los surfactantes (tensoactivos) se clasifican en

1. **Surfactantes iónicos.** La absorción de una partícula del tipo ion (+ o -) va a predominar dependiendo el pH de la solución. Cuando se adiciona un surfactante catiónico, éste absorberá la carga negativa de la superficie de un ácido adípico y limitará su crecimiento originando cristales laminares. Mientras que los surfactantes aniónicos absorberán las cargas positivas de la superficie de un ácido adípico y limitará el crecimiento, dando paso a cristales tipo aguja.
2. **Surfactantes catiónicos.** Son disociados en H_2O en el interior de un catión y un anión anfifílico, del tipo halógeno. Poseen una carga positiva, la cual permite absorber la carga negativa de los sustratos. Estos surfactantes están compuestos de sales, aminas grasas y cuaternarios de amonio; y provienen de los ácidos grasos naturales.

Los surfactantes catiónicos pueden dividirse en

- Sales aminas (Primarias, secundarias y terciarias). La amina es denominada primaria cuando el nitrógeno está ligado con un grupo alquilo, secundaria cuando está ligada a dos grupos alquilos, y terciaria cuando está ligada a tres grupos alquilos.
- Compuestos de amonio cuaternario. En este caso el átomo de nitrógeno está ligado a cuatro grupos alquinos, es decir, el átomo de

nitrógeno da dos electrones para asegurar el cuarto enlace, y por lo tanto permanece con una carga positiva.

- Otras bases nitrogenadas. En esta gama podemos encontrar las diaminas lineales, las cuales contienen dos o tres grupos metilenos [43].

2.3.1 Oleilamina.

La oleilamina es un compuesto orgánico insaturado que cuenta con una amina primaria y una estructura de 18 carbonos, la cual tiene un doble enlace entre los carbonos C9-C10. A temperatura ambiente es líquida y actúa como disolvente para muchos compuesto orgánicos e inorgánicos, tiene puntos de ebullición entre (340 °C a 350°C) lo que permite utilizarla en un amplio intervalo de temperatura. A elevada temperatura actúa como agente reductor gracias a su grupo funcional electro-donadores, y por naturaleza puede actuar como agente estabilizante debido a que puede adherirse a la superficie de las nanopartículas por medio de sus terminales funcionales, dejando a la cadena alquílica al otro extremo que actúa como anti-aglomerante por impedimento estérico. El doble enlace a la mitad de la cadena puede proporcionar pequeñas diferencias en la morfología de las nanopartículas al mantener sitios de coordinación con los precursores metálicos. Otras ventajas que tiene la oleilamina, es su bajo costo, además de que puede formar un compuesto complejo con iones metálicos del precursor correspondiente (metal-Oam) a temperaturas intermedias, dejando un compuesto metaestable que puede actuar como un precursor secundario, el cual puede descomponerse con facilidad para formar nanopartículas. Más aún, Oam es fácil de remover vía centrifugación y puede fungir como fuente de carbono [44].

2.3.2 Ácido oleico.

El ácido oleico está conformado por un doble enlace de carbono y un grupo carboxilo y metilo. El doble enlace de carbono (C=C) puede ser saturado migrado o isomerizado desde la forma *cis* a la *trans*, es decir, la forma *cis* tiene una

configuración Z (Fig. 2.6a), por lo que la cadena de carbono tiende a doblarse, mientras que la trans tiene una configuración E, por lo que, la cadena de carbono tiende a ser lineal (Fig. 2.6b).

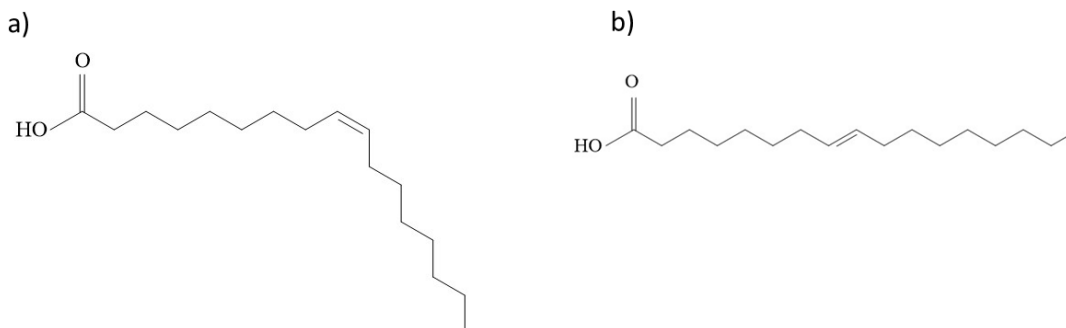


Figura 2.6. Configuración del ácido oleico en su forma a) *cis* y b) *trans*.

La isomerización surge debido a la formación de un compuesto intermedio que permite la rotación del C=C, mientras que el grupo carboxilo puede disociarse en agua para dar un protón y un ion carboxilato con la carga negativa repartida por igual sobre dos átomos de oxígeno (Fig. 2.7). Esto permite que el ácido oleico sea absorbido por la superficie mediante el doble enlace de carbono o por el grupo carboxílico, dependiendo del tipo de precursor metálico que se esté empleando [45].

Dichas características permiten que el ácido oleico se comporte como agente reductor a altas temperaturas (mayor a 300°C), gracias a su grupo funcional electrodonadores. Como tensoactivo, proporciona la estabilización estérica de las nanopartículas contra las interacciones de Van der Waals y la atracción magnética, mientras que el control del tamaño de la partícula es alcanzado por las interacciones del puente bidentado entre las moléculas del ácido oleico y los átomos del metal sobre la superficie. Sin embargo, cuando se utiliza una temperatura menor a 300 °C en algunos procesos de síntesis, el ácido oleico se comporta como un disolvente o dímero, por lo que no se tiene gran presencia de aniones carboxilos y por lo tanto capacidad reductora es nula, dejando una débil interacción entre el surfactante y la superficie [46].

Por otro lado, cuando el ácido oleico es combinado con oleilamina con llevan a la formación de un complejo ácido-base, por lo que el ácido oleico empieza a desprotonar, es decir, hay una cesión del catión hidrógeno (H^+). De esta forma, la carga electrostática se ve modifica, ya que la oleilamina actúa como aceptor de protones, para tratar de alcanzar una carga electrostática estable [47].

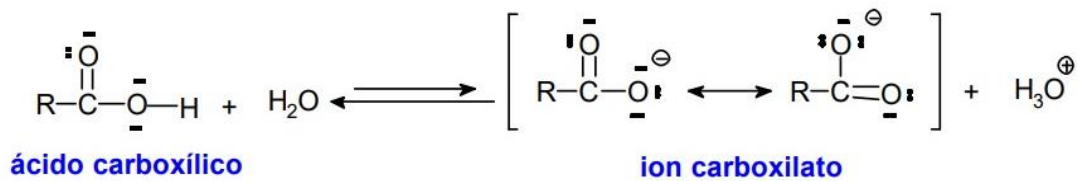


Figura 2.7. Disociación del ácido oleico.

2.4 Solubilidad.

El parámetro de solubilidad, también conocido como energía de cohesión, da un índice de la interacción entre materiales y nos permite conocer la relación de solubilidad. Cuando el parámetro de solubilidad de un líquido es semejante al del otro líquido, estos serán miscibles entre sí.

El término “*parámetro de solubilidad*” fue empleado por primera vez por Hildebrand y Scott.

Hildebrand y Scott definieron el parámetro de solubilidad como

$$\delta = (E/V)^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.16})$$

Donde V es el volumen molar del solvente puro y E es la energía de evaporización.

Sin embargo, con el paso de los años se ha observado que el parámetro de solubilidad está incompleto, ya que no permite que las interacciones se prolonguen,

es decir, el etanol y nitrometano tienen una similitud en el parámetro de solubilidad 26.1 y 25.1 MPa^{1/2}, pero su afinidad es diferente, debido a que el etanol es soluble en agua, mientras que nitrometano no. Sin embargo, el parámetro Solubilidad de Hansen (HPS) involucra, el tipo de enlace de hidrogeno, componente polar y no polar.

2.4.1 Parámetro de solubilidad de HANSEN.

El parámetro de solubilidad de Hansen (HSP) considera que la energía total de evaporización de un líquido consiste en varias partes individuales, fuerza de dispersión (atómicas), fuerza dipolo permanente-dipolo permanente (moleculares) y fuerza de enlace de hidrogeno (cambio de electrón), los cuales son observados como interacciones en los materiales orgánicos. La interacción no polar, también conocida como interacción de dispersión, se origina de las fuerzas atómicas. Este tipo de interacciones se encuentran generalmente en los hidrocarburos alifáticos saturados, los cuales tienen una interacción cohesiva y se asume que la energía de evaporización es la misma que la energía cohesiva de dispersión (E_D). En cambio, la interacción dipolo-permanente dipolo-permanente causa un segundo tipo de energía de cohesión, la energía cohesiva polar (E_P). Esta energía cohesiva polar es una interacción molecular intrínseca y se encuentra en la mayoría de las moléculas, la cual se extiende entre la una y la otra. Por último, la interacción de enlace de hidrogeno (E_H), también conocido como, parámetro de intercambio de electrones, es una interacción molecular y es semejante a la interacción polar, pero la diferencia emana de que la atracción de las moléculas es por los enlaces de hidrogeno. Algunos materiales que forman parte de este tipo de energía son; alcoholes, glicoles, ácidos carboxilos y otro tipo de materiales hidrófilos. Sin embargo, esta misma energía o parámetro suele dividirse en parámetros de cohesión de base y ácido, los cuales permiten un calor positivo y negativo en la mezcla. Cabe resaltar que la energía de cohesión puede venir de otras fuentes como dipolos inducidos, enlaces metálicos, interacciones electrostáticas e interacciones de las moléculas, donde ésta reside en la superficie, e interacciones de la molécula de un solvente dado con otra del mismo tipo.

Por lo que, la ecuación que gobierna los parámetros de Hansen es la energía total de cohesión (E), que es la suma de todas las energías individuales

$$E = E_D + E_p + E_H \quad (\text{Ec. 2.17})$$

Dividiendo la ecuación 2.17 por el volumen molar, da el total del cuadrado de los parámetros de solubilidad (Hildebrand) como la suma de los cuadrados de los componentes D, P, y H de Hansen,

$$\frac{E}{V} = \frac{E_d}{V} + \frac{E_p}{V} + \frac{E_H}{V} \quad (\text{Ec. 2.18})$$

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2 \quad (\text{Ec. 2.19})$$

Donde δ_D Es el parámetro de cohesión de dispersión, δ_p parámetro de cohesión polar y δ_H el parámetro de cohesión de hidrogeno [48].

2.4.1.1 Cálculo del parámetro de solubilidad de dispersión

δ_D

Para el cálculo de este parámetro se hace uso de las figuras de densidad de energía cohesiva para hidrocarburos aromáticos en función del volumen molar y la temperatura reducida; así como, de la energía de evaporización para cadenas lineales de hidrocarburos en función del volumen molar. Por lo que es necesario hacer uso de la temperatura de ebullición (T_b) y temperatura crítica (T_c), la cual se encuentra en tablas.

$$\frac{T_b}{T_c} = 0.567 + \sum \Delta_T - \left(\sum \Delta_T \right)^2 \quad (\text{Ec. 2.20})$$

Y

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

donde Δ_T es la temperatura critica de Lydersen

2.4.1.2 Cálculo del parámetro de solubilidad polar δ_p .

El parámetro de solubilidad polar δ_p se describe como

$$\delta_p = \frac{37.4(DM)}{V^{\frac{1}{2}}} \quad (Ec. 2.22)$$

donde DM es el momento dipolar y 37.4 es una constante.

Cuando el momento del dipolo es cero en moléculas simétricas no significa que el parámetro de solubilidad sea cero. Sin embargo, se ha encontrado que el momento dipolar es cero cuando se tiene una fase gaseosa, pero al utilizar una fracción de solventes como; hexano, tetracloruro de carbono, clorobenceno y nitro benceno, es probable conocer dicho parámetro. No obstante, el momento dipolar no está disponible para varios compuestos, esto dificulta encontrar el parámetro de solubilidad polar a través de la ecuación 2.22, por lo que, en este caso se utiliza la tabla del grupo de Beerbower contenida en la referencia [48].

Por otro lado, el parámetro de enlace de hidrogeno se encuentra a través de la substracción de la energía de dispersión y de la energía polar.

CAPÍTULO 3.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se presentan los equipos y condiciones que se utilizaron en para la caracterización de las muestras.

3.1 Difracción de Rayos X.

El análisis de difracción de Rayos-X se realizó en un equipo Panalytical X'Pert Pro MRD XRD difractómetro, utilizando la configuración convencional Bragg-Brentano con radiación Cu ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), a un voltaje de 45 KV, una corriente de 20 mA, un escaneo de $2\theta= 10-79^\circ$ y un tamaño de paso de $0.039^\circ/\text{sec}$.

3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se llevó a cabo en un equipo Thermo-NicoletNexus-470.

3.3 Espectroscopía Raman.

La espectroscopia Raman se utilizó un equipo a NT-MDT INTEGRA Spectra equipment, empleando un láser verde con una longitud de onda de 473 nm y un grid 600/600

3.4 Microscopía electrónica de barrido.

La Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se realizó en dos equipos diferentes.

Primero se utilizó el equipo JEOL Jem600 microscope, empleando una distancia de trabajo de 4.5 mm a 2.00 KV, y una emisión de campo tipo Schottky de

ZnO₂. Por último, se utilizó el equipo HRSEM- AURIGA, el cual cuenta con una resolución de 1.9 nm a 1 KV, magnificación 12 x-1000 kx, aceleración de voltaje 1.0-30 KV, emisión de campo Schottky y corriente de punta de 4 pA-20 nA.

3.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

La Microscopia Electrónica de Transmisión se llevó a cabo en un equipo ARM 200F, Atomic Resolution Microscopy Field Emission, JEOL, JAPAN Electronical, utilizando el modo TEM convencional a 200 K eV y una pieza polar UH. En el modo STEM se empleó una distancia de trabajo para detector corta 8mm, contraste z y campo claro. Para la realización de EDS se ejecutó con el aditamento OXFORD, haciendo la requisición de datos en el software Astec.

3.6 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X.

La superficie química de los materiales fue examinada por la espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X, usando un equipo Thermo Scientific K-Alpha spectrometer, con un monocromador de fuente de rayos-X AlK α (1486.6 eV). El tamaño de punto de los Rayos-X fue de 400 μ m. El espectro Survey fue colectado en un rango de a 10 a 1350 eV con una energía de paso y tamaño de paso de 200 eV y 1 eV, respectivamente. El espectro de alta resolución se llevó a cabo con una energía de paso y un tamaño de paso de 50 eV y 0.1 eV, respectivamente. La muestra cargada fue compensada por un cañón de inundación de electrones. Las mediciones fueron calibradas usando la superficie de hidrocarburo adventicio C 1s localizado a 284.8 eV. Antes de analizar la superficie, las muestras son introducidas dentro de un bloque de carga y desgasificado a presiones cercanas de 1×10^{-8} Torr por 24 h. Las muestras fueron después colocadas en la cámara de análisis, donde las mediciones se llevaron a cabo a una presión residual aproximadamente de 1×10^{-9} Torr. El análisis cuantitativo y el ajuste del pico de XPS se llevó a cabo utilizado

el software Thermo Advantage. El espectro de alta resolución XPS fue ajustado utilizando la sustracción del background Shirley para realizar la deconvolución y el proceso del pico del nivel del núcleo. Un procedimiento de cuantificación fue realizado considerando los factores sensitivos relativos de Scofield.

CAPÍTULO 4.

DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

Para establecer un protocolo para la síntesis de MoS₂ a través del método de síntesis coloidal por reducción termoquímica, primero observaremos el efecto que tienen el uso de diferentes precursores sobre la cristalinidad del material, así como en su estructura. Además, se utilizará como solvente, agente reductor y estabilizante, oleilamina (Oam) y ácido oleico (Oac).

4.1 Efecto de los precursores en el proceso de síntesis del material MoS₂.

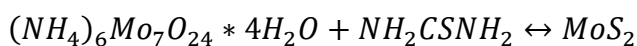
Como fuente de molibdeno se ocuparon precursores como, molibdato de amonio, molibdato de sodio y trióxido de molibdeno, mientras que para azufre tiourea y azufre elemental, utilizando un tiempo de reacción de 20 min y 2 h 30 min a 240°C. Se eligió dicha temperatura porque se utilizó oleilamina grado técnico (70%), lo que provoca algunas veces implosiones, dependiendo el tipo de sistema que se tenga. El sistema con el que se contó durante el proceso de síntesis no permitió mayor temperatura.

4.1.1 *Proceso de Síntesis de MoS₂ variando las materias y tiempo de reacción.*

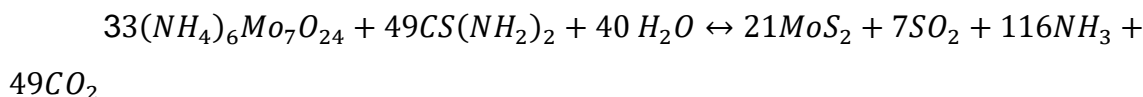
Se propone la síntesis de MoS₂ utilizando oleilamina como agente reductor, solvente y estabilizador, así como los precursores molibdato de amonio, MoO₃ y molibdato de sodio como fuente de Mo, mientras que como fuente se azufre, tiourea y azufre elemental. Además, se realizará una variación en el tiempo de reacción.

1. Primero se establecerá una reacción propuesta, en este caso utilizaremos, molibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O$) y azufre.

Reacción propuesta.



Balanceando la ecuación



Se debe colocar un 20% de exceso de la fuente de azufre. Esto es para asegurar que se lleve a cabo la reacción, es decir, en toda reacción hay un reactivo limitante y un reactivo en exceso, y en este caso nuestro reactivo en exceso es el azufre.

2. Cálculos.

Base de cálculo para 100 mg

$$0.1g MoS_2 \times \frac{1235.86 \frac{g}{mol} (\text{molibdato de amonio})}{7 \left(160.09 \frac{g}{mol} MoS_2 \right)} = 0.110g = 110mg$$

$$110mg \times \frac{100}{82} = 0.1364g$$

Donde el 82 corresponde a la pureza del reactivo

$$0.1g MoS_2 \times \frac{\left(76.12 \frac{g}{mol} \text{tiourea} \right) (14mol)}{7mol \left(160.09 \frac{g}{mol} MoS_2 \right)} = 0.095g = 95mg$$

$$0.095g \times \frac{100}{99} = 0.096 \times 1.20 = 0.1182g$$

3. Preparación del sistema de síntesis.

Ocupar una campana de extracción, un matraz de cuatro bocas, mantilla calentadora, atmosfera inerte y reactivos.

4. Proceso de síntesis.

En el matraz de 4 bocas se mezcló azufre elemental, molibdato de amonio y oleilamina. Se cierra el sistema y se deja desoxigenar por 15 min. Transcurrido dicho periodo de tiempo, se empieza calentar la mezcla hasta llegar a 240°C teniendo una atmosfera inerte de argón. El tiempo de reacción es de 20 min. A esta muestra se le etiqueto “**P5 MoS₂**”

5. Proceso de lavado.

En el proceso de lavado se empleó una centrifugadora eppendorf, centrifuge 5430, así como solventes orgánicos, empleando el siguiente procedimiento.

- 3 lavados con la mezcla de hexano/acetona 1:1 a 6500 r.p.m por 10 min.
 - 2 lavados con la mezcla acetona/ etanol, a 6500 r.p.m. por 10 min.
6. Secado de la muestra.
- El secado se realizó en una atmosfera de argón a 80°C por 3 horas, obteniéndose un peso final de 0.27 g.

4.1.2 Resultados.

En el apartado anterior se describió el proceso de síntesis de la muestra etiquetada “**P5 MoS₂**”. La muestra llamada “**P10 MoS₂**” siguió el mismo procedimiento, solo que se varió el tiempo de reacción, es decir, en lugar de ser de 20 min fue 2 h 30 min. Este mismo procedimiento de síntesis fue empleado para las muestras “**P6 MoS₂**” y “**P8 MoS₂**” variando los precursores, utilizando MoO₃ y azufre, mientras que para las muestras “**P6 MoS₂**” y “**P8 MoS₂**” se empleó molibdato de sodio y azufre elemental (Tabla 4.1). El objetivo de variar los precursores es observar con cual se obtienen microhojas como morfología, mientras

que al incrementar el tiempo de reacción se espera observar un mejoramiento en la cristalinidad del material. Obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla 4.1. Etiquetado de las muestras de acuerdo con los precursores empleados, así como el tiempo y temperatura de reacción, utilizando oleilamina como solvente, agente reductor y estabilizante.

Muestra	Precursores	Tiempo de reacción	Temperatura de reacción
P3MoS ₂	Molibdato de amonio. Tiourea.	20 min	240 °C
P5MoS ₂	Molibdato de amonio. Tiourea.	2h 30 min	240 °C
P6MoS ₂	MoO ₃ Azufre elemental	20 min	240 °C
P8MoS ₂	MoO ₃ Azufre elemental	2h 30 min	240 °C
P7MoS ₂	Molibdato de sodio Azufre elemental	20 min	240 °C
P9MoS ₂	Molibdato de sodio Azufre elemental	2h 30 min	240 °C

4.1.2.1 Difracción de Rayos-X.

En la figura 4.1 se muestra el difractograma de Rayos-X. En las muestras P5 MoS₂ y P6MoS₂ se observa un fondo en los patrones de difracción, indicando una contribución amorfa, ya que no se observan picos agudos, sino halos anchos. Sin embargo, en las muestras P3MoS₂ y P8MoS₂ se observan dos picos de difracción anchos, pero bien definidos sobre el halo ancho, que corresponden a los planos cristalinos de MoS₂ (101) y (110) indicando que se tiene una baja cristalinidad del material. Dichos planos corresponden a una estructura hexagonal, con un grupo espacial P63/mmc y número de grupo espacial 194, de acuerdo con el patrón de referencia PDF-01-037-1492. No obstante, se observaron los picos $2\theta = 16.59$ y

18.65 en las muestras P3MoS₂, P5MoS₂, P6MoS₂ y P8MoS₂, indicando la presencia de carbono como capa [30] proveniente de Oam.

Por otro lado, en las muestras P9MoS₂ y P7MoS₂ tienen una estructura romboédrica, grupo espacial R3m y número de grupo espacial 160, de acuerdo con el código de referencia [01-077-0341].

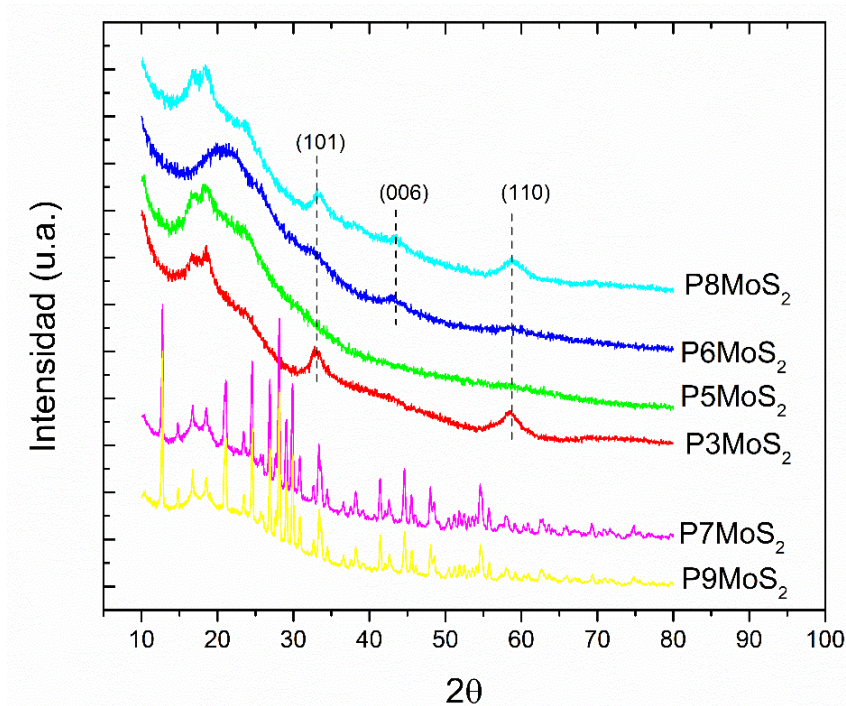


Figura 4.1 Difractograma de Rayos-X de las muestras P8MoS₂, P6MoS₂, P5MoS₂, P3MoS₂, P7MoS₂, P8 MoS₂.

4.1.2.2 *Espectroscopia Raman.*

En la figura 4.2 se observa el espectro Raman de las muestras P3MoS₂, P5MoS₂, P6MoS₂, P8MoS₂, P7MoS₂ y P9MoS₂. En las muestras P6MoS₂ y P8MoS₂, se observaron los modos vibracionales A_{1g}-LA (M), J₃ y A_{2u}, los cuales corresponden a segundo orden Raman (Resonancia Raman), el modo J₃ sugiere un cambio de coordinación de trigonal prismática a octaédrica, es decir, cuando se tiene una estructura 2H-MoS₂ se aprecia una coordinación trigonal prismática, donde una celda unitaria está compuesta por tres átomos de Mo ocupando los sitios de la

simetría de grupo D_{3h} , por lo que hay nueve fonones en el centro de la zona (Γ) mientras que los 4 átomos de azufre ocupan sitios C_{3v} . En el caso de una coordinación octaédrica, donde una celda unitaria está compuesta por 1 átomo de Mo ocupando el sitio de la simetría de grupo D_{3d} , mientras que los dos átomos de S ocupan sitios C_{3v} [49]. El modo A_{2u} , sugiere un primer orden del pico óptico del fonón A_{2u} , así como la presencia de defectos localizados en las fronteras de grano de acuerdo con Blanco et al. [50]. Sin embargo, en la muestra P7MoS₂ se observa el modo A_{1g} típico del material 2H-MoS₂, mientras que en la muestra P9MoS₂ se observan los modos vibracionales, E_{1g} y E_{2g}^1 el primero sugiere que las capas están orientadas aleatoriamente y el último es típico del material 2H-MoS₂. En la tabla 4.2 se enlistan los números de onda teórico y experimental de acuerdo con el modo vibracional.

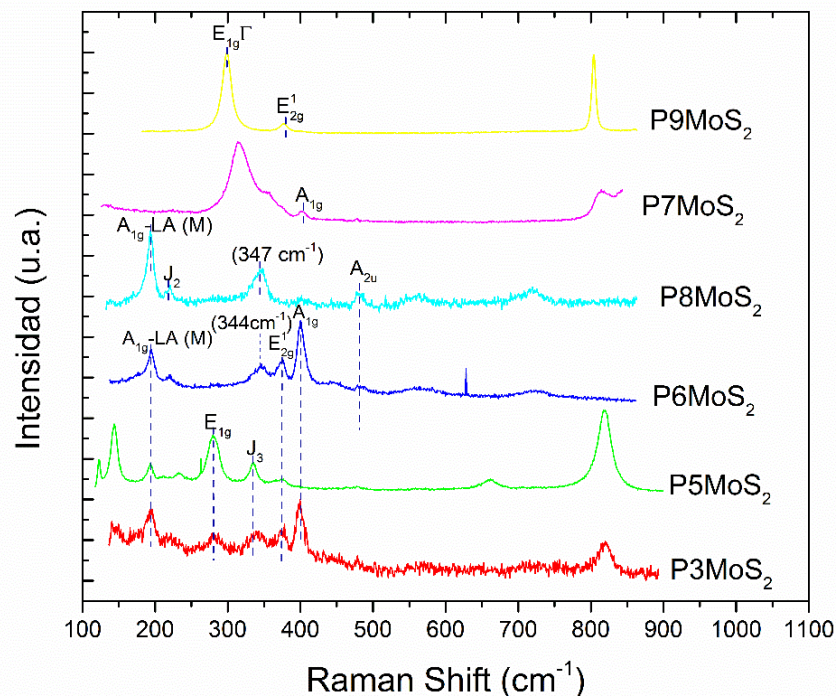


Figura 4.2. Espectro Raman de las muestras P8MoS₂, P6MoS₂, P5MoS₂, P3MoS₂, P7MoS₂, P8MoS₂.

Tabla 4.2. Modos vibracionales teóricos y experimentales de las muestras P8MoS₂, P6MoS₂, P5MoS₂, P3MoS₂, P7MoS₂, P8MoS₂ del espectro Raman de la figura 4.2.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional	P3MoS ₂ (cm ⁻¹)	P5MoS ₂ (cm ⁻¹)	P6MoS ₂ (cm ⁻¹)	P8MoS ₂ (cm ⁻¹)	P7MoS ₂ (cm ⁻¹)	P9MoS ₂ (cm ⁻¹)
			145				
180	A _{1g} - LA (M)	197	194	195	195		
227	LA (M)	220	215	220	220		
			234				
285	E _{1g}	281	280				297
330	J ₃	341	337	344	347	316	
375	E _{2g} ¹	373	377	376			375
408	A _{1g}	399		399		402	
470	A _{2u} [50]			484	479		
				557	561		
			661				
				716	718		

4.1.2.3 Microscopía Electronica de Barrido (SEM).

En la figura 4.3 se puede observar las micrografías de las muestras P3MoS₂, P6MoS₂ y P7MoS₂. En la muestra P3MoS₂ (Fig. 4.3a) se observan microhojas apiladas una sobre la otra. En el caso de la muestra P6MoS₂ (Fig. 4.3b) se observan pequeñas partículas, las cuales son asociadas a las sales precursoras, indicando que aun tiempo de reacción de 20 min no se tiene una reducción de las materias primas. En la muestra P7MoS₂ (Fig. 4.3c) se observan hojas y gránulos. El efecto de las diferentes morfologías se debe principalmente a la interacción de las materias primas con oleilamina.



Figura 4. 3. Micrografías de las muestras, a) P3MoS₂, b) P6MoS₂ y c) P7MoS₂.

4.1.2.4 Conclusiones.

De acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X se concluye que, a un tiempo de reacción mayor se obtiene una mejor cristalinidad en las muestras, además que solo una fase se hace presente, tal es caso de la muestra P8MoS₂, que presenta la fase 1T- MoS₂ por la presencia de los modos J₃ y A_{2u}, mientras que la muestra P6MoS₂ presenta una mezcla de fases de 2H-MoS₂ y 1T-MoS₂, por la presencia de los modos vibracionales E_{2g}^1 y A_{1g} , y J₃ y A_{2u}, respectivamente, de acuerdo con espectroscopia Raman. Sin embargo, las muestras P3MoS₂ y P5MoS₂ presentan también una mezcla de fases, además de que las microhojas están orientadas aleatoriamente. Por lo que se concluye utilizar MoO₃ y S elemental durante el proceso de síntesis y desarrollo del trabajo.

4.2 Síntesis de MoS₂ variando la concentración molar de ácido oleico y oleilamina.

En el apartado anterior se observó el efecto de los precursores sobre la estructura y morfología de las muestras y de acuerdo con los resultados obtenidos, se optó por continuar con la síntesis de MoS₂ utilizando los precursores MoO₃ y azufre elemental, y molibdato de amonio y tiourea, debido a la presencia de la fase 1T-MoS₂ y la fase 2H-MoS₂, respectivamente. En este apartado se abordará la variación de ácido oleico y oleilamina empleando una concentración volumétrica de 75% oleilamina y 25% de ácido oleico, 90% de oleilamina y 10% de ácido oleico, 50% de oleilamina y 50% de ácido oleico (Tabla 4.3). Dichas concentraciones volumétricas empleadas fueron elegidas por el trabajo reportado por Bu W. [46], para observar su efecto en la morfología y estructura de las muestras.

4.2.1 Síntesis de MoS₂ empleando MoO₃ y azufre elemental como precursores.

En esta sección se abordará la síntesis de MoS₂, variando la concentración volumétrica de oleilamina y ácido oleico, utilizando MoO₃ y S como precursores, con un tiempo de reacción de 15 min.

Tabla 4.3. Etiquetado de las muestras de acuerdo con los precursores empleados, así como tiempo y temperatura de reacción, utilizando una mezcla de oleilamina y ácido oleico como solvente, agente reductor y estabilizante.

Muestra	%Oac vol	%Oam vol	Precursores	Rendimiento Real	Tiempo de reacción	Temperatura de reacción
P2EII	75%	25%	MoO ₃ , azufre.	105.26 %	15 min	240 °C
P4EII	90%	10%	MoO ₃ , azufre.	93.50 %	15 min	240 °C
P6EII	50%	50%	MoO ₃ , azufre.	125.49%	15 min	240 °C

4.2.1.1 Difracción de Rayos -X.

En la figura 4.4 se observa el difractograma de Rayos-X de las muestras P2EII, P4EII y P6EII, en el cual solo se observa un fondo en los patrones de difracción, indicando una contribución amorfa, ya que solo se observan halos anchos. Esto se atribuye, a que los núcleos aún no han alcanzado el tamaño crítico para su cristalización, por lo que no es posible observar algún pico de difracción correspondiente al material MoS₂ sobre el halo ancho. Esto es consecuencia del tiempo de reacción empleado, que solo fue 15 min. Sin embargo, a $2\theta = 17^\circ$ se observa un pico de difracción, el cual indica la presencia de carbono como capa, de acuerdo con los resultados obtenidos por H. Jiang [30], proveniente del ácido oleico.

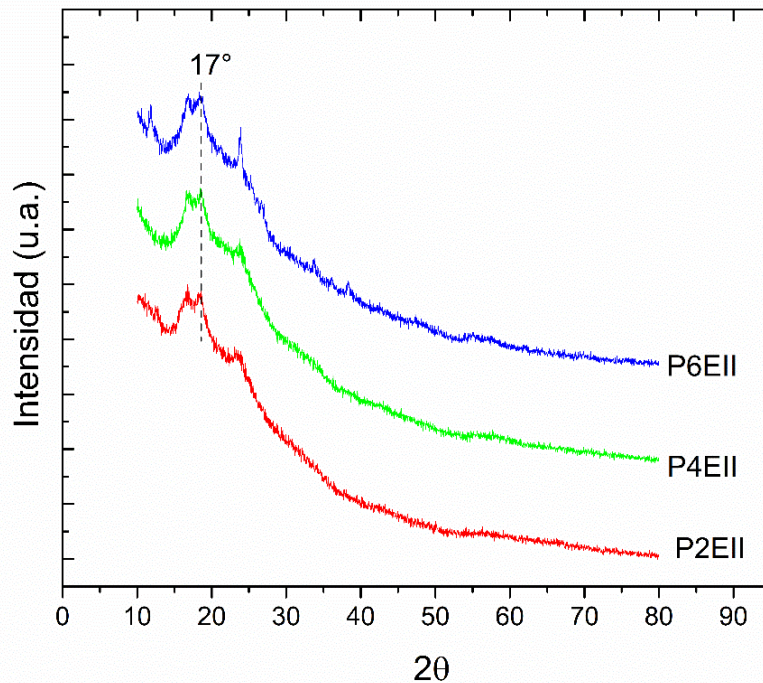


Figura 4.4 Difractograma de Rayos de X de las muestras P2EII, P4EII y P6EII.

4.2.1.2 *Espectroscopía Raman.*

En la figura 4.5 muestra el espectro Raman de las muestras P2EII, P4EII y P6EII, observándose los modos vibracionales $A_{1g}+LA(M)$, E_{1g} , $2A_{1g}$ y J_3 (Tabla 4.4). El último modo indica un cambio de coordinación de trigonal prismática a octaédrica, es decir la coordinación del átomo de Mo cambia [49], teniendo la presencia de la fase 1T-MoS₂; además de que se rompe cada cadena en zigzag. El modo E_{1g} localizado a 286 cm^{-1} aparte de indicar que las capas del material están orientadas aleatoriamente, señala que la capa de los átomos de azufre es ajustada con respecto a los átomos de molibdeno, así como el modo vibracional localizado a 223 cm^{-1} [51]. El modo que se observa a 1000 cm^{-1} , aún no ha sido identificado.

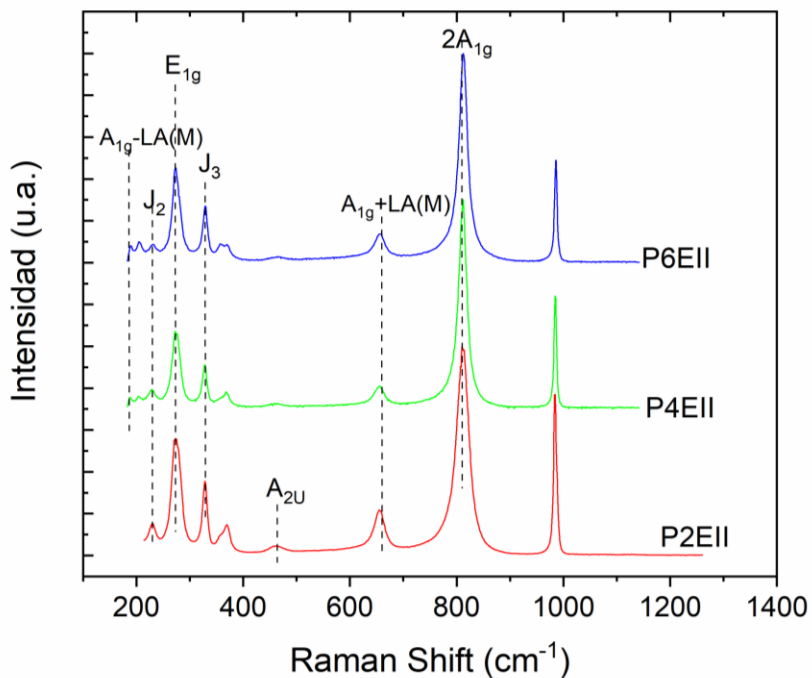


Figura 4.5 Espectro Raman de las muestras P2EII, P4EII y P6EII.

Tabla 4.4. Modos vibracionales teóricos y experimentales de las muestras P2EII, P4EII y P6EII del espectro Raman de la figura 4.5.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional	P2EII (cm ⁻¹)	P4EII (cm ⁻¹)	P6EII (cm ⁻¹)
180	A _{1g} -LA (M)		188	191
227	J ₂	226	231	232
285	E _{1g}	275	272	275
330	J ₃	329	329	328
		366	365	364
470	A _{2u}	460		
645	A _{1g} +LA(M)	659	658	660
811	2A _{1g}	812	811	813
		984	985	986

4.2.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido.

En la figura 4.6 se observa la morfología de las muestras a) P2EII, b) P4EII y c) P6EII. Conforme la concentración molar de Oac incrementa, se observa una mezcla de morfologías, ya que en la Fig. 4.6a se observa la formación de microhojas, así como de partículas, al igual que en la Fig. 4.6c; mientras que en la Fig. 4.6b se observan gránulos los cuales se presume pueden ser asociados a los precursores.

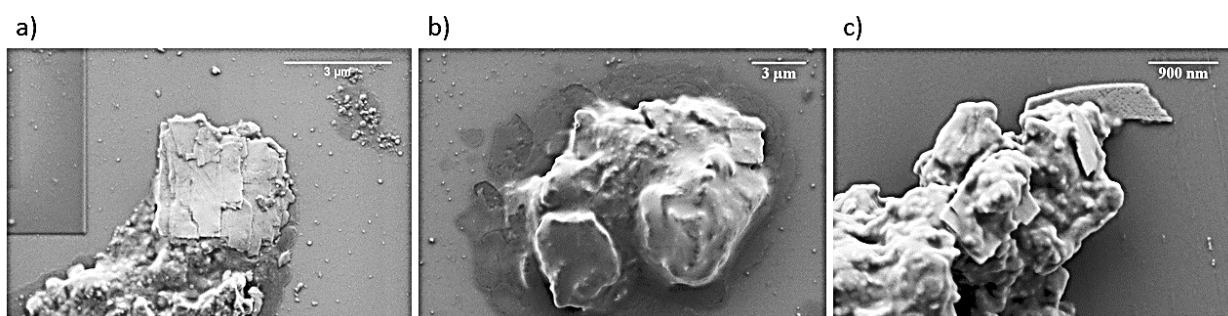


Figura 4. 6. Micrografías de las muestras, a) P2EII, b) P4EII y c) P6EII.

4.2.1.4 Conclusiones.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el espectro Raman (Fig. 4.5) se observa que, a una mayor concentración de ácido oleico, la estructura sufre cambios sustanciales en su estructura, esto se puede ver por la presencia de diferentes modos vibracionales (Tabla 4.4), teniéndose una mezcla de las fases 1T-MoS₂ y 2H-MoS₂. El incremento del ácido oleico también tiene un efecto sobre la morfología ya que es posible observar microhojas, así como partículas. Este efecto se debe por las interacciones que hay entre Oam, Oac y los precursores.

4.2.2 Síntesis de MoS₂ empleando Molibdato de amonio y tiourea.

En esta sección se analizará el efecto de la variación de la concentración molar sobre la estructura y la morfología, empleando como precursores Molibdato de amonio y tiourea con un tiempo de reacción de 15 min.

Tabla 4.5. Denominación de las muestras de acuerdo con la variación de la concentración molar.

Muestra	Oam % volumétrico	Oac % volumétrico	Precusores	Rendimiento Real	Tiempo de reacción	Temperatura de reacción
P1EII	75	25	Molibdato de amonio. Tiourea.	168.09%	15 min	240 °C
P3EII	90	10	Molibdato de amonio. Tiourea.	84.82%	15 min	240 °C
P5EII	50	50	Molibdato de amonio. Tiourea.	130%	15 min	240 °C

4.2.2.1 Difracción de Rayos-X.

En la figura 4.7 se observa el difractograma de las muestras P1EII, P3EII y P5EII, en el cual solo se observan halos anchos, indicando una contribución amorfa. La ausencia de los planos cristalinos se debe al que el tiempo reacción empleado no permitió la cristalinidad del material. Sin embargo, en el halo se observa un pico de difracción en $2\theta=17^\circ$, presente en todas las muestras, el cual señala la presencia de carbono como capa intermedia entre las capas de MoS₂, ya que la distancia interplanar entre la capa de carbono y la capa de MoS₂ es 0.50 nm como afirma H. Jiang [30].

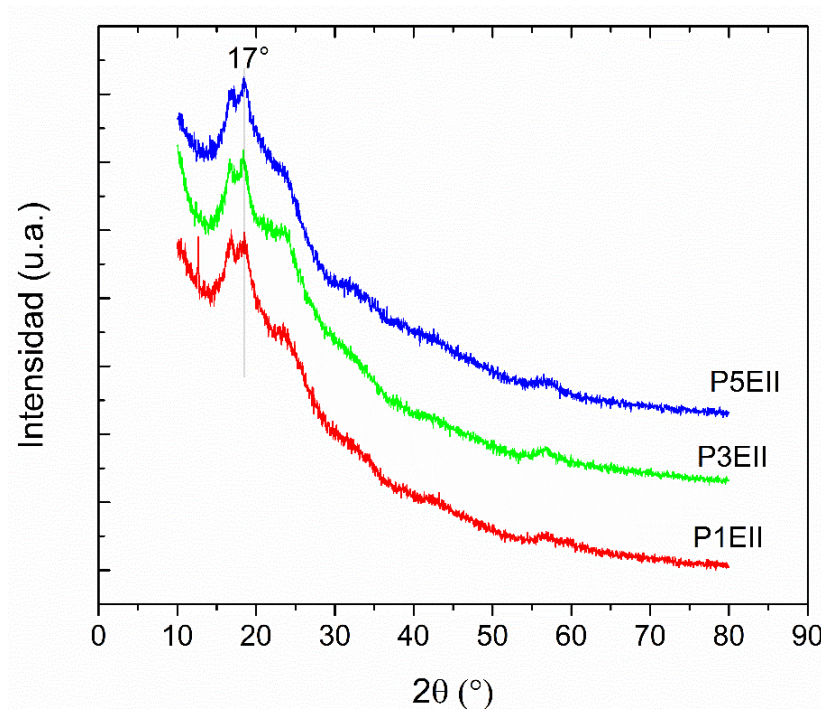


Figura 4.7. Difractograma de Rayos-X de las muestras P1EII, P3EII y P5EII.

4.2.2.2 Espectroscopía Raman.

En la figura 4.8 se observa el espectro Raman de las muestras P1EII, P3EII y P5EII. Conforme el contenido de ácido oleico incrementa, se pueden observar los modos vibracionales pertenecientes a resonancia Raman; tal es el caso de las muestras P1EII y P5EII. En la primera se observan los modos A_{1g} -LA(M), LA(M), A_{1g} y E_{2g}^1 (Tabla 4.6), los dos primeros corresponden a resonancia Raman, mientras que los dos últimos a vibración Raman. La combinación de dichos modos vibracionales implica la existencia de una mezcla de las fases 2H-MoS₂ y 1T-MoS₂. En cambio, para la muestra P5EII, además observar los modos ya mencionados, también se observan los modos J_3 , E_{1g} y A_{1g} +LA(M) (Tabla 4.6). Finalmente, para la muestra P3EII, cuya concentración de Oac es 90%, solo se observa el modo A_{2u} .

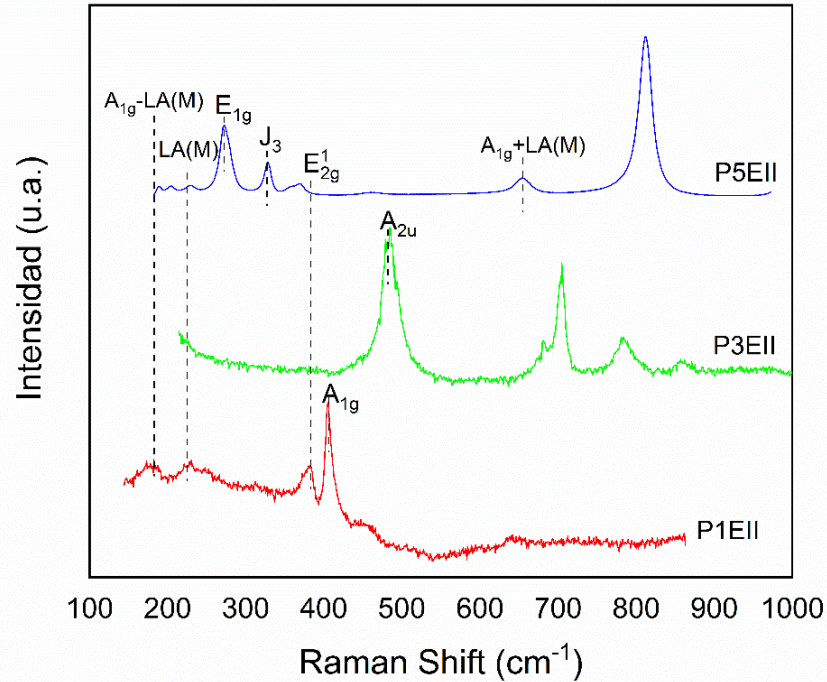


Figura 4.8. Espectro Raman de las muestras P1EII, P3EII y P5EII.

Tabla 4.6 Modos vibracionales teóricos y experimentales de Espectroscopía Raman.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional	P1EII (cm ⁻¹)	P3EII (cm ⁻¹)	P5EII (cm ⁻¹)
180	A _{1g} - LA (M)	177		186
				206
230	LA(M)	233		232
285	E _{1g}			272
330	J ₃			327
375	E _{2g} ¹	381		370
408	A _{1g}	405		
		454		
470	A _{2u}		482	
645	A _{1g} +LA(M)			653
			705	
767	2E _{2g} ¹		782	
820	2A _{1g}	822		812

4.2.2.3 Morfología.

En la figura 4.9 se observa la morfología desarrollada en función de la variación de las razones molares de Oac y Oac. En la figura 4.9 a) se observan unas micro hojuelas aglomeradas. En la figura 4.9 b) se tiene una mezcla de morfología las cuales son partículas y micro hojas, mientras que en la figura 4.9 c) se observan micro hojuelas. El efecto de las diferentes morfologías se debe a la interacción de las materias primas con Oam y Oac, dando paso a la formación de varios mecanismos, hasta llegar al equilibrio.

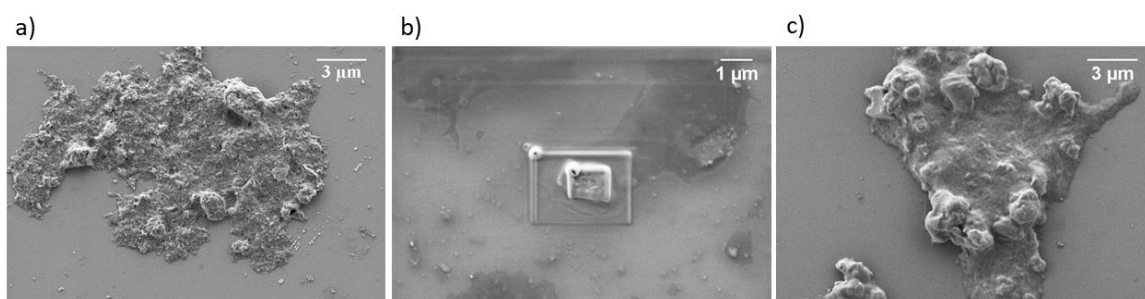


Figura 4.9 Micrografías de las muestras, a) P1EII, b) P3EII y c) P5EII.

4.2.2.4 Conclusiones.

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos-X, se concluye que a un tiempo de reacción de 15 min no se logra la cristalinidad de la muestra. Sin embargo, con la espectroscopía Raman se puede observar que conforme la concentración de ácido oleico incrementa, la estructura de MoS_2 sufre modificaciones estructurales progresivamente, debido a la aparición de modos vibracionales correspondientes a resonancia Raman.

4.3 Variación del tiempo de reacción.

En las secciones previas se observó que, al utilizar diferentes precursores y concentraciones volumétricas, se tiene un cambio en la estructura, así como en la morfología. En los difractogramas de las Figuras 4.4 y 4.7 se observó un fondo en los patrones de difracción, indicando una contribución amorfa. Esto se atribuyó a que tiempo de reacción empleando, que fue de 15 min, no fue suficiente para la cristalización del material. Por lo que, en esta sección, se explorará la variación del tiempo de reacción, para mejorar la cristalinidad del material.

Tabla 4.7. Denominación de las muestras de acuerdo con el tiempo de reacción empleado.

Muestra	Precursores	Rendimiento Real	Tiempo de reacción	Temperatura de reacción
P3MoS ₂	Molibdato de amonio. Tiourea.	168%	20 min	240 °C
P8EII	Molibdato de amonio. Tiourea.	155%	4.5 h	240 °C
P9EII	Molibdato de amonio. Tiourea.	138%	9 h	240 °C
P10EII	Molibdato de amonio. Tiourea.	130%	16 h	240 °C

4.3.1 Difracción de Rayos-X.

En la figura 4.10 se muestra el difractograma de Rayos-X de las muestras P3MoS₂, P8EII, P9EII y P10EII. En todas ellas, se observó un fondo en los patrones de difracción, indicando una contribución amorfa. Sin embargo, en el halo amorfo aparecen superpuestos algunos picos de difracción anchos, pero claramente definidos. Tal es el caso de los picos localizados a $2\theta = 32.93^\circ$ y $2\theta = 58.609^\circ$, los cuales corresponden a los planos (101) y (110), respectivamente, de acuerdo con

el código de referencia [00-037-1492],.. Al ir incrementando el tiempo de reacción se observa una mejora en la cristalinidad entre cada una de las muestras. Sin embargo, la muestra P10EII con un tiempo de reacción de 17 h, tiene una mejor cristalinidad, ya que los picos se encuentran mejor definidos. Se deduce que la muestra se encuentra semi exfoliada debido a la presencia de los planos previamente mencionados, en contraste sólo se observarían los planos (100) y (110) [52].

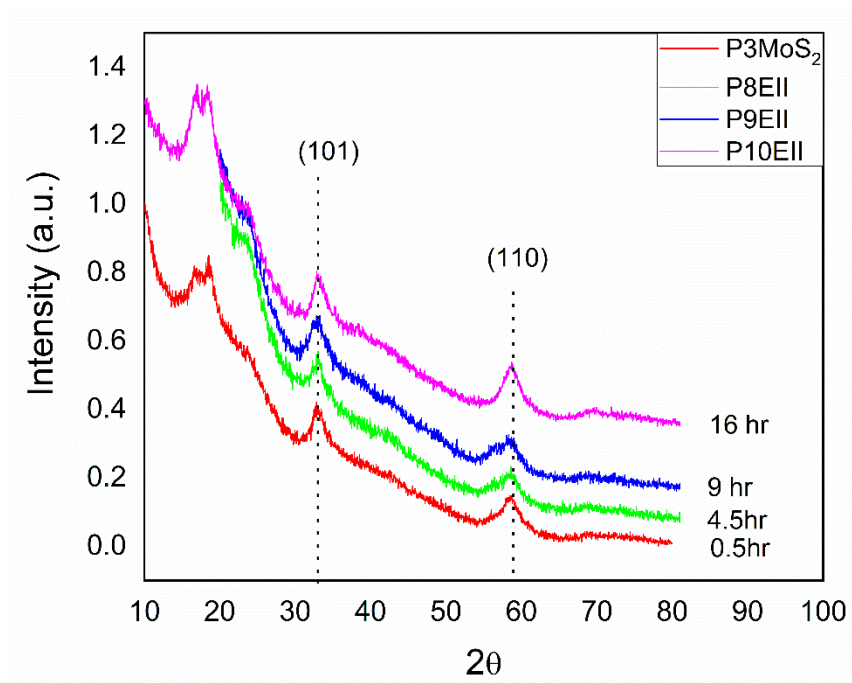


Figura 4.10 Difractograma de Rayos-X de las muestras P3MoS₂, P8EII, P9EII y P10EII.

4.3.2 Espectroscopía Raman.

En la figura 4.11 se observa el espectro Raman de las muestras P3MoS₂, P8EII, P9EII y P10EII. En todas ellas se observan los modos vibracionales de E_{2g}^1 y A_{1g} (Tabla 4.8), los cuales son característicos del material 2H-MoS₂. Sin embargo, en la muestra P3MoS₂ se observan los modos E_{1g} y J_3 ; el primero indica un ajuste de la capa de los átomos de azufre con respecto a los átomos de molibdeno,

mientras que el último indica un cambio de coordinación de trigonal prismática a octaédrica [49].

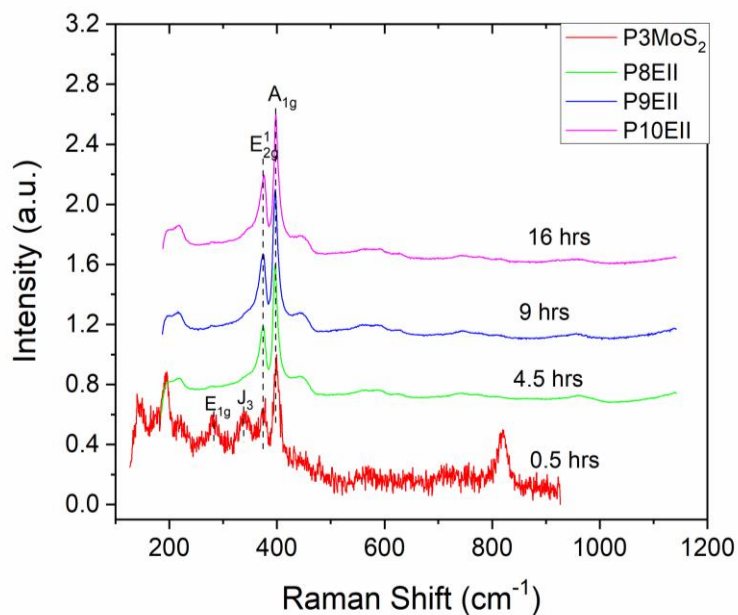


Figura 4.11. Espectro Raman de las muestras P3MoS₂, P8EII, P9EII y P10EII.

Tabla 4.8. Modos vibracionales teóricos y experimentales del Espectro Raman (Fig. 4.11).

P10EII (cm ⁻¹)	P9EII (cm ⁻¹)	P8EII (cm ⁻¹)	P3MoS ₂ (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional
			147.11		
			195.11		
			280.28	288.	E_{1g}
			336.53	330 cm ⁻¹	J ₃
378.76	374.15	374.67	373.79	375	E_{2g}^1
400.86	396.79	396.45	398.55	408	A_{1g}

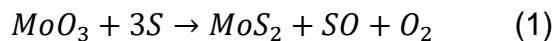
	442			454	doble frecuencia del modo LA (M), que se ubica alrededor de 227 cm ⁻¹
				470	A _{2u}

4.3.1 Conclusiones.

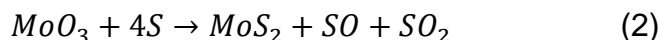
De acuerdo con los resultados obtenidos, a mayor tiempo de reacción, se mejora la estructura cristalina, pues se observa con nitidez los picos de la difracción de Rayos-X de los planos (101) y (110). No obstante, en el caso de la espectroscopía Raman, a un tiempo de reacción de 30 min. se observan los modos vibracionales E_{1g} y J₃, los cuales indican un acomodamiento en la estructura.

4.4 Protocolo para la síntesis de MoS₂.

Reacción propuesta



También podría ser



Base de cálculos para 0.5 g de MoS₂

Trióxido de molibdeno

$$0.5 \text{ g de MoS}_2 \times \frac{143.94 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} [\text{MoO}_3]}{\left(160.09 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} [\text{MoS}_2]\right)} = 0.449 \text{ g } [\text{MoO}_3]$$

$$0.449 \text{ grs} \times \frac{100}{99} = 0.4541 \text{ g}$$

Azufre

$$0.5 \text{ g de MoS}_2 \times \frac{32(3 \text{ mol}) \frac{\text{grs}}{\text{mol}} (\text{S})}{\left(160.09 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \text{MoS}_2\right)} = 0.299 \text{ g}$$

$$0.299 \text{ g} \times \frac{100}{100} \times 1.20 = 0.3605 \text{ g}$$

Se utilizará una variación de la concentración de oleilamina y ácido oleico de acuerdo con la tabla 5.1.

❖ Precursores

- MoO₃: 0.4541 g=0.4551 g
- Azufre: 0.3605 g
- Oleilamina (75%):
- Ácido oleico (99.9%)

❖ Procedimiento de síntesis:

- Se agrega oleilamina + ácido oleico+ MoO_3 + S
- Agitación magnética.
- Se cierra el sistema.
- 10 min de desoxigenación con atmosfera de argón.
- Cada 5 min se va incrementando el número del controlador de potencia hasta alcanzar una temperatura de 120°C . En este punto ocurrió una ligera explosión, por lo que es necesario tener un control adecuado de la temperatura hasta llegar a los 200°C .
- Es posible que durante el incremento de temperatura ocurra una serie de explosiones, debido a la oleilamina es de grado técnico (oleilamina 70%).
- Tiempo de reacción 17 h.
- Durante toda la síntesis se utilizó una atmosfera de argón.

❖ Lavados.

- Al coloide se le agrega una mezcla hexano-acetona-cloroformo, 20 ml, 70 ml y 20ml, respectivamente. Dicha mezcla se deja toda la noche. Sí al día siguiente no se observa precipitación del material, se agrega más acetona grado técnico.
- Una vez observada la precipitación, se decanta y se centrifuga el material a 14,000 rpm por 8 min a una temperatura 15°C controlada.
- Mezcla de Hexano-cloroformo-acetona, 15%, 15% y 70% respectivamente 15°C , 14000 rpm, 8 min (3 veces).
- Mezcla de acetona-etanol 70% y 30% respectivamente, 15°C , 14000 rpm, 8 min (2 veces).
- Acetona (50%)-etanol (50%), 15°C , 12500 rpm, 10 min (5 veces).
- Etanol (80%)- H_2O (20%). 15°C , 14000 rpm, 8 min (2 veces).
- Acetona 15°C , 6500 rpm, 12 min.

❖ Secado de la muestra.

- Se utiliza un horno con vacío, a una temperatura de 100°C por tres horas.
- ❖ Rendimiento del proceso de síntesis.
- Una vez que la muestra esté seca, se pesa y de acuerdo con el peso obtenido y el peso esperado se llega a la siguiente relación

$$\% = \frac{\text{Peso obtenido}}{\text{peso esperado}} = \text{resultado} * 100 = \text{rendimiento del proceso de síntesis.}$$

- Dicho rendimiento nos ayuda a saber que tan eficiente fue la reacción, así como saber que tan eficaz han sido los lavados para retirar la materia orgánica.

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN Y ANALISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se abordarán los resultados más representativos de las muestras sintetizadas con MoO_3 y azufre elemental (S) con diferente concentración volumetrica Oam y Oac, siguiendo el proceso de síntesis establecido en la sección 4.4. “Protocolo para la síntesis de MoS_2 ”. Las muestras fueron denominadas de acuerdo con la concentración volumétrica empleada (Tabla 5.1).

Tabla 5.1 Denominación de las muestras de acuerdo con la concentración volumétrica utilizada.

Muestra	Oam % volumétrico	Oac % volumétrico
MoS_2 -Oam100%-Oac0%	100	0
MoS_2 -Oam75%-Oac25%	75	25
MoS_2 -Oam50%-Oac50%	50	50
MoS_2 -Oam25%-Oac75%	25	75
MoS_2 -Oam0%-Oac100%	0	100

5.1 Identificación de Fase.

En la figura 5.1 se muestra el difractograma de rayos-x de las muestras MoS_2 con diferentes razones volumétricas. Es importante resaltar, que en las muestras MoS_2 -Oam100%-Oac0%, MoS_2 -Oam75%-Oac25%, MoS_2 -Oam50%-Oac50% y MoS_2 -Oam25%-Oac75% se observa un fondo en los patrones de difracción (halos anchos), indicando una contribución amorfa, ya que no se observan picos agudos, sino anchos. Sin embargo, en las muestras, MoS_2 -Oam100%-Oac0%, MoS_2 -Oam75%-Oac25% y MoS_2 -Oam50%-Oac50% aparecen superpuestos al halo amorfo algunos picos de difracción anchos, pero claramente definidos, indicando

una baja cristalinidad del material. Dichos picos de difracción corresponden a los planos (103), (006) y (110), los cuales corresponden a una estructura hexagonal, con número y grupo espacial 194 y P63/mmc respectivamente, de acuerdo con el patrón de referencia PDF-00-037-1492, dicha estructura es característica de un comportamiento semiconductor [10]. Además de los planos ya mencionados, la muestra MoS₂-Oam100%-Oac0% presenta el plano (107), al igual que la muestra MoS₂-Oam75%-Oac25%, sumándose el plano (101). En la muestra MoS₂-Oam50%-Oac50% se observaron los planos ya mencionados a excepción del plano (107), la ausencia de dicho plano puede atribuirse a la deprotonación de Oac.

En la muestra MoS₂-Oam25%-Oac75% se observa una mezcla de fases de MoS₂ y MoO₃ de acuerdo con los patrones de referencia PDF-01-073-5260 y PDF-00-005-0508, mientras que en la muestra MoS₂-Oam0%-Oac100% se observan los planos (020), (110), (040), (130) y (131), los cuales corresponden al material MoO₃ de acuerdo con el patrón de referencia PDF-00-005-0508. De acuerdo con los resultados obtenidos, se tiene un material semi exfoliado por la presencia de planos adicionales, de otra manera solo aparecerían los planos (100) y (110), los cuales corresponden a un material exfoliado [52]. Por otro lado, la presencia del pico a $2\theta = 17^\circ$ indica la presencia de carbono como capa, entre las capas de MoS₂, ya que la distancia interplanar entre la capa de carbono y la capa de MoS₂ es 0.50 nm como lo ha reportado Hao Jiang [30].

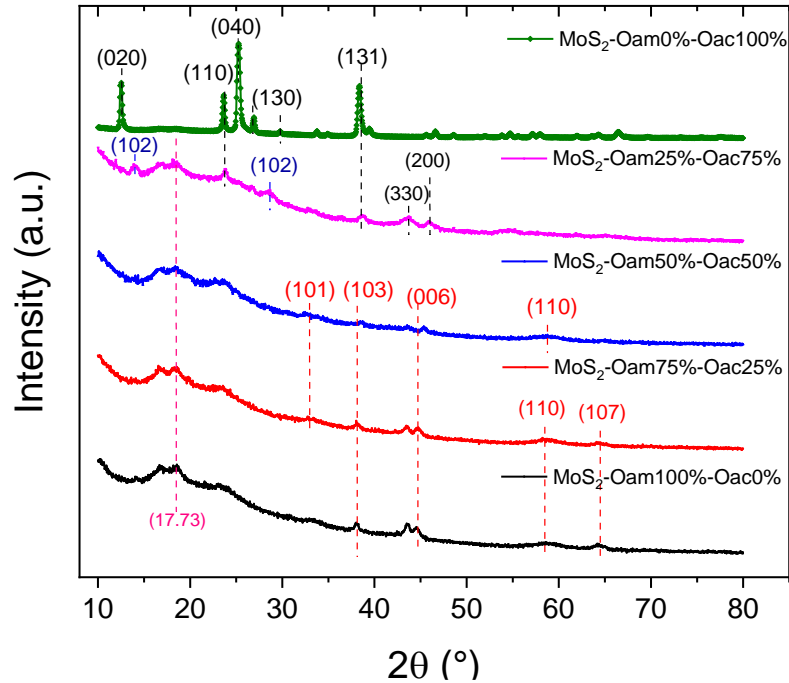


Figura 5.1 Difracción de Rayos-X de las muestras $\text{MoS}_2\text{-Oam100\%-Oac0\%}$, $\text{MoS}_2\text{-Oam75\%-Oac25\%}$, $\text{MoS}_2\text{-Oam50\%-Oac50\%}$, $\text{MoS}_2\text{-Oam25\%-Oac75\%}$ y $\text{MoS}_2\text{-Oam0\%-Oac100\%}$. Los planos indicados en color rojo hacen referencia al patrón de referencia PDF-00-037-1492, mientras que las de color azul y negro pertenecen a los patrones de referencia PDF-01-073-5260 y PDF-00-005-0508, respectivamente.

5.2 Espectroscopia Molecular.

Este tipo de espectroscopia agrupa un conjunto de técnicas que, mediante la interacción de la luz con la sustancia a analizar, permite identificar grupos funcionales de las moléculas. Las técnicas que se emplearon en el análisis de las muestras ya mencionadas son, espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman y espectroscopía ultravioleta visible.

5.2.1 Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

En la figura 5.2 se observa el espectro FTIR de las muestras con diferente concentración volumétrica. En todas ellas se observó la banda asociada al CO₂ ambiental (2360 cm⁻¹), así como las bandas asociadas a los estiramientos antisimétricos y simétricos del modo (CH₂-) a 2922 cm⁻¹ y 2852 cm⁻¹, respectivamente, indicando, la pasivación de la superficie del material [53] por medio del grupo oleico.

En la muestra Mo-Oam100%:Oac0% se observó la banda asociada al modo tijera de NH₂ a 1576 cm⁻¹ indicando la absorción del grupo amina sobre la superficie de MoS₂ [54], aunque no se hayan observado las bandas asociadas a la amina primaria $\nu(N-H)$ y flexión del modo NH₂ a 3319 cm⁻¹ y 968 cm⁻¹, respectivamente. En la muestra Mo-Oam75%:Oac25% se observó la banda asociada a la amina primaria $\nu(N-H)$ y al material MoS₂ a 1632 cm⁻¹ [55].

En la muestra Mo-Oam50%:Oac50% se observaron las bandas asociadas a la amina primaria $\nu(N-H)$, al material MoS₂ (1080 cm⁻¹) [56], flexión simétrica de NH₂, flexión antisimétrica de CH₃ y la flexión NH₂ (Tabla 5.2), mientras que en la muestra Mo-Oam25%:Oac75% fue percibida la banda asociada a la flexión fuera de plano de $\delta_{oop}(-C-H)$ a 966 cm⁻¹ [57].

La presencia de más bandas pertenecientes al grupo amina, indica que la interacción entre oleilamina y ácido oleico forman fuertes ligantes con cationes en la superficie [53]. Sin embargo, en la muestra Mo-Oam0%:Oac100% la ausencia de la banda del estiramiento de carbonilo (C=O) a 1710 cm⁻¹, el cual es característico a ácido oleico puro (Oac), y la flexión de $\nu_s(COO-)$ a 1639 cm⁻¹ y $\nu_{as}(COO-)$ a 1541 cm⁻¹, indica la quimisorción del ácido oleico [47].

Cabe resaltar que en todas las muestras se observó una desviación de los valores teóricos de la banda (Tabla 5.2) indicando una interacción entre los grupos carboxilo y amina con MoS₂ [57].

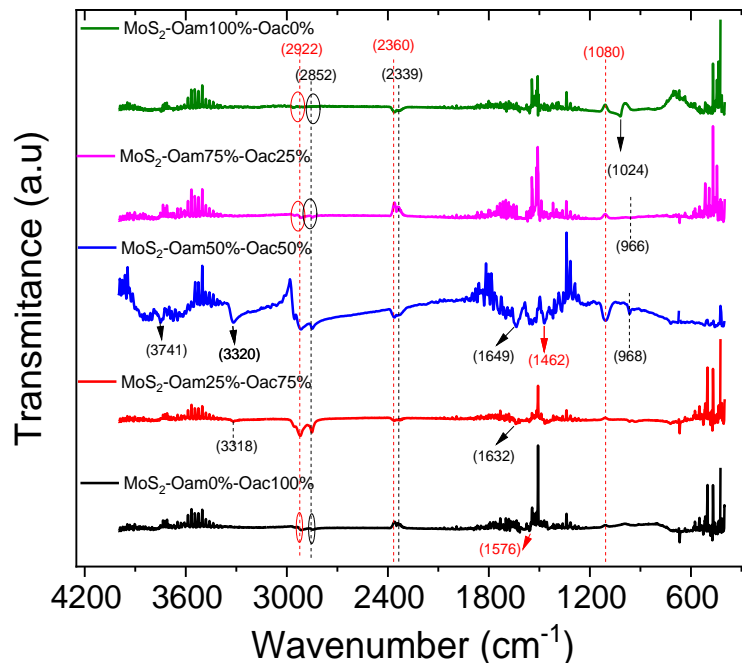


Figura 5.2 FTIR de las muestras de las muestras $\text{MoS}_2\text{-Oam100\%-Oac0\%}$, $\text{MoS}_2\text{-Oam75\%-Oac25\%}$, $\text{MoS}_2\text{-Oam50\%-Oac50\%}$, $\text{MoS}_2\text{-Oam25\%-Oac75\%}$ y $\text{MoS}_2\text{-Oam0\%-Oac100\%}$.

Tabla 5.2 Valores experimentales y teóricos de las bandas observadas en el espectro FTIR (Fig. 5.2)

Modo vibracional	Pertenece a	Posición teórica (cm^{-1})	Posición experimental (cm^{-1})				
			Mo-Oam100%:Oac0%	Mo-Oam75%:Oac25%	Mo-Oam50%:Oac50%	Mo-Oam25%:Oac75%	Mo-Oam0%:Oac100%
					3752		
$\nu(N-H)$	Oam	3319 [58]		3322	3324		
Antisymmetric Stretching CH_2	Oam, Oac	2922 [53]	2919	2921	29233	2915	2958
Symmetric Stretching CH_2	Oam, Oac	2852 [53]	2846	2852	2842	2848	2921
Environmental CO_2	Oam, Oac	2360 [57]	2362	2366	2368	2362	2360
			2339	2329	2333	2339	2325
Symmetric bending NH_2	Oam	1649 [57]		1643	1643		
MoS_2		1632 [55]					

Scissoring NH ₂	Oam	1576 [58]	1583				
Antisymmetric bending CH ₃	Oac	1462 [57]			1465		
MoS ₂		1080 [56]			1110		
							1029
Bending NH ₂	Oam	968 [58]			968	954	
δ_{oop} (-C-H) bending out the plane	Oam	966 [57]					

5.2.2 Espectroscopia Raman.

En la figura 5.3 se observa el espectro Raman de las muestras MoS₂ con diferente concentración volumétrica. En la muestra MoS₂-Oam100%-Oac0% se observaron las bandas A_{1g}+LA(M), E_{2g}¹, A_{1g} a 406 cm⁻¹ [59] y E_{2g}¹-LA(M) (Tabla 5.3). La primera y última banda pertenecen a las líneas de emisión de segundo orden, lo que significa resonancia Raman, mientras que la segunda y tercera banda pertenecen a la vibración Raman, también conocida como primer orden, y la diferencia entre estas bandas es de 31.1 cm⁻¹, indicando que el material está formado por varias capas, de otra manera la diferencia sería 21 cm⁻¹ [59].

En la muestra MoS₂-Oam75%-Oac25% se observaron las bandas E_{2g}¹, A_{1g} a 412 cm⁻¹ [51] y J₂ a 226 cm⁻¹ [49] (Tabla 5.3), las dos primeras bandas pertenecen a vibración Raman y la diferencia entre estas es 30 cm⁻¹, indicando una reducción en el número de capas; mientras que la última banda indica el comienzo de cambio de fase de trigonal prismática a octaédrica [49], que denota la presencia de la fase 1T-MoS₂.

Este mismo cambio de fase fue percibido en la muestra MoS₂-Oam50%-Oac50% al observarse los modos vibracionales J₂ a 226 cm⁻¹, A_{1g}-LA(M), correspondiente a resonancia Raman. Además, también se notaron las vibraciones Raman E_{2g}¹ a 375 cm⁻¹, A_{1g} a 410 cm⁻¹ [60] y A_{1g}+LA (M) a 654 cm⁻¹.

En cambio, en la muestra MoS₂-Oam25%-Oac75% se observaron las bandas B_{2g}, B_{3g} a 280 cm⁻¹ y 666 cm⁻¹ indicando la presencia de MoO₃. La banda a 280 cm⁻¹ indica un doblete de modos en movimiento de las terminales de los átomos de oxígeno, mientras que el último hace referencia al estiramiento asimétrico del puente Mo-O-Mo a lo largo del eje C [61]. Además de la presencia de las bandas ya descritas, también se observaron las bandas J₁, LA (M), J₃. En la muestra MoS₂-Oam0%-Oac100% se observaron las mismas bandas que en la muestra MoS₂-Oam25%-Oac75%, así como la banda E_{2g}¹, indicando una reconstrucción de la estructura y la presencia mínima de MoS₂, mientras que la ausencia de la banda A_{1g} indica una posible reconstrucción de la estructura de la superficie y un ablandamiento vibratorio [59].

De acuerdo con los resultados obtenidos, aparte de observar los modos de primer orden en el centro de la zona de Brillouin E_{2g}¹ (Γ), también se observó el modo acústico longitudinal en el punto M (LA (M)) [62]. La observación de LA (M) indica un desorden [62], el cual puede deberse a que la presencia de ácido oleico cambia la coordinación de los átomos de Mo, por lo que es posible que el punto M caiga en la primera zona de Brillouin [49, 63] desarrollándose una fuerte interacción entre el acoplamiento electrón-fonón en la zona folding [64] y múltiples fonones alrededor de la banda LA(M), y otros fonones en el punto M [65]. Esto corresponde a una combinación de mezcla de fases de 2H-MoS₂ y 1T-MoS₂ [49, 66].

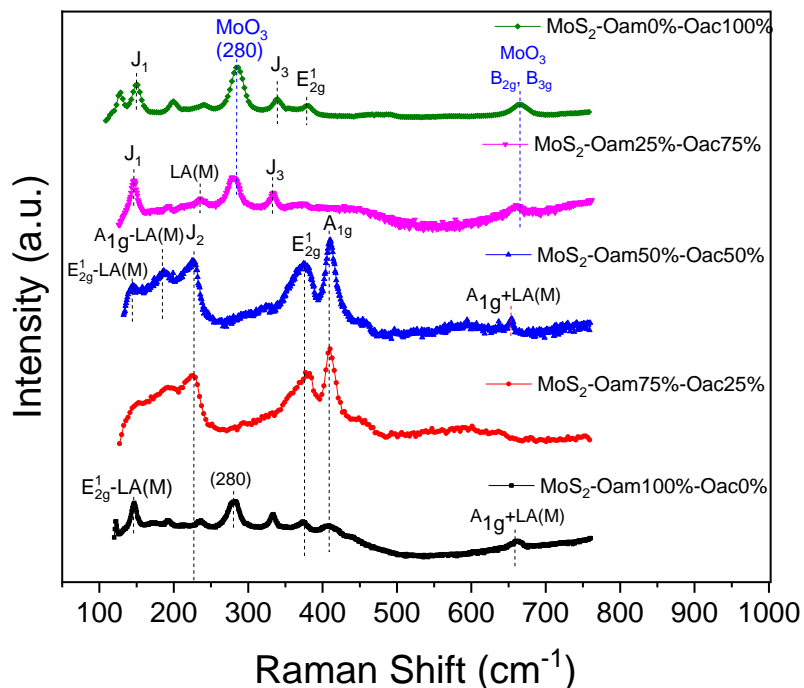


Figura 5.3 Espectroscopía Raman de las muestras MoS₂-Oam100%-Oac0%, MoS₂-Oam75%-Oac25%, MoS₂-Oam50%-Oac50%, MoS₂-Oam25%-Oac75% y MoS₂-Oam0%-Oac100%.

En la tabla 5.3 se tabula la posición de las bandas observadas en las diferentes muestras, así como los valores teóricos reportados en la literatura. En ésta se observa un corrimiento en la posición de las bandas, lo que indica un decremento en el tamaño de partícula [67].

Tabla 5.3. Valores experimentales y teóricos de las bandas observadas del espectro Raman (Fig. 5.3)

Banda	Posición teórica (cm ⁻¹)	Posición experimental (cm ⁻¹)				
		Mo-Oam100%:Oac0%	Mo-Oam75%:Oac25%	Mo-Oam50%:Oac50%	Mo-Oam25%:Oac75%	Mo-Oam0%:Oac100%
E _{2g} ¹ -LA(M)	146 [61]	141		143		
J ₁	156 160				147	151

A _{1g} -LA(M)	182			186		
J ₂	226 230		226	226		
LA(M)	232				232	
Means the S-atoms shifts with respect to Mo-atoms	280	280			280	280
J ₃	333 330				333	337
E _{2g} ¹	383	375	382	375		381
A _{1g}	409 412	406	412	410		
A _{1g} +LA(M)	643 645 [61]	661		654	660	669

5.2.3 *Espectroscopia ultravioleta visible.*

En la figura 5.4a se observa el espectro de bandas de UV-VIS utilizando los polvos de las muestras MoS₂ con diferente concentración volumétrica. En todas las muestras se observó la banda a 245 nm, la cual indica una transición de π a π^* del enlace C=C [29], mientras que la presencia de la banda a 668 nm únicamente se percibió en la muestra MoS₂-Oam100%-Oac0%, el cual indica la excitación de la zona de Brillouin en el punto K que, es característico de la fase 2H-MoS₂. La ausencia de dicha banda en las muestras MoS₂-Oam75%-Oac25%, MoS₂-Oam50%-Oac50%, MoS₂-Oam25%-Oac75 denota la presencia de la fase 1T-MoS₂ [68], tal como se ha observado en los análisis previos. En el caso de la muestra MoS₂-Oam0%-Oac100% no se observó dicha banda, ya que esta muestra

corresponde al material MoO_3 de acuerdo con los análisis obtenidos en difracción de Rayos-X y Espectroscopia Raman.

Sin embargo, en la figura 5.4b el espectro UV-VIS corresponde a las muestras con diferente concentración volumétrica diluidas en cloroformo. En dicho espectro se observa que, a una longitud de onda de 413 nm, existe una transición del excitón, en una región de alta densidad de estados dentro de la zona de Brillouin, como consecuencia de tener un nano tamaño del material de acuerdo con los resultados de Zamharir S.G. et al [69]. Dicha longitud de onda fue observada en las muestras $\text{MoS}_2\text{-Oam}100\%\text{-Oac}0\%$, $\text{MoS}_2\text{-Oam}75\%\text{-Oac}25\%$ y $\text{MoS}_2\text{-Oam}50\%\text{-Oac}50\%$. En las muestras restantes no fue posible observar dicha transición y esto se debe a que no se tiene una cantidad considerable de MoS_2 . A una longitud de onda de 333 nm se debe a la transición $n\text{-}\pi^*$ de los grupos funcionales de la superficie [70] perteneciente a las cadenas alifáticas

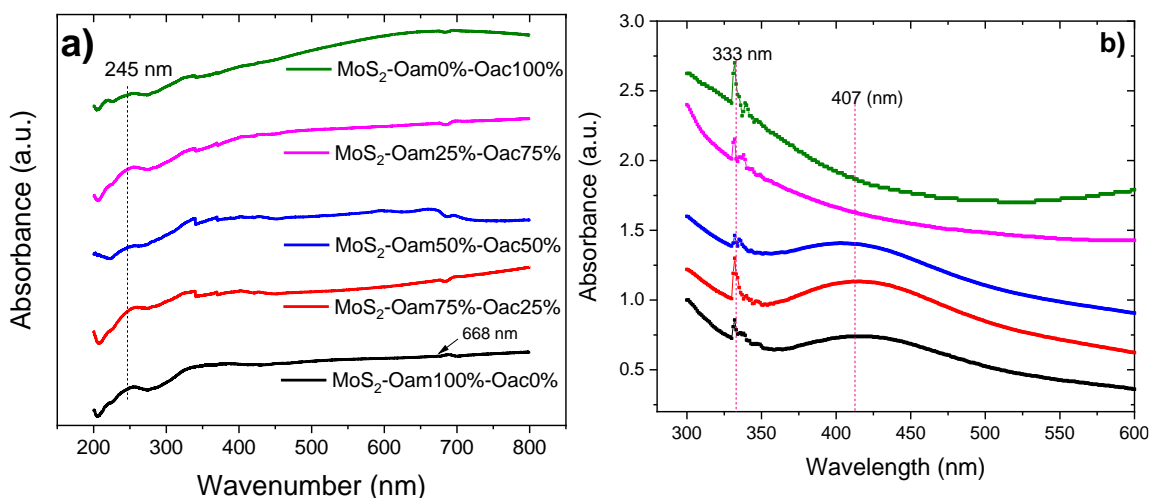


Figura 5.4 UV-VIS de las muestras MoS_2 con diferente concentración volumétrica de Oam y Oac. a) muestras en polvo, b) muestra dispersada en cloroformo la línea negra hace referencia a $\text{MoS}_2\text{-Oam}100\%\text{-Oac}0\%$, la línea roja a $\text{MoS}_2\text{-Oam}75\%\text{-Oac}25\%$, línea azul $\text{MoS}_2\text{-Oam}50\%\text{-Oac}50\%$, línea magenta $\text{MoS}_2\text{-Oam}25\%\text{-Oac}75\%$, línea verde $\text{MoS}_2\text{-Oam}0\%\text{-Oac}100\%$,

5.3 Microscopía.

5.3.1 Microscopía electrónica de Barrido.

En la figura 5.5 se observan las micrografías de las muestras a) MoS₂-Oam75%-Oac25%, b) MoS₂-Oam50%-Oac50%, y c) MoS₂-Oam0%-Oac100%. En las tres muestras se observa una estructura laminar conformada por varias capas de MoS₂ con pequeños agregados sobre las hojuelas.

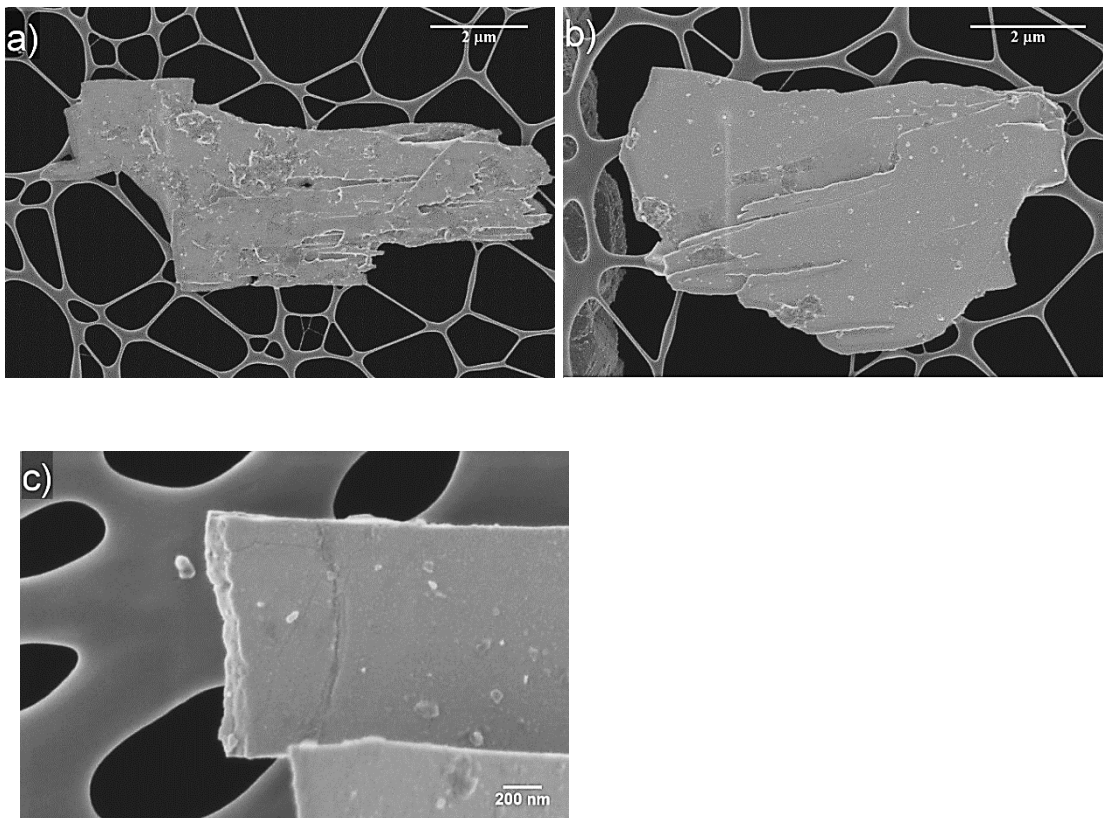


Figura 5.5 Microscopía electrónica de Barrido de las muestras MoS₂-Oam75%-Oac25%, MoS₂-Oam50%-Oac50% y MoS₂-Oam0%-Oac100%.

5.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica.

Para conocer el número de capas de cada muestra es necesario conocer la altura, la cual es obtenida mediante Microscopía de fuerza atómica (AFM) (Fig. 5.6). Al igual que en las micrografías SEM, con AFM se confirma micro hojas como morfología (Fig. 5.6 a), c), e)).

En la muestra MoS₂-Oam75%-Oac25% se realizó el perfil en tres zonas diferentes (Fig. 5.6 a) observándose que cada micro hoja está compuesta por diferente número de capas. De acuerdo con los resultados de Tang L.K. *et al.* [71] una monocapa de MoS₂ mide 1.2 nm, mientras que los estudios realizados por He Z. *et al* indican que el espesor de una monocapa de MoS₂ oscila entre 0.6 y 1.2 nm, dependiendo el proceso de síntesis [72]. Considerando lo anterior y que el perfil azul tiene una altura de 3.08 nm se especula que dicho perfil está compuesto por 3 capas al igual que el perfil rojo, mientras que el perfil verde está compuesto por 5 capas.

En la muestra MoS₂-Oam50%-Oac50% se tienen 4 capas de MoS₂ ya que la altura del perfil es de 4.38 nm (Fig. 5.6 b).

Por último, la muestra MoS₂-Oam0%-Oac100% la altura del perfil es de 6.75 nm (Fig. 5.6 c). En este caso no se puede deducir el número de capas, ya que esta muestra fue identificada como MoO₃ de acuerdo con los resultados obtenidos por XRD y espectroscopia Raman.

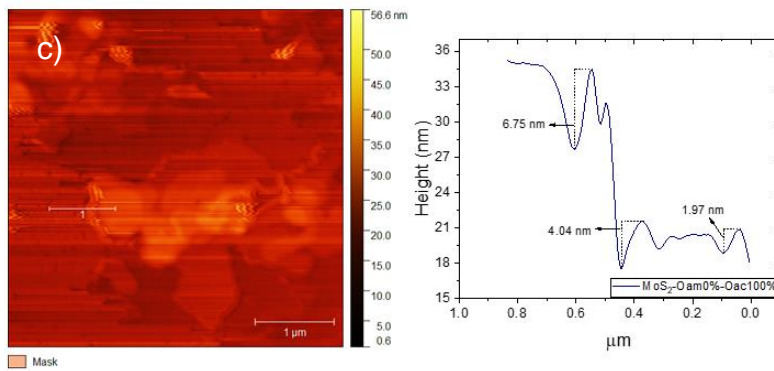
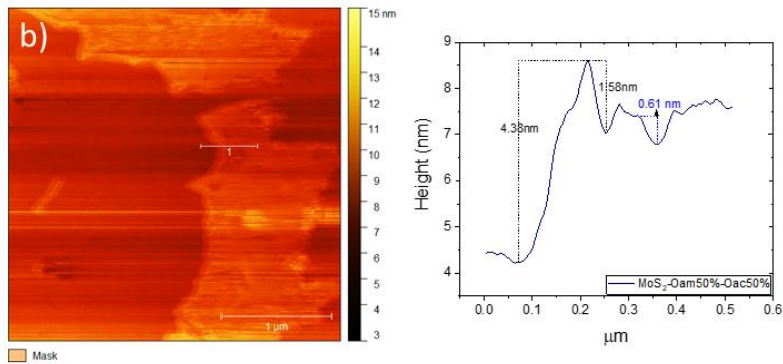
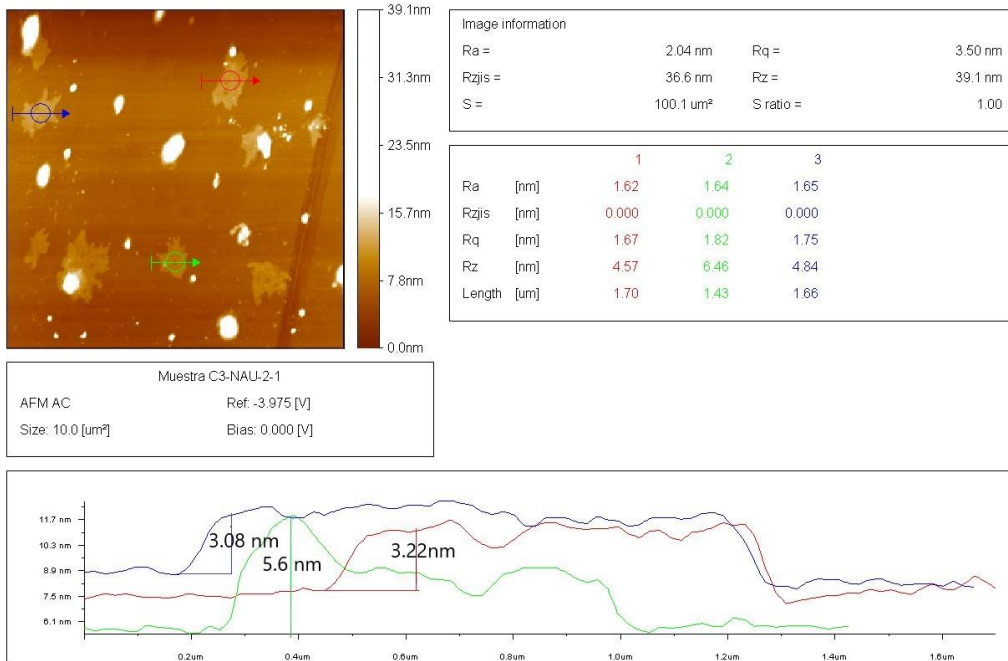


Figura 5.6. Micrografía de AFM y perfil de las muestras, a) MoS₂-Oam75%-Oac25%, b) MoS₂-Oam50%-Oac50% y c) MoS₂-Oam0%-Oac100%.

5.3.3 Microscopía electrónica de transmisión.

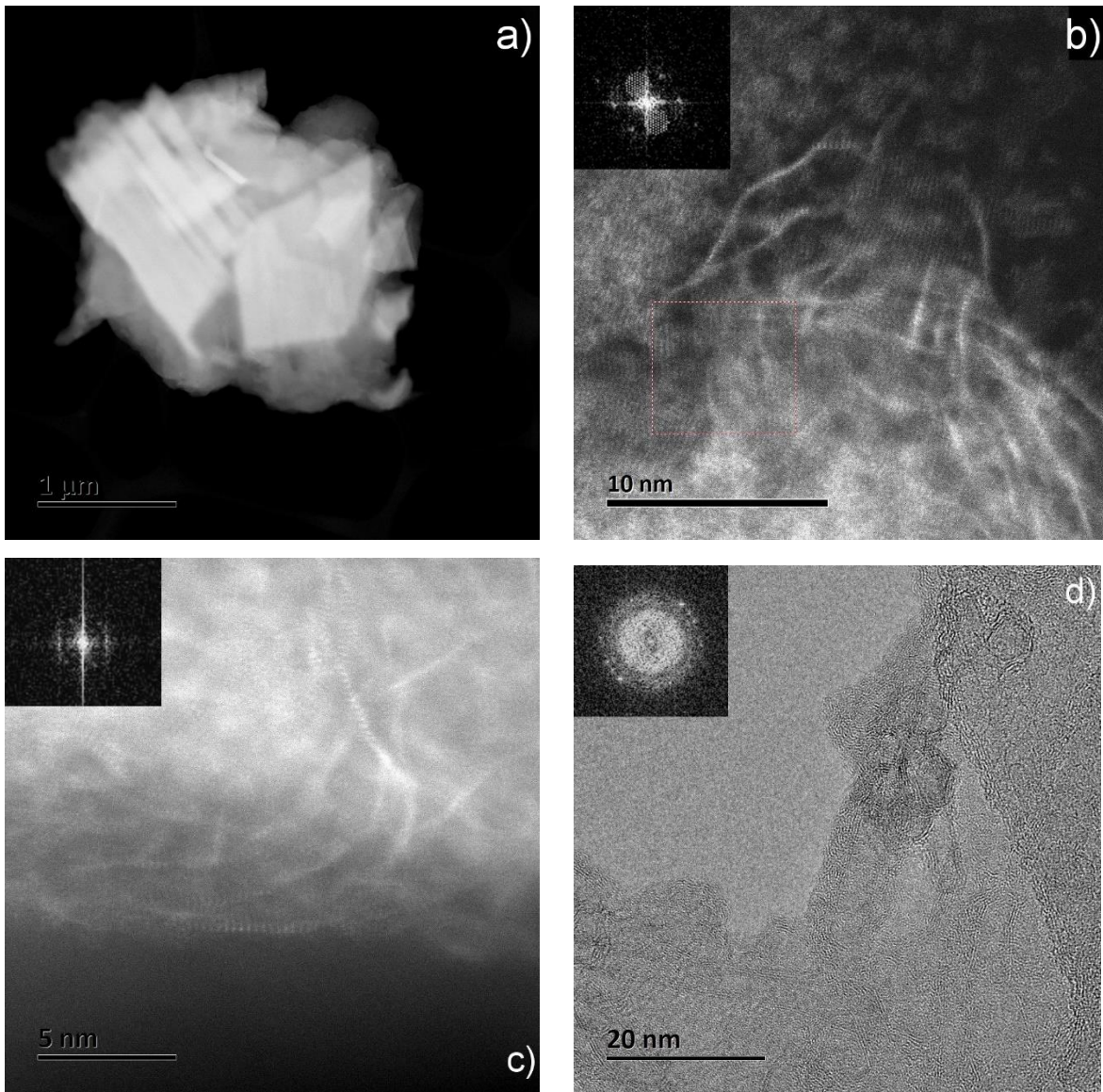
En la figura 5.7 se observan las micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión corroborando la formación de microhojas. Las muestras MoS₂-Oam100%-Oac0%, MoS₂-Oam75%-Oac25%, MoS₂-Oam50%-Oac50%, MoS₂-Oam25%-Oac75% y MoS₂-Oam0%-Oac100%, fueron dispersadas en etanol. Sin embargo, el etanol no fue un buen dispersante para las muestras, ya que al realizar microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se observó un apilamiento de las nanohojas (Fig. 5.7 a-e), por lo que se optó por dispersar la muestra MoS₂-Oam50%-Oac50% en cloroformo. Al realizar TEM con una baja resolución de la muestra MoS₂-Oam50%-Oac50% se observa que las microhojas están apiladas una de la otra (Fig. 5.7f).

A partir de dichas micrografías de la figura 5.7 b-e, fue posible realizar la indexación a través de la FFT (Tabla 5.4), corroborando que, las muestras, MoS₂-Oam75%-Oac25% y MoS₂-Oam50%-Oac50%, están conformadas por el material MoS₂, además de que son muy semejantes al trabajo realizado por Zhao. S. *et al.* [73]. Mientras que, las muestras MoS₂-Oam25%-Oac75% y MoS₂-Oam100%-Oac0% se observa tanto presencia de MoS₂ como de MoO₃.

La muestra MoS₂-Oam50%-Oac50%, la cual fue dispersada únicamente con cloroformo, tiene una mejor resolución en las imágenes (Fig. 5.7 f y g). En la figura 5.7f se observa que las nanohojas están apiladas una de la otra, y en el borde de éstas se percibe una columna de átomos que corresponden a Mo por el contraste Z. A dicha figura se le realizó un enfoque en el borde para obtener una imagen de alta resolución, logrando percibirse una nanohoja por la forma de la red, así como el apilamiento de las nanohojas en el centro de la figura, ya que se puede observar el efecto Moiré (Fig. 5.7g).

Con el patrón de difracción de electrones de la figura 5.7i se puede corroborar que el material es cristalino, a pesar de haber observado una baja cristalinidad en los difractogramas de Rayos-X (Fig. 5.1). Sin embargo, con dicho patrón de difracción de electrones no es posible indexar, ya que el microscopio electrónico de

transmisión no se encontraba calibrado. La figura 5.7h, corrobora nuevamente microhojas como morfología.



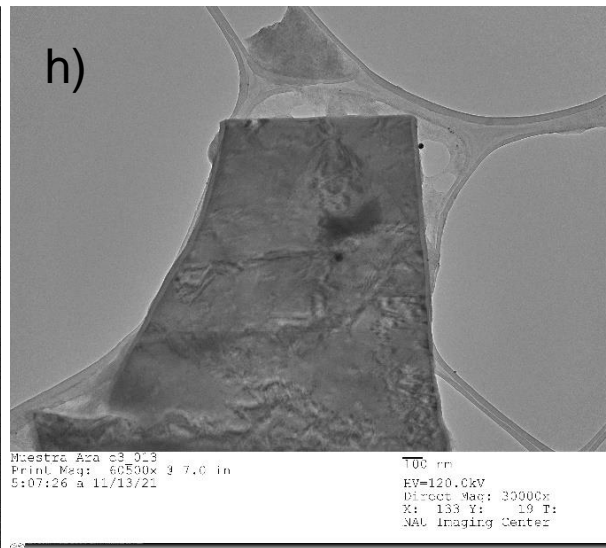
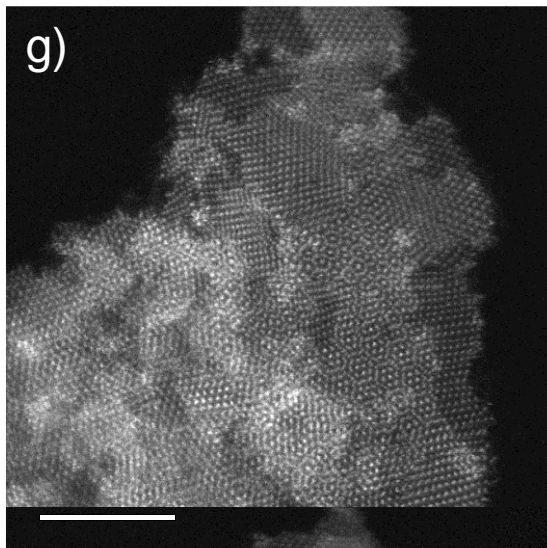
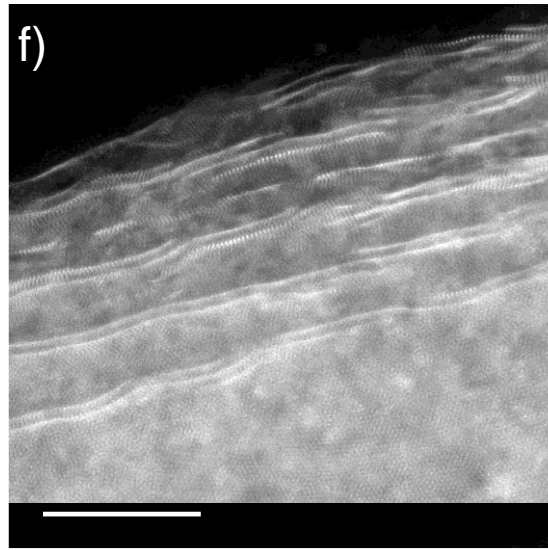
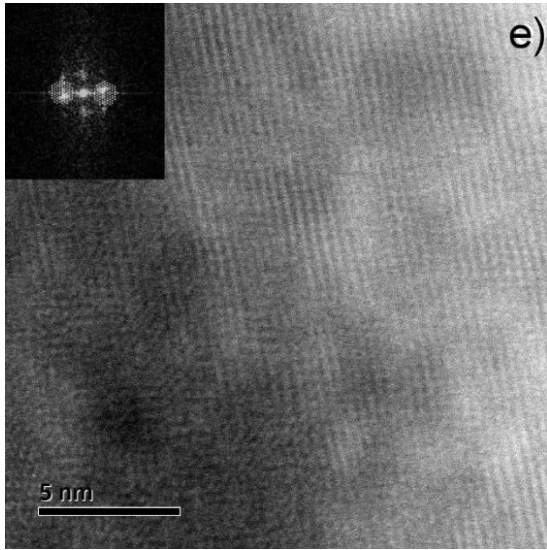
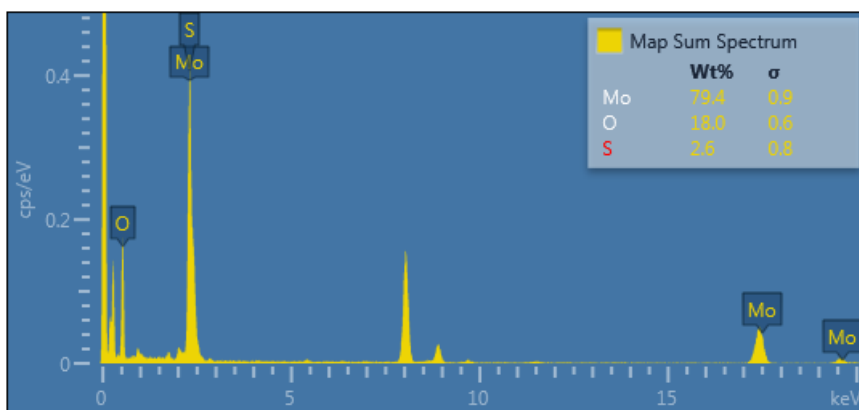
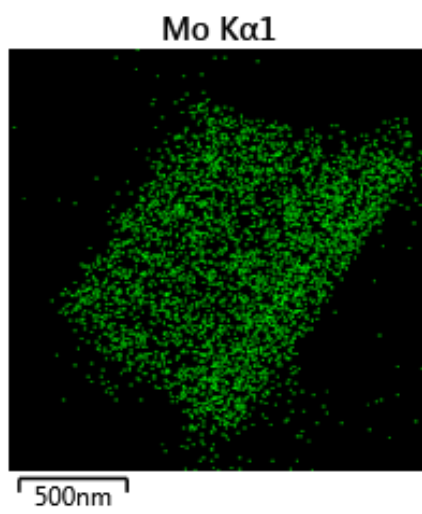
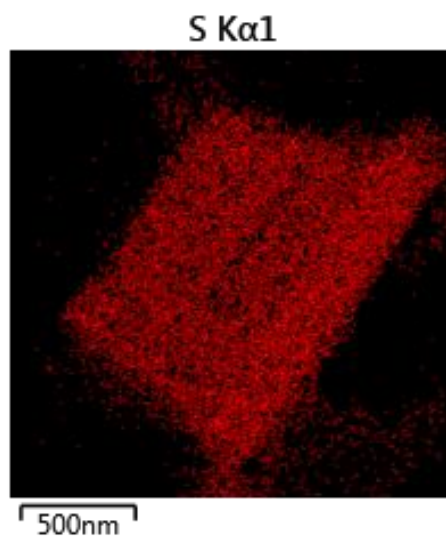
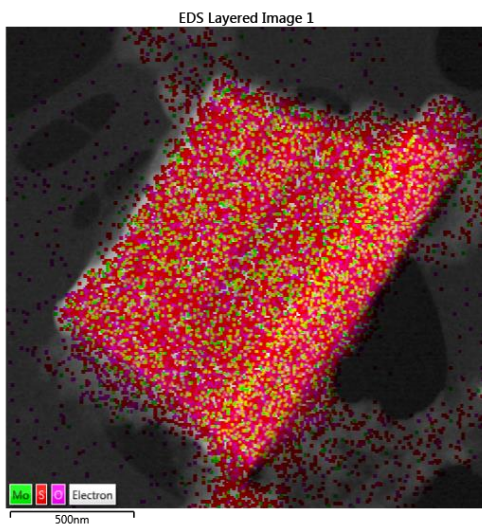


Figura 5.7. Microscopía electrónica de Transmisión de las muestras a) MoS₂-Oam100%-Oac0%, b) MoS₂-Oam75%-Oac25%, c) MoS₂-Oam50%-Oac50% d) MoS₂-Oam25%-Oac75% y e) MoS₂-Oam0%-Oac100%. En los incisos f) y g) se observan las micrografías de baja y alta resolución de la muestra MoS₂-Oam50%-Oac50%, respectivamente, dispersada en cloroformo. En los incisos h) e i) se muestran la micrografía y el patrón de difracción de la muestra MoS₂-Oam75%-Oac25%, respectivamente.

Tabla 5.4 Indexación por FTT

MoS ₂ -Oam75%-Oac25%	d= A° Experimental	d= A° patrón de referencia	plano	2θ	Material
2.1-1.3=0.8=0.26nm	2.67	2.67	[101]	33.509	MoS ₂
0.379/2=0.1895nm	1.82	1.82	[105]	49.78	MoS ₂
0.687/2=0.34 nm	3.4	3.46	[040]	25.704	MoO ₃
MoS ₂ -Oam50%-Oac50%	d= A°	d= A° patrón de referencia	plano	2θ	Material
0.966/3=0.322	3.2	3.26	[021]	27.33	MoO ₃
0.871/3=0.29	2.9	3	[004]	29.027	MoS ₂
1.345/5=0.269=0.27	2.7	2.7	[100]	32.67	MoS ₂
0.34/1	3.4	3.46	[040]	25.704	MoO ₃
MoS ₂ -Oam25%-Oac75%	d= A°	d= A° patrón de referencia	plano	2θ	Material
1.037nm/3=0.34	3.4	3.46	[040]	25.70	MoO ₃
0.454/2=0.227	2.27	2.27	[201]	33.539	MoS ₂
0.843/4=0.21075	2.1	2.1	[141]	42.381	MoO ₃
MoS ₂ -Oam100%-Oac0%	d= A°	d= A° patrón de referencia	plano	2θ	Material
1.842/5=0.3684nm	3.684	3.46	[040]	25.70	MoO ₃
1.932/5=0.3864nm	3.86=	3.81	[110]	23.32	MoO ₃
2.1/7=0.3	3	3	[004]	29.027	MoS ₂
0.323	3.23	3.26	[021]	27.33	MoO ₃

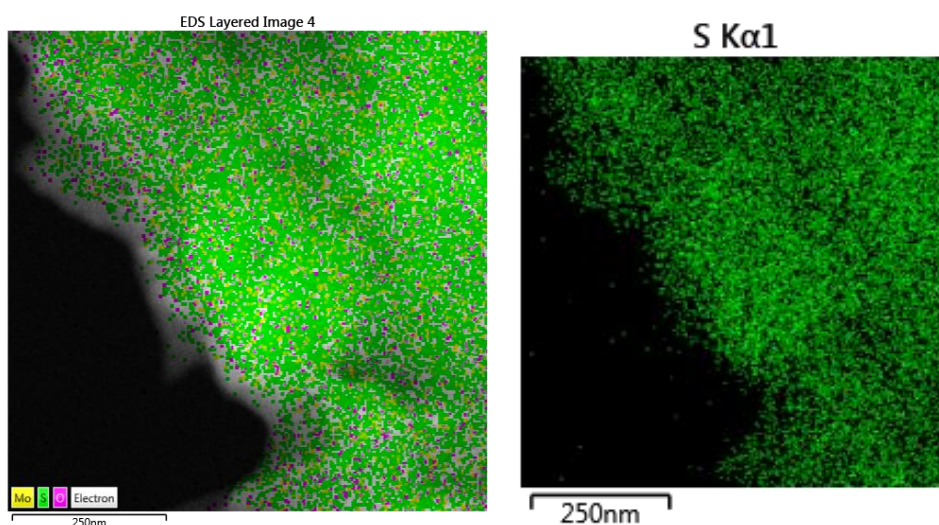
En la figura 5.8 se muestra la espectroscopía de energía dispersiva de la muestra MoS₂-Oam75%-Oac25% obtenida a través de TEM. Aunque el porcentaje atómico de Oxígeno es mucho mayor a lo esperado (Fig. 5.8 f), éste puede deberse a la presencia de la materia prima MoO₃ y O=C correspondiente al carboxilato monodentado de ácido oleico sin reaccionar observado en la Fig. 5.11 y Fig. 5.14, respectivamente.

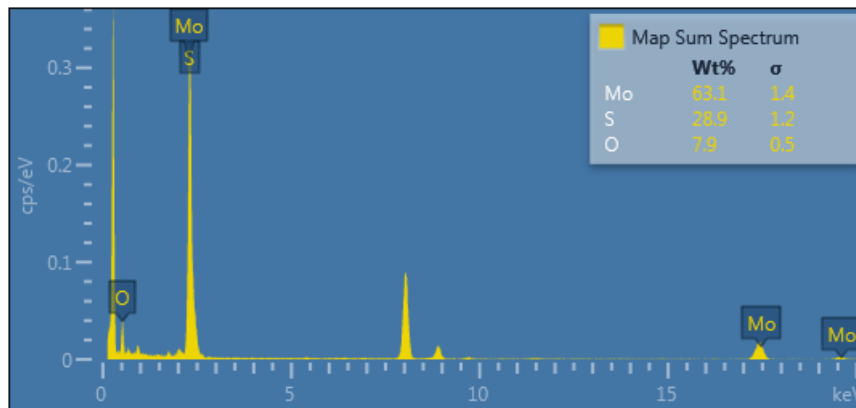
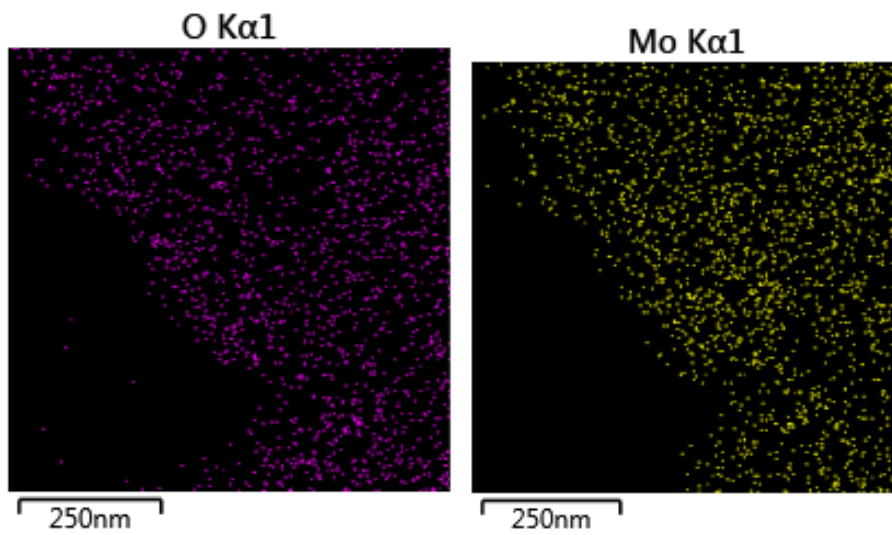


Element	Line Type	k Factor	k Factor type	Absorption Correction	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	K series	2.020	Theoretical	1.00	18.03	0.58	55.39
S	K series	1.000	Theoretical	1.00	2.56	0.78	3.93
Mo	L series	1.808	Theoretical	1.00	79.40	0.88	40.68
Total					100.00		100.00

Figura 5.8. Espectroscopía de energía dispersiva correspondiente a la muestra MoS₂-Oam75%-Oac25%.

En la figura 5.9 se observa la espectroscopía de energía dispersiva correspondiente a la muestra MoS₂-Oam50%-Oac50%. En esta se observa que el porcentaje atómico de oxígeno es mucho menor (Fig. 5.9f) y al igual que en la muestra MoS₂-Oam75%-Oac25%, el oxígeno presente se debe a la poca presencia de O=C correspondiente al carboxilato monodentado de ácido oleico sin reaccionar observado en la Fig. 5.14.





Element	Line Type	k Factor	k Factor type	Absorption Correction	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	K series	2.020	Theoretical	1.00	7.92	0.47	24.09
S	K series	1.000	Theoretical	1.00	28.94	1.21	43.90
Mo	L series	1.808	Theoretical	1.00	63.14	1.38	32.01
Total					100.00		100.00

Figura 5.9 espectroscopía de energía dispersiva correspondiente a la muestra MoS₂-Oam50%-Oac50%.

5.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.

En esta sección, se describen los resultados obtenidos mediante la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, empleada para analizar la química superficial de los materiales sintetizados.

El espectro XPS global (survey), correspondiente a las muestras; MoS₂-Oam100%-Oac0%, MoS₂-Oam75%-Oac25%, MoS₂-Oam50%-Oac50%, MoS₂-Oam25%-Oac75%, y MoS₂-Oam0%-Oac100% despliega diversos picos Auger y de fotoemisión identificados como C, O, Mo y S (Figura 5.10). La presencia del pico C1s en 284.8 eV se asocia al carbono adventicio depositado sobre la superficie de la muestra. Aparte de esta señal, los picos de fotoemisión más intensos, etiquetados en color rojo, rosa, lila corresponden a los estados O1s, Mo3d y S2p, respectivamente.

5.4.1 XPS de alta resolución del estado Mo3d.

En la figura 5.11 se presenta el espectro XPS de alta resolución del estado Mo3d, correspondiente a las muestras MoS₂-Oam100%-Oac0%, MoS₂-Oam75%-Oac25%, MoS₂-Oam50%-Oac50%, MoS₂-Oam25%-Oac75%, y MoS₂-Oam0%-Oac100%, donde se distingue nítidamente el desdoblamiento spin-órbita.

Una observación minuciosa de la forma de este espectro sugiere que éste puede estar compuesto por varios dobletes, asociados a diferentes estados de oxidación de Mo. Por tal razón, este espectro fue analizado mediante técnicas de deconvolución, considerando 3 dobletes relacionados a los estados de oxidación Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ y Mo⁴⁺. Además, en este análisis se tomó en cuenta que la señal alrededor de 226 eV corresponde al estado S2s. Cabe mencionar que un procedimiento de deconvolución apropiado requiere la imposición de restricciones, basadas en principios físicos. En particular, la razón de las áreas bajo los picos está restringida por la condición $2J+1$, donde $J=l+s$ es el número cuántico del momento

angular total, con l y s ($s=\pm 1/2$) indicando los números cuánticos del momento angular orbital y del espín, respectivamente.

En este sentido, para cada doblete Mo3d, con estados $j=5/2$ y $j=3/2$, se consideró que la razón de las áreas bajo los picos cumple la condición $\text{Área (Mo3d}_{3/2}) / \text{Área (Mo3d}_{5/2}) = 2/3$ y se tomó en cuenta que la separación en energía es de aproximadamente 3.00 eV, por lo que se permitió variar este último parámetro en $3.00 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$.

Los datos obtenidos del análisis se presentan en la Tablas 5.5 correspondiente a las muestras, MoS₂-Oam100%-Oac0%, MoS₂-Oam75%-Oac25%, MoS₂-Oam50%-Oac50%, MoS₂-Oam25%-Oac75%, y MoS₂-Oam0%-Oac100%, respectivamente, donde se incluyen los valores de la energía de enlace de las dos componentes de cada uno de los tres dobletes considerados, así como de la señal relacionada con el estado S2s. En la tabla 5.5, refiriéndonos sólo a las componentes Mo3d_{5/2}, éstas se encontraron en las energías de enlace 232.05, 230.64 y 228.85 eV, identificadas con los estados de oxidación Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ y Mo⁴⁺, respectivamente. Las posiciones de estos dobletes son consistentes con los valores reportados en la literatura por Ponce-Mosso *et al.* [74] y Morales-Luna *et al.* [75, 76].

Ahondando en el análisis, se observa que el doblete más intenso correspondió al estado Mo⁴⁺, con las componentes Mo3d_{5/2} y Mo3d_{3/2} ubicadas en 228.85 eV y 231.65 eV. Estos resultados muestran una gran concordancia con los valores publicados por Chen *et al.* (228.6 y 231.8 eV), quienes atribuyen este doblete al estado Mo⁴⁺ en MoS₂ [77]. Estos mismos autores refieren que el doblete asociado a Mo⁵⁺ puede provenir ya sea de la transferencia de carga en los enlaces S–Mo [78]. o de una reducción parcial del estado Mo⁶⁺ a los estados Mo⁵⁺ y Mo⁴⁺, ya que también se observa el estado S 2s.

En un estudio publicado por Jayabal *et al* [79]. se observa un desplazamiento a energías de enlace menores de la fase metálica, 1T-MoS₂, respecto a la fase semiconductor, 2H-MoS₂. Este resultado, junto con la posición del doblete Mo⁴⁺ determinado en nuestro análisis, indican una mayor presencia de la fase metálica

1T de MoS₂ para las muestras MoS₂-Oam75%-Oac25%, MoS₂-Oam50%-Oac50%. Dicha presencia metálica también fue observada en espectroscopia Raman al observarse los modos vibracionales J₂ y A_{1g}-LA(M), respectivamente.

El trabajo de Baker *et al.* [80], quienes investigaron por XPS el efecto del bombardeo con iones de Ar⁺ en muestras de MoS₂, encontraron que el pico Mo3d_{5/2} para la muestra control (no bombardeada) se encuentra en 229.15 eV; el cual concuerda con los valores de la energía de enlace de la muestra MoS₂-Oam100%-Oac0% (Mo⁴⁺ 3d_{5/2} =229.19 eV y Mo⁴⁺ 3d_{3/2} =232.5 eV), indicando la presencia de la fase 2H-MoS₂. Este resultado muestra gran concordancia con lo reportado por Jayabal *et al* [79].

El cambio de fase de 2H-MoS₂ a 1T-MoS₂ se debe principalmente a la interacción que existe entre los grupos amina y carboxilo, causando una competencia entre ellos. La oleilamina actúa como aceptor de protones, para tratar de alcanzar una carga electrostática estable [47] mientras que el grupo carboxilo permite la coordinación con los iones metálicos y se comporta como donante de electrones [81]. Durante el intercambio de carga electrostática, algunos de los protones pueden interactuar con las partículas de la superficie [82], causando cambios en la energía de la superficie [46] La interacción entre los protones libres y el grupo amina producen aniones carboxilo con una alta habilidad donación-electrón [53], cambiando la coordinación del átomo de molibdeno de prismático trigonal a octaédrico, dando como resultado la fase 1T-MoS₂. Cuando el equilibrio es alcanzado, se forma el complejo ácido-base $R-COOH + RCNH_2 \leftrightarrow RCOO^-: RCNH_3^+$ [57].

Es importante resaltar que en las muestras MoS₂-Oam100%-Oac0%, MoS₂-Oam75%-Oac25% y MoS₂-Oam50%-Oac50%, se observa el estado de oxidación Mo⁶⁺ en menor intensidad, indicando poca presencia de MoO₃ así como el doblamiento MoS₂/MoO₃ en la interfaz [83]; pero conforme el volumen de ácido oleico incrementa, dicho estado de oxidación predomina (Fig. 5.11d) y (Fig. 5.11e) indicando, que el ácido oleico no está promoviendo la reducción de MoO₃ o es un agente reductor demasiado débil que solo permite la transformación del estado Mo⁶⁺

a Mo^{5+} . Dicho estado de oxidación se ha observado a 231.28 eV y 234.48 eV de acuerdo con los resultados obtenidos por Ponce-Mosso et al. [74]. Sin embargo, la energía de enlace de Mo^{5+} propuesta por Ponce-Mosso et al. [74], únicamente coincide con la muestra $\text{MoS}_2\text{-Oam}0\%\text{-Oac}100\%$ (Tabla 5.5). En las otras muestras la energía de enlace es mucho menor, pero mayor al estado de oxidación Mo^{4+} por lo que nos atrevemos aseverar que se tiene MoS_2 decorado con carbono [84]. Esta aseveración puede ser soportado por la presencia de C-N y C=O (Tabla 5.7, Fig. 5.13), así como Mo-O y O-C (Tabla 5.8, Fig. 5.11).

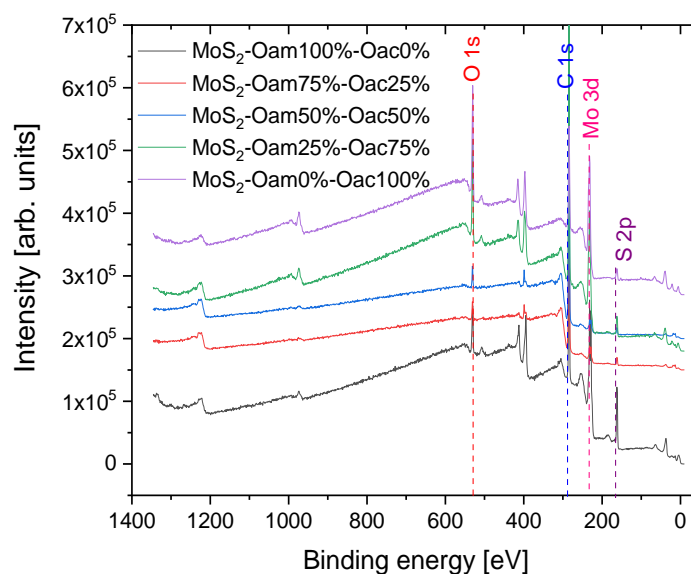


Figura 5.10. Espectro XPS global (survey), correspondiente a las muestras; $\text{MoS}_2\text{-Oam}100\%\text{-Oac}0\%$, $\text{MoS}_2\text{-Oam}75\%\text{-Oac}25\%$, $\text{MoS}_2\text{-Oam}50\%\text{-Oac}50\%$, $\text{MoS}_2\text{-Oam}25\%\text{-Oac}75\%$, y $\text{MoS}_2\text{-Oam}0\%\text{-Oac}100\%$

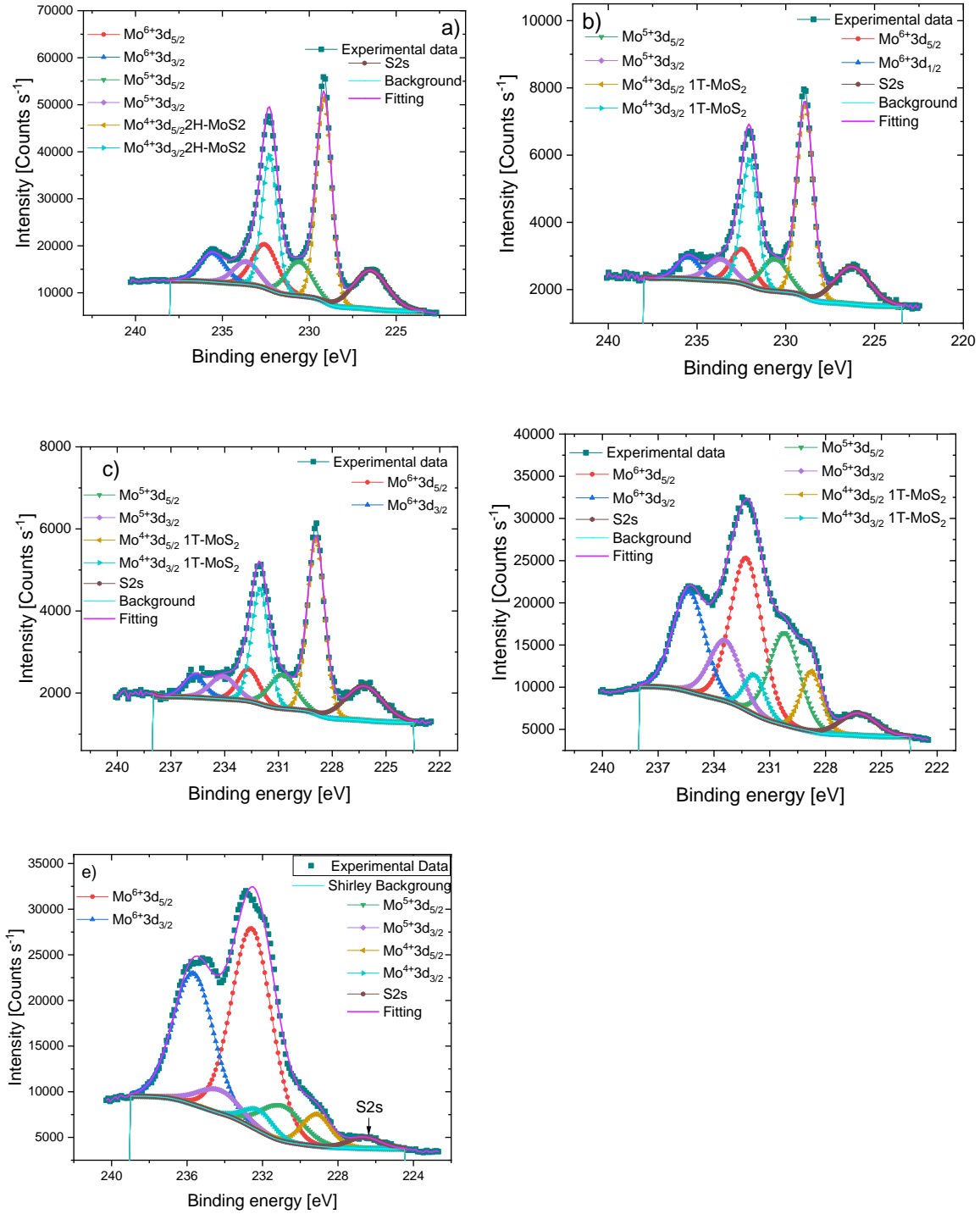


Figura 5.11. Espectro XPS correspondiente a Mo 3d de las muestras; a) MoS₂-Oam100%-Oac0%, b) MoS₂-Oam75%-Oac25%, c) MoS₂-Oam50%-Oac50%, d) MoS₂-Oam25%-Oac75%, y e) MoS₂-Oam0%-Oac100%

Tabla 5.5 Energía de enlace del proceso de deconvolución de Mo 3d.

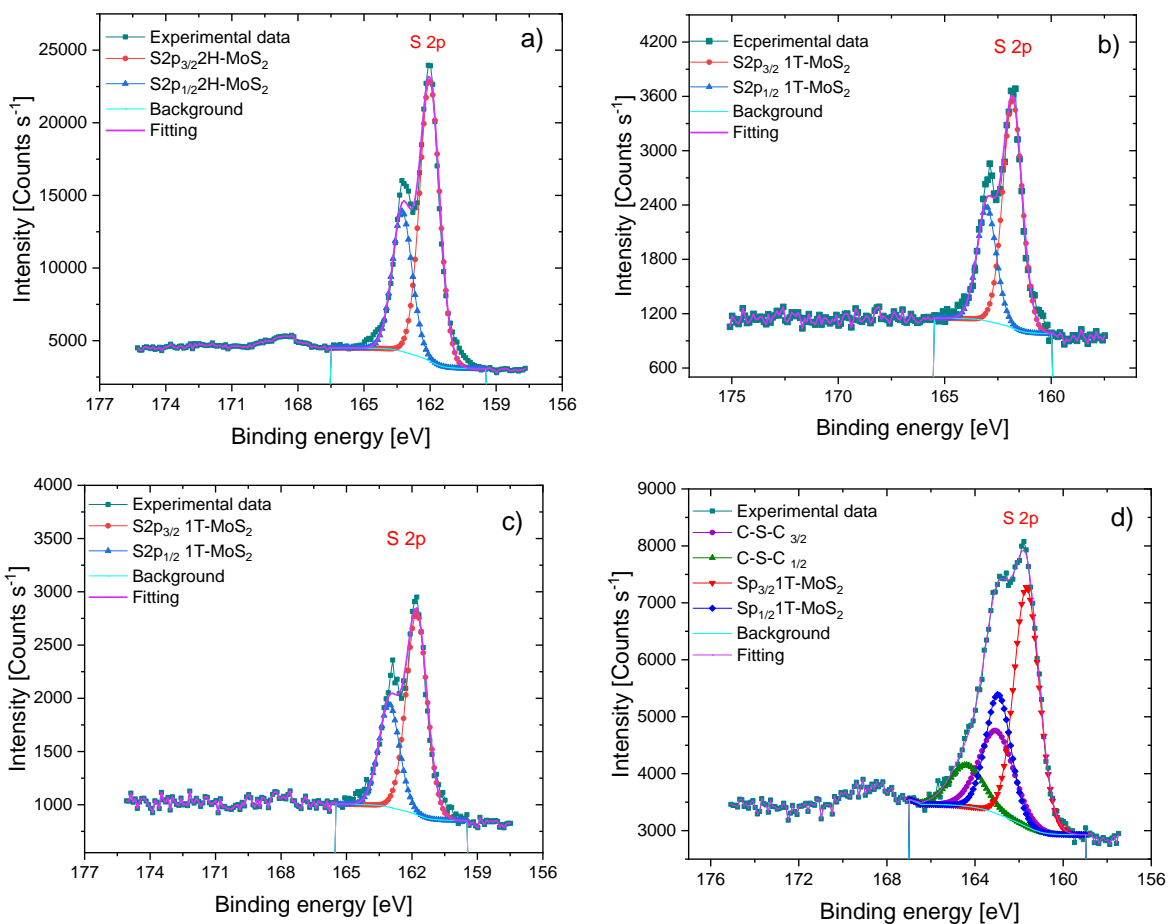
Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam100%-Oac0% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada.		
232.64	232.61 eV=Mo ⁶⁺ 3d _{5/2} [74], MoO ₃ [80]		
235.62	Mo ⁶⁺ 3d _{3/2} =235.75 eV [74],		
230.64	Mo ⁵⁺ 3d _{5/2} =230.1 [84]		
232.64	Mo ⁵⁺ 3d _{3/2} =233.2 [84]		
229.18	Mo ⁴⁺ 3d _{5/2} =229.5 [79]		
232.31	Mo ⁴⁺ 3d _{3/2} =232.5 [85]		
Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam75%-Oac25% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada.	Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam50%-Oac50% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada.
232.50	232.61 eV=Mo ⁶⁺ 3d _{5/2} [74], MoO ₃ [80]	232.66	232.61 eV=Mo ⁶⁺ 3d _{5/2} [74], MoO ₃ [80]
235.47	Mo ⁶⁺ 3d _{3/2} =235.75 eV [74],	235.67	Mo ⁶⁺ 3d _{3/2} [74], =235.75 eV
230.60	Mo ⁵⁺ 3d _{5/2} =230.1 [84]	230.71	Mo ⁵⁺ 3d _{5/2} [74], =231.28
233.77	Mo ⁵⁺ 3d _{3/2} =233.2 [84]	234.15	Mo ⁵⁺ 3d _{3/2} [74], =234.48
228.91	Mo ⁴⁺ 3d _{5/2} 1T=228.1 [79]	228.82	Mo ⁴⁺ 3d _{5/2} 1T [79] =228.1
232.06	Mo ⁴⁺ 3d _{3/2} 1T=231.1 [79]	232.06	Mo ⁴⁺ 3d _{3/2} 1T [79] =231.1
S 2s= 226.2eV	S 2s= 226.2eV [86]	S 2s= 226.25	S 2s= 226.2eV [86]

Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam25%-Oac75% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada.	Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam0%-Oac100% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada.
232.29	232.61 eV=Mo ⁶⁺ 3d _{5/2} [74], MoO ₃ [80]	232.61	232.61 eV=Mo ⁶⁺ 3d _{5/2} [74], MoO ₃ [80]
235.36	Mo ⁶⁺ 3d _{3/2} [74], =235.75 eV	235.65	Mo ⁶⁺ 3d _{3/2} [74], =235.75 eV
230.22	Mo ⁵⁺ 3d _{5/2} =230.1 [84]	231.17	Mo ⁵⁺ 3d _{5/2} [74], =231.28
233.44	Mo ⁵⁺ 3d _{3/2} -2H-MoS ₂ -C=233.2 [84]	234.43	Mo ⁵⁺ 3d _{3/2} [74], =234.48
228.81	Mo ⁴⁺ 3d _{5/2} 1T=228.1 [79]	229.19	Mo ⁴⁺ 3d _{5/2} =229.5 [79]
231.89	Mo ⁴⁺ 3d _{3/2} 1T=231.1 [79]	232.30	Mo ⁴⁺ 3d _{3/2} =232.5 [79]
S 2s= 226.14	S2s=226.2eV [86]	S 2s= 226.65	S2s=226.2eV [86]

5.4.2 XPS de alta resolución del estado S 2p.

En la figura 5.12 se presenta el espectro de alta resolución del estado S 2p correspondiente a las muestras MoS₂-Oam100%-Oac0%, MoS₂-Oam75%-Oac25%, MoS₂-Oam50%-Oac50%, MoS₂-Oam25%-Oac75%, y MoS₂-Oam0%-Oac100%, donde se distingue nítidamente el desdoblamiento spin-órbita. Una observación minuciosa de la forma de este espectro sugiere que éste puede estar compuesto por un sólo doblete para las primeras tres muestras, mientras que para las dos últimas sugiere estar compuesto por dos dobletes. Por tal razón, este espectro fue analizado mediante técnicas de deconvolución, considerando 1 doblete para las primeras 3 muestras, mientras que para las dos últimas se utilizó dos dobletes. Los valores obtenidos de la energía de enlace de dicho espectro se encuentran tabulados en la tabla 5.6, encontrándose que a una energía de enlace 162.01 y 163.28 eV indican la presencia de la fase 2H-MoS₂, los cuales concuerdan con los valores de la muestra MoS₂-Oam100%-Oac0%. Estos valores tienen gran

concordancia con los valores publicados por Hou X. *et al* [87]. En cambio, para las muestras MoS₂-Oam75%-Oac25% y MoS₂-Oam50%-Oac50%, se tiene una fase 1T-MoS₂ de acuerdo con los valores reportados por Chen J. *et al* [77]. Cabe resaltar que la energía de enlace de S2p_{3/2} y S2p_{1/2} para las muestras MoS₂-Oam25%-Oac75% y MoS₂-Oam0%-Oac100% se encuentran en 163.13 y 164.41 eV, y, 163.67 y 164.81 eV, respectivamente, indicando que el estado de oxidación del azufre S⁻² interactuó con el estado de oxidación del carbono C⁺², originándose C-S-C. Esto se debe a que la cadena alifática de Oac interactúa con S [88]. Además, se observa la presencia de la fase 1T-MoS₂ S2p_{3/2} y S2p_{1/2} a una energía de enlace 161.68 eV y 162.98 eV, y, 161.91 y 163.21 de acuerdo con los resultados de Chen J. *et al* [77].



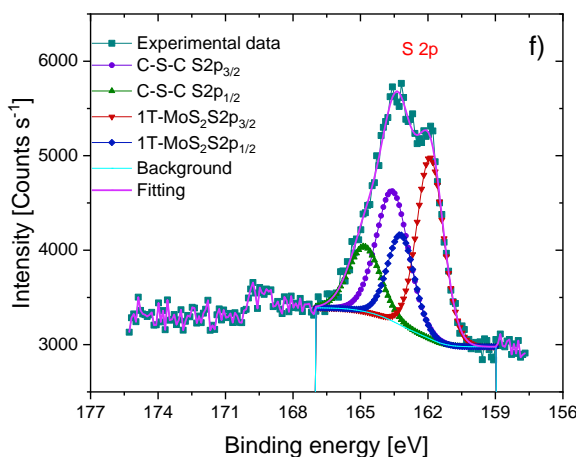


Figura 5.12 Espectro XPS correspondiente a S 2p de las muestras; a) MoS₂-Oam100%-Oac0%, b) MoS₂-Oam75%-Oac25%, c) MoS₂-Oam50%-Oac50%, d) MoS₂-Oam25%-Oac75% y e) MoS₂-Oam0%-Oac100%.

Tabla 5.6 Energía de enlace del proceso de deconvolución de S2p

Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam100%-Oac0% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada	Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam75%-Oac25% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada
S 2p _{3/2} = 162.01	S 2p _{3/2} =162 [87] 2H-MoS ₂	S 2p _{3/2} =161.80	S 2p _{3/2} =161.6 [77] 1T-MoS ₂
S 2p _{1/2} = 163.28	S 2p _{1/2} =163.3 [87] 2H-MoS ₂	S 2p _{1/2} =163.04	S 2p _{1/2} =163.3 1T-MoS ₂ [77]
Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam50%-Oac50% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada		
S 2p _{3/2} =161.79	S 2p _{3/2} =161.6 [77] 1T-MoS ₂		
S 2p _{1/2} =163.07	S 2p _{1/2} =163.3 1T-MoS ₂ [77]		
Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam25%-Oac75% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada	Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam0%-Oac100% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada
S 2p _{3/2} = 163.13	S 2p _{3/2} = C-S-C- [89, 90]	S 2p _{3/2} =163.67	S 2p _{3/2} = C-S-C- [89, 90]
S 2p _{1/2} =164.41	S 2p _{1/2} =C-S-C [89, 90]	S 2p _{1/2} = 164.85	S 2p _{1/2} = C-S-C [89, 90]
S 2p _{3/2} =161.68	S 2p _{3/2} =161.6=1T-MoS ₂ [77]	S 2p _{3/2} =161.91	S 2p _{3/2} =161.6=1T-MoS ₂ [77]
S 2p _{1/2} 162.98	S 2p _{1/2} =163.3= 1T-MoS ₂ [77]	S 2p _{1/2} = 163.21	S 2p _{1/2} = 163.3= 1T-MoS ₂ [77]

5.4.3 XPS de alta resolución del estado C 1s.

En la figura 5.13 se presenta el espectro de alta resolución del estado C 1s correspondiente a las muestras MoS₂-Oam100%-Oac0%, MoS₂-Oam75%-Oac25%, MoS₂-Oam50%-Oac50%, MoS₂-Oam25%-Oac75%, y MoS₂-Oam0%-Oac100%. Una observación minuciosa de la forma de este espectro sugiere que está compuesto por tres componentes. Por tal razón, este espectro fue analizado mediante técnicas de deconvolución, considerando 3 componentes. Los valores obtenidos de la energía de enlace de dicho espectro se encuentran tabulados en la tabla 5.7, encontrándose que a una energía de enlace de 284.8 eV se le puede atribuir a la presencia de carbono adventicio, debido a la calibración del equipo, o a la presencia de C=C indicando la existencia de oleilamina y ácido oleico de acuerdo con los resultados de Wu P. *et al* [29]. La presencia de C=C denota que las nanohojas de MoS₂ están cubiertas por Oam y Oac, o que hay una interacción entre Oam y Oac de acuerdo con los valores de la energía de enlace del estado de oxidación Mo⁵⁺ (Tabla 5.5). A su vez dicho enlace (C=C) también fue observado en el espectro UV-Vis (Fig. 5.4a), manifestando una transición de π a π^* . La energía de enlace a 286.26 eV hace referencia a la combinación del enlace C-N de la oleilamina y del enlace doble o simple del carboxilato monodentado del ácido oleico de acuerdo con los resultados reportados por Wilson D. *et al.* [88]. Dicha energía de enlace fue observada en las muestras MoS₂-Oam75%-Oac25%, MoS₂-Oam50%-Oac50%, MoS₂-Oam25%-Oac75%, mientras que para la muestra MoS₂-Oam100%-Oac0% y MoS₂-Oam0%-Oac100% a una energía de enlace de 286.28 y 286.46 eV, se observó el enlace C-N de oleilamina y C-O del carboxilato monodentado del ácido oleico [88], respectivamente. La presencia de los grupos funcionales, también se notó en el espectro UV-Vis (Fig. 5.4b) a una longitud de onda de 333nm, denotando la transición $n-\pi^*$. Finalmente, la energía de enlace localiza en 287.5 eV hace referencia a la presencia del grupo funcional carbonilo del carboxilato monodentado [88].

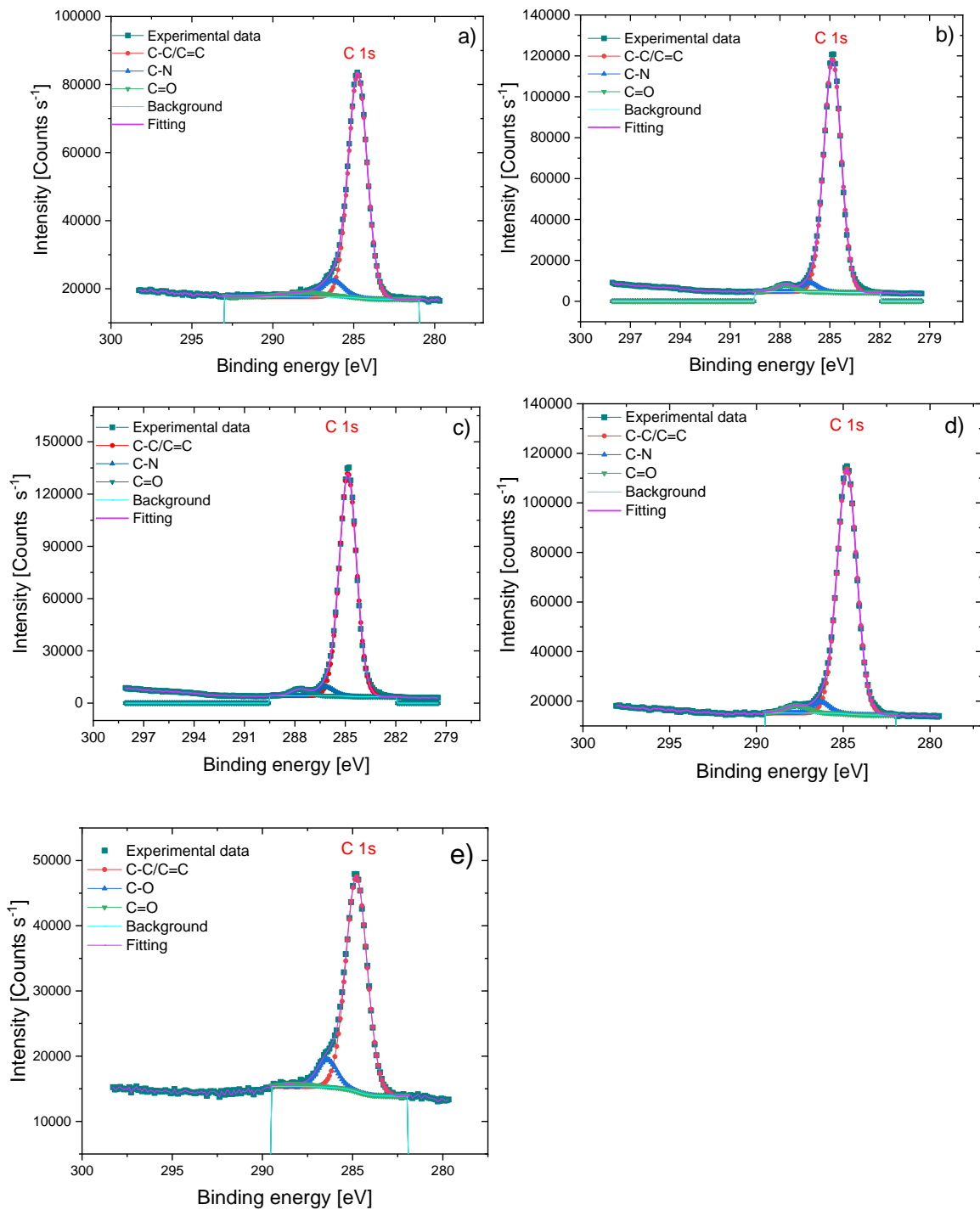


Figura 5.13 Espectro XPS correspondiente a C 1s de las muestras; a) MoS₂-Oam100%-Oac0%, b) MoS₂-Oam75%-Oac25%, c) MoS₂-Oam50%-Oac50%, d) MoS₂-Oam25%-Oac75% y e) MoS₂-Oam0%-Oac100%.

Tabla 5.7 Energía de enlace del proceso de deconvolución de C1s

Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam100%-Oac0% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada		
284.74	284.8 eV carbono adventicio y C-C/C=C→284.2 [29].		
286.28	C-N=286.7 [88]		
287.18	C=O=287.6 [91]		
Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam75%-Oac25% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada	Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam50%-Oac50% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada
284.79	284.8 eV carbono adventicio y C-C/C=C→284.2 [29].	284.84	284.8 eV carbono adventicio y C-C/C=C→284.2 [29].
286.27	286.7=C-N [88]	286.17	C-N=286.7 [88]
287.75	C=O=287.6 [91]	287.79	C=O=287.6 [91]
Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam25%-Oac75% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada	Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam0%-Oac100% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada
284.70	284.8 eV carbono adventicio y C-C/C=C→284.2 [29].	284.77	284.8 eV carbono adventicio y C-C/C=C→284.2 [29].
286.26	286.7=C-N [88]	286.46	Sp ³ =286.6 [84]
287.63	C=O=287.6 [91]	287.63	C=O=287.6 [91]

5.4.4 XPS de alta resolución del estado O 1s.

En la figura 5.14 se presenta el espectro de alta resolución del estado O 1s correspondiente a las muestras MoS₂-Oam100%-Oac0%, MoS₂-Oam75%-Oac25%, MoS₂-Oam50%-Oac50%, MoS₂-Oam25%-Oac75%, y MoS₂-Oam0%-Oac100%. Una observación minuciosa de la forma de este espectro sugiere que está compuesto por tres componentes. Por tal razón, este espectro fue analizado mediante técnicas de deconvolución, considerando 3 componentes. Los valores obtenidos de la energía de enlace de dicho espectro se encuentran tabulados en la tabla 5.8, encontrándose que a una energía de enlace de 530.08 eV se tiene el enlace Mo-O de acuerdo con los resultados de Ponce-Mosso *et al* [74], el cual fue observado en todas las muestras. Dicho enlace también fue observado en espectroscopia Raman, únicamente en la muestra MoS₂-Oam0%-Oac100%. A una energía de enlace de 532.83 eV se le atribuye al oxígeno absorbido en la superficie de MoS₂ de acuerdo con los resultados obtenidos por Sharma L. *et al* [92], dicha energía de enlace no fue observada en la muestra MoS₂-Oam50%-Oac50% sino que se observó una energía de enlace de 533.06 eV indicando la presencia del grupo hidroxilo [74]. A una energía de enlace de 531.27 se observa el enlace O-C en la muestra MoS₂-Oam100%-Oac25% debido a una pequeña presencia de MoO₃, sin embargo, para las muestras restantes se tiene la presencia de O=C, por la presencia del grupo carboxilo del ácido oleico de acuerdo con los resultados de Wilson D. *et al* [88]. Es importante resaltar que conforme se va incrementando el contenido de ácido oleico, la presencia de O=C incrementa hasta llegar a una concentración volumétrica 50% oleilamina y 50% ácido oleico. A una concentración volumétrica mayor de 75% de ácido oleico se observa la predominación de Mo-O y O-C.

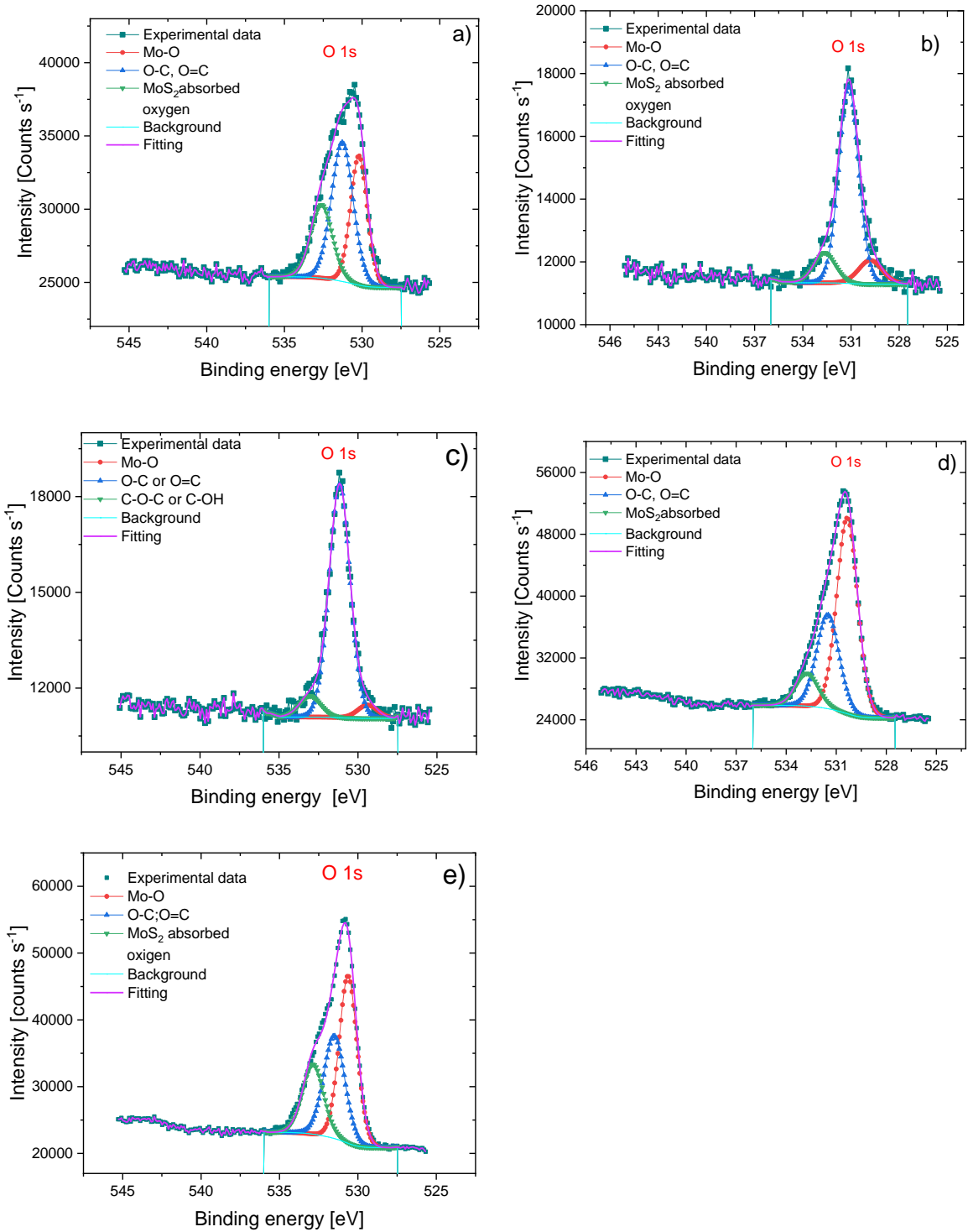


Figura 5.14 Espectro XPS correspondiente a O 1s de las muestras; a) MoS₂-Oam100%-Oac0%, b) MoS₂-Oam75%-Oac25%, c) MoS₂-Oam50%-Oac50%, d) MoS₂-Oam25%-Oac75% y e) MoS₂-Oam0%-Oac100%.

Tabla 5.8 Energía de enlace del proceso de deconvolución de O1s

Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam100%-Oac0% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada		
530.15	Mo-O [74]=530.48		
531.27	O-C, O=C=531.6 [88] monodentado		
532.62	Oxígeno absorbido en la superficie de MoS ₂ -=532.95 [92]		
Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam75%-Oac25% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada	Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam50%-Oac50% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada
529.80	Mo-O [74]=530.48	529.43	Mo-O [74]=530.48
531.16	O-C, O=C=531.6 [88] monodentado	531.16	O-C, O=C=531.6 [88] monodentado
532.65	Oxígeno absorbido en la superficie de MoS ₂ -=532.95 [92]	533.06	C-O-C ó C-OH =533 [74]
Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam25%-Oac75% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada	Energía de enlace de la muestra MoS ₂ -Oam0%-Oac100% (eV)	Valores obtenidos de la literatura consultada
530.36	Mo-O [74]=530.48	530.62	Mo-O [74]=530.48
531.50	O-C, O=C [88] monodentado	531.52	O-C, O=C=531.6 [88] monodentado
532.83	Oxígeno absorbido en la superficie de MoS ₂ -=532.95 [92]	532.93	Oxígeno absorbido en la superficie de MoS ₂ -=532.95 [92]

5.5 Análisis termogravimétrico.

En la figura 5.15 se muestra el análisis termogravimétrico en función de la temperatura (línea negra). En las muestras MoS₂-Oam100%-Oac0% (Fig. 5.15a), MoS₂-Oam75%-Oac25% (Fig. 5.15b) y MoS₂-Oam0%-Oac100% (Fig. 5.15e) se obtuvo una pérdida total de peso a una temperatura de 760°C, mientras que las muestras MoS₂-Oam50%-Oac50% (Fig. 5.15c) y Mo-Oam25%-Oac75% (Fig. 5.15d) a la misma temperatura, presentaron una pérdida parcial de peso del 45% y 26%, respectivamente. Es importante resaltar que en las muestras Mo-Oam100%-Oac0% y Mo-Oam75%-Oac25% se notó pérdida del material a diferentes temperaturas a 467°C y 576°C, y 452°C y 553°C, indicando la combustión del carbón [84]. En el caso de las muestras Mo-Oam50%-Oac50% y Mo-Oam25%-Oac75% muestran una descomposición a 223°C y 117°C, señalando la quimisorción de oleilamina [54]. Una posible explicación de que las muestras MoS₂-Oam50%-Oac50% y MoS₂-Oam25%-Oac75%, tuvieron una pérdida parcial a 760°C posiblemente se debe a la interacción entre el grupo amina y carboxilo, con MoS₂ [93], promoviendo la interacción de ligantes fuerte entre ellos, generando un material funcionalizado [55]. Por otro lado, la primera derivada del análisis termogravimétrico (línea azul), denota el punto en el cual se obtiene la mayor pérdida de peso. Las muestras Mo-Oam100%-Oac0% (Fig. 5.15a), Mo-Oam75%-Oac25% (Fig. 5.15b) y Mo-Oam0%-Oac100% presentan mayor pérdida de peso a 756°C, 758°C, y 743°C; mientras que las muestras Mo-Oam50%-Oac50% (Fig. 5.15c) y Mo-Oam25%-Oac75% (Fig. 5.15d) lo tienen a 302°C y 352°C.

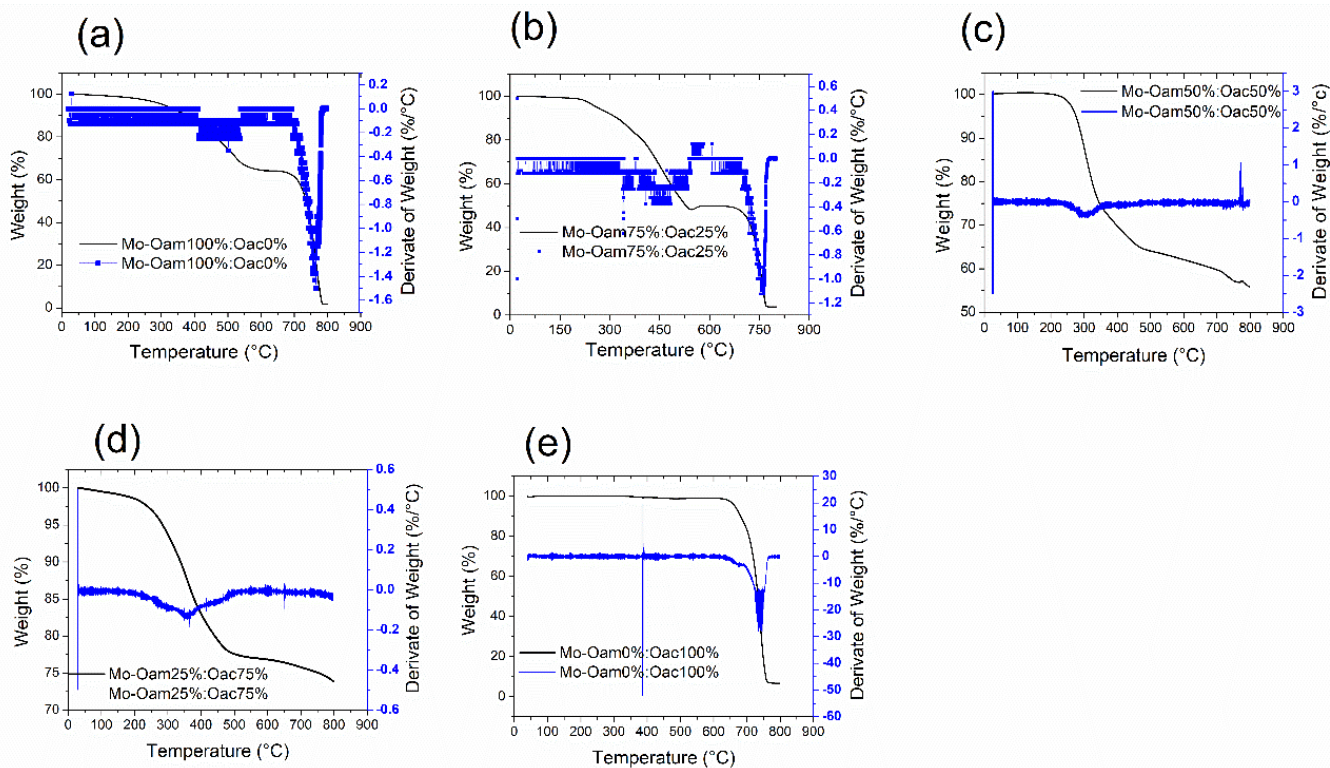


Figura 5.15 Análisis termogravimétrico (línea negra) y derivada de peso (línea azul) de las muestras MoS₂ con diferente razón molar de Oam y Oac, (a) MoS₂-Oam100%-Oac0%, (b) MoS₂-Oam75%-Oac25%, (c) MoS₂-Oam50%-Oac50%, (d) MoS₂-Oam25%-Oac75% y (e) MoS₂-Oam0%-Oac100%

5.6 Discusión de resultados.

En el proceso de síntesis se utilizaron los solventes orgánicos oleilamina (Oam) y ácido oleico (Oac) ya sea en combinación o por separado. El uso de estos solventes orgánicos promueve la reducción del precursor metálico a altas temperaturas formando pequeños núcleos [57]. La muestra Mo MoS₂-Oam0%-Oac100% fue sintetizada únicamente con Oam. La principal característica de Oam es su par de electrón libre en el grupo amina, el cual permite una buena coordinación sobre las nanopartículas de la superficie [82], además, de que su doble enlace localizado en medio de la cadena promueve el crecimiento preferencial en la dirección {101}, evitando el crecimiento en otras facetas [53]. Al utilizar un tiempo de reacción prolongado se promueve la maduración de Ostwald [82].

En la muestra Mo MoS₂-Oam75%-Oac25% posiblemente exista una interacción entre los grupos amina y carboxilo, causando una competición entre ellos, por la cantidad de sustancia empleada de Oam (0.056 mol) y Oac (0.019 mol). El grupo carboxilo empieza a desprotonar en las direcciones preferenciales {111} [53] y {001} [46], generando protones libres (H⁺). De esta forma, la carga electrostática se ve modificada, ya que la oleilamina actúa como aceptor de protones, para tratar de alcanzar una carga electrostática estable [47]. Durante el intercambio de cargas, algunos de los protones pueden interactuar con las partículas de la superficie [82], causando cambios en la energía de la superficie [46]. Cuando el equilibrio es alcanzado, el complejo ácido-base es formado $R-COOH + RCNH_2 \leftrightarrow RCOO^-: RCNH_3^+$ [57].

En la muestra MoS₂-Oam50%-Oac50% se empleó casi la misma cantidad de sustancia de Oam (0.038 mol) y Oac (0.039 mol). Cuando se tiene un ligero aumento en el número de protones libres, éstos pueden interactuar con mayor frecuencia ya sea con MoS₂ o el grupo amina. La interacción entre los protones libres y el grupo amina producen aniones carboxilo con una alta habilidad donación-electrón dejando ligandos fuertes con cationes en la superficie [53], lo que puede provocar un cambio de fase observado en el espectro Raman (figura 5.3) y XPS (Fig. 5.11 y Fig. 5.12).

Sin embargo, cuando se tiene un periodo de reacción prolongado, un sinnúmero de mecanismos son producidos, tal como deprotonación, protonación, y la interacción entre los protones libres con el grupo amina y la superficie de las partículas de MoS₂. Ésta última provoca una interacción débil entre los surfactantes y nanocristales [46], causando un crecimiento construido [53].

En la muestra MoS₂-Oam25%-Oac75% se utilizó 0.019 mol Oam y 0.059 mol Oac estos resultados demuestran, que con un contenido mayor de ácido oleico, éste promueve la aminólisis, por lo que la interacción entre el grupo amina y carboxilo se ve favorecido, promoviendo la formación del complejo ligante-metal en la etapa de pre-nucleación [94], por lo que se observa Mo-O en el espectro de XPS correspondiente al estado O 1s(Fig. 5.14), por consiguiente la morfología final es afectada. Por otro lado, el ácido oleico está enlazado en el modo Monodentado (Tabla 5.8), debido a que un solo átomo se enlaza con el metal-ligante [47], ya que el grupo carboxilo permite la coordinación con los iones metálicos y se comporta como donante de electrones [81]. Sin embargo, su poder reductor no es tan fuerte, ya que no logra reducir en su totalidad a MoO₃, observándose trazas de MoO₃, MoO₂ y MoS₂ (Fig. 5.11). Finalmente, la muestra MoS₂-Oam0%-Oac100% fue sintetizada utilizando únicamente ácido oleico, por lo que es posible observar los estados de oxidación Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ y Mo⁴⁺ (Fig. 5.11).

5.7 CONCLUSIONES.

Este estudio fue conducido para analizar el efecto de la composición de la mezcla de oleilamina/ácido oleico en la morfología y la fase de las nanopartículas de MoS₂ por el uso de MoO₃ y azufre elemental como precursores. Conforme el contenido de ácido oleico va incrementando, la aminólisis se hace presente en la reacción, por lo que, la interacción entre el grupo amina y carboxilo se ve favorecido, promoviendo la formación del complejo ligante-metal en la etapa de pre-nucleación. Además de que el grupo carboxilo permite la coordinación con los iones metálicos y se comporta como donante de electrones, promoviendo la coordinación de prismático trigonal a octaédrica. Dando como resultado la modificación de la estructura. Esto fue corroborado tanto en la difracción de Rayos-X como en espectroscopía Raman, y XPS. Sin embargo, a una concentración volumétrica mayor al 75%, de ácido oleico se observó que éste se comporta como un dímero, es decir, no es un agente reductor, por lo cual no hay reducción del estado de oxidación Mo⁶⁺ a su estado de oxidación Mo⁴⁺, sino que se tiene la presencia de los estados de oxidación Mo⁶⁺, Mo⁵⁺, Mo⁴⁺.

Es importante resaltar que en las muestras MoS₂-Oam25%-Oac75% y MoS₂-Oam0%-Oac100% se observaron micro hojas como morfología con una gran dimensión y una coordinación octaédrica, indicando mayor presencia de MoO₃ con una pequeña presencia de la fase 2H-MoS₂. La presencia de la fase 2H-MoS₂ fue corroborada por la presencia de la banda E¹_{2g} de acuerdo con espectroscopía Raman, así como por XPS (Fig. 5.11d y Fig. 5.11e). Sin embargo, cuando se tiene un contenido volumétrico menor del 50% de ácido oleico, éste al interactuar con oleilamina permite un cambio de fase del material MoS₂ de 2H a 1T. El cambio de coordinación trigonal prismático a octaédrico fue observado por las bandas J₁, J₂, J₃, que pertenecen a la fase 1T-MoS₂ y a las líneas de emisión de segundo orden por espectroscopía Raman, así como en la energía de enlace de Mo3d en el proceso de deconvolución de XPS. La morfología que se obtiene mediante este proceso son nanohojas de MoS₂ observadas en la figura 5.7f apiladas entre sí.

En la ausencia de ácido oleico se obtienen nanopartículas con una fase 2H-MoS₂ y formas irregulares. Las muestras preparadas, contienen trazas de carbono por sugerencia del pico a $2\theta=17^\circ$ y por los resultados obtenidos en el proceso de deconvolución de C 1s. Por lo que en este proceso de síntesis conlleva a la formación de la estructura 1T-MoS₂ a una concentración volumétrica menor del 50% de ácido oleico, mezclado con oleilamina.

5.8 Recomendaciones.

- De acuerdo con los resultados obtenidos, es necesario optimizar el proceso de síntesis a una concentración volumétrica del 50% Oam y 50% Oac, para su aplicación en catálisis, ya que, la literatura reportada manifiesta una mejora en la aplicación de catálisis.
- Una vez optimizado el proceso de síntesis, se podrían explorar sus propiedades en otros campos, uno de ellos podría ser termoelectricidad, realizando mediciones termoeléctricas.

5.9 Referencias.

- [1] Sun, Y., Fujisawa, K., Lin, Z., Lei, Y., Mondschein, J. S., Terrones, M., & Schaak, R. E. (2017). Low-temperature solution synthesis of transition metal dichalcogenide alloys with tunable optical properties. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(32), 11096-11105.
- [2] Sorkin, V., Pan, H., Shi, H., Quek, S. Y., & Zhang, Y. W. (2014). Nanoscale transition metal dichalcogenides: structures, properties, and applications. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, *39*(5), 319-367.
- [3] Miró, P., Audiffred, M., & Heine, T. (2014). An atlas of two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews*, *43*(18), 6537-6554.
- [4] Bhattacharyya, S., Pandey, T., & Singh, A. K. (2014). Effect of strain on electronic and thermoelectric properties of few layers to bulk MoS₂. *Nanotechnology*, *25*(46), 465701.
- [5] Ganatra, R., & Zhang, Q. (2014). Few-layer MoS₂: a promising layered semiconductor. *ACS nano*, *8*(5), 4074-4099.
- [6] Voiry, D., Salehi, M., Silva, R., Fujita, T., Chen, M., Asefa, T., ... & Chhowalla, M. (2013). Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction. *Nano letters*, *13*(12), 6222-6227.
- [7] Gupta, A., Sakthivel, T., & Seal, S. (2015). Recent development in 2D materials beyond graphene. *Progress in Materials Science*, *73*, 44-126.
- [8] Butler, S. Z., Hollen, S. M., Cao, L., Cui, Y., Gupta, J. A., Gutiérrez, H. R., ... & Goldberger, J. E. (2013). Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*, *7*(4), 2898-2926.
- [9] Castellanos-Gomez, A., Barkelid, M., Goossens, A. M., Calado, V. E., van der Zant, H. S., & Steele, G. A. (2012). Laser-thinning of MoS₂: on demand generation of a single-layer semiconductor. *Nano letters*, *12*(6), 3187-3192.

- [10] Joensen, P., Frindt, R. F., & Morrison, S. R. (1986). Single-layer mos2. *Materials research bulletin*, 21(4), 457-461.
- [11] Coleman, J. N., Lotya, M., O'Neill, A., Bergin, S. D., King, P. J., Khan, U., ... & Nicolosi, V. (2011). Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 331(6017), 568-571.
- [12] Mas-Balleste, R., Gomez-Navarro, C., Gomez-Herrero, J., & Zamora, F. (2011). 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3(1), 20-30.
- [13] Santillo, G., Deorsola, F. A., Bensaid, S., Russo, N., & Fino, D. (2012). MoS2 nanoparticle precipitation in turbulent micromixers. *Chemical engineering journal*, 207, 322-328.
- [14] Tan, C., & Zhang, H. (2015). Wet-chemical synthesis and applications of non-layer structured two-dimensional nanomaterials. *Nature communications*, 6(1), 1-13.
- [15] Gao, M. R., Xu, Y. F., Jiang, J., & Yu, S. H. (2013). Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chemical Society Reviews*, 42(7), 2986-3017.
- [16] Xu, M., Liang, T., Shi, M., & Chen, H. (2013). Graphene-like two-dimensional materials. *Chemical reviews*, 113(5), 3766-3798.
- [17] Novoselov, K. S., Mishchenko, O. A., Carvalho, O. A., & Neto, A. C. (2016). 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*, 353(6298).
- [18] Fan, X., Xu, P., Li, Y. C., Zhou, D., Sun, Y., Nguyen, M. A. T., ... & Mallouk, T. E. (2016). Controlled exfoliation of MoS2 crystals into trilayer nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 138(15), 5143-5149.
- [19] Kumar, A., & Ahluwalia, P. K. (2012). Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M= Mo, W; X= S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. *The European Physical Journal B*, 85(6), 1-7.
- [20] Shi, Y., Zhang, H., Chang, W. H., Shin, H. S., & Li, L. J. (2015). Synthesis and structure of two-dimensional transition-metal dichalcogenides. *MRS Bulletin*, 40(7), 566-576.

- [21] Zhang, G., & Zhang, Y. W. (2015). Strain effects on thermoelectric properties of two-dimensional materials. *Mechanics of Materials*, 91, 382-398.
- [22] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11), 699-712.
- [23] Dungey, K. E., Curtis, M. D., & Penner-Hahn, J. E. (1998). Structural characterization and thermal stability of MoS₂ intercalation compounds. *Chemistry of Materials*, 10(8), 2152-2161.
- [24] Wu, S., Huang, C., Aivazian, G., Ross, J. S., Cobden, D. H., & Xu, X. (2013). Vapor-solid growth of high optical quality MoS₂ monolayers with near-unity valley polarization. *ACS nano*, 7(3), 2768-2772.
- [25] Kong, D., Dang, W., Cha, J. J., Li, H., Meister, S., Peng, H., ... & Cui, Y. (2010). Few-layer nanoplates of Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ with highly tunable chemical potential. *Nano letters*, 10(6), 2245-2250.
- [26] Chen, Z., Liu, X., Liu, Y., Günsel, S., & Luo, J. (2015). Ultrathin MoS₂ nanosheets with superior extreme pressure property as boundary lubricants. *Scientific reports*, 5(1), 1-7.
- [27] Sorrentino, A., Altavilla, C., Merola, M., Senatore, A., Ciambelli, P., & Iannace, S. (2015). Nanosheets of MoS₂-oleylamine as hybrid filler for self-lubricating polymer composites: Thermal, tribological, and mechanical properties. *Polymer Composites*, 36(6), 1124-1134.
- [28] Liu, Y., Zhong, Q., Chen, K., Zhou, J., Yang, X., & Chen, W. (2017). Morphologies controllable synthesis of MoS₂ by hot-injection method: from quantum dots to nanosheets. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(18), 13633-13637.
- [29] Wu, P., Li, W., Liu, Z., & Cheng, Z. (2018). Preparation and tribological properties of oleic acid-decorated MoS₂ nanosheets with good oil dispersion. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(12), 1742-1751.

- [30] Jiang, H., Ren, D., Wang, H., Hu, Y., Guo, S., Yuan, H., ... & Li, C. (2015). 2D monolayer MoS₂-carbon interoverlapped superstructure: engineering ideal atomic interface for lithium-ion storage. *Advanced Materials*, 27(24), 3687-3695.
- [31] Toh, R. J., Sofer, Z., Luxa, J., Sedmidubský, D., & Pumera, M. (2017). 3R phase of MoS₂ and WS₂ outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution. *Chemical Communications*, 53(21), 3054-3057.
- [32] Lee, Y. H., Zhang, X. Q., Zhang, W., Chang, M. T., Lin, C. T., Chang, K. D., ... & Lin, T. W. (2012). Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced materials*, 24(17), 2320-2325.
- [33] Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L. J., Loh, K. P., & Zhang, H. (2013). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, 5(4), 263-275.
- [34] Lin, S., Li, X., Wang, P., Xu, Z., Zhang, S., Zhong, H., ... & Chen, H. (2015). Interface designed MoS₂/GaAs heterostructure solar cell with sandwich stacked hexagonal boron nitride. *Scientific reports*, 5(1), 1-9.
- [35] Sarkar, D., Liu, W., Xie, X., Anselmo, A. C., Mitragotri, S., & Banerjee, K. (2014). MoS₂ field-effect transistor for next-generation label-free biosensors. *ACS nano*, 8(4), 3992-4003.
- [36] Wu, W., Wang, L., Li, Y., Zhang, F., Lin, L., Niu, S., ... & Wang, Z. L. (2014). Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics. *Nature*, 514(7523), 470-474.
- [37] Choudhary, N., Patel, M., Ho, Y. H., Dahotre, N. B., Lee, W., Hwang, J. Y., & Choi, W. (2015). Directly deposited MoS₂ thin film electrodes for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(47), 24049-24054.
- [38] Liao, L., Zhu, J., Bian, X., Zhu, L., Scanlon, M. D., Girault, H. H., & Liu, B. (2013). MoS₂ formed on mesoporous graphene as a highly active catalyst for hydrogen evolution. *Advanced Functional Materials*, 23(42), 5326-5333.
- [39] Kaul, A. B. (2014). Two-dimensional layered materials: Structure, properties, and prospects for device applications. *Journal of Materials Research*, 29(3), 348-361.

- [40] Gautam, A. K., Faraz, M., & Khare, N. (2020). Enhanced thermoelectric properties of MoS₂ with the incorporation of reduced graphene oxide (RGO). *Journal of Alloys and Compounds*, 838, 155673.
- [41] Dirksen, J. A., & Ring, T. A. (1991). Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology. *Chemical Engineering Science*, 46(10), 2389-2427.
- [42] Jackson, K. A. (1958). Liquid metals and solidification ASM. *Cleveland, Ohio*, 174.
- [43] Salager, J. L. (2002). Surfactants types and uses. *FIRP booklet*, 300.
- [44] Mourdikoudis, S., & Liz-Marzán, L. M. (2013). Oleylamine in nanoparticle synthesis. *Chemistry of Materials*, 25(9), 1465-1476.
- [45] Albright, L. F. (1963). Mechanism of hydrogenation of triglycerides.
- [46] Bu, W., Chen, Z., Chen, F., & Shi, J. (2009). Oleic acid/oleylamine cooperative-controlled crystallization mechanism for monodisperse tetragonal bipyramid NaLa (MoO₄)₂ nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(28), 12176-12185.
- [47] Harris, R. A., Shumbula, P. M., & van der Walt, H. (2015). Analysis of the interaction of surfactants oleic acid and oleylamine with iron oxide nanoparticles through molecular mechanics modeling. *Langmuir*, 31(13), 3934-3943.
- [48] Hansen, C. M. (2002). Solubility Parameters: An introduction, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. , CRC press., 2002.
- [49] Sandoval, S. J., Yang, D., Frindt, R. F., & Irwin, J. C. (1991). Raman study and lattice dynamics of single molecular layers of MoS₂. *Physical Review B*, 44(8), 3955.
- [50] Blanco, É., Afanasiev, P., Berhault, G., Uzio, D., & Loidant, S. (2016). Resonance Raman spectroscopy as a probe of the crystallite size of MoS₂ nanoparticles. *Comptes Rendus Chimie*, 19(10), 1310-1314.
- [51] Calandra, M. (2013). Chemically exfoliated single-layer MoS₂: Stability, lattice dynamics, and catalytic adsorption from first principles. *Physical Review B*, 88(24), 245428.

- [52] Peng, Y., Meng, Z., Zhong, C., Lu, J., Yu, W., Yang, Z., & Qian, Y. (2001). Hydrothermal synthesis of MoS₂ and its pressure-related crystallization. *Journal of Solid-State Chemistry*, 159(1), 170-173.
- [53] Treadwell, L. J., Boyle, T. J., Bell, N. S., Rodriguez, M. A., Muntifering, B. R., & Hattar, K. (2017). Impact of oleylamine: oleic acid ratio on the morphology of yttria nanomaterials. *Journal of Materials Science*, 52(13), 8268-8279.
- [54] Altavilla, C., Sarno, M., & Ciambelli, P. (2011). A Novel Wet Chemistry Approach for the Synthesis of Hybrid 2D Free-Floating Single or Multilayer Nanosheets of MS₂@ oleylamine (M = Mo, W). *Chemistry of Materials*, 23(17), 3879-3885.
- [55] Zhou, K., Jiang, S., Bao, C., Song, L., Wang, B., Tang, G., ... & Gui, Z. (2012). Preparation of poly (vinyl alcohol) nanocomposites with molybdenum disulfide (MoS₂): structural characteristics and markedly enhanced properties. *Rsc Advances*, 2(31), 1169511703.
- [56] Yi, M., & Zhang, C. (2018). The synthesis of two-dimensional MoS₂ nanosheets with enhanced tribological properties as oil additives. *RSC advances*, 8(17), 9564-9573
- [57] Reyes-Rodríguez, J. L., Velázquez-Osorio, A., Bahena-Uribe, D., Soto-Guzmán, A. B., Leyva, M. A., Rodríguez-Castellanos, A., ... & Solorza-Feria, O. (2019). Tailoring the morphology of Ni–Pt nanocatalysts through the variation of oleylamine and oleic acid: a study on oxygen reduction from synthesis to fuel cell application. *Catalysis Science & Technology*, 9(10), 2630-2650.
- [58] De Berti, I. P., Cagnoli, M. V., Pecchi, G., Alessandrini, J. L., Stewart, S. J., Bengoa, J. F., & Marchetti, S. G. (2013). Alternative low-cost approach to the synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles by thermal decomposition of organic precursors. *Nanotechnology*, 24(17), 175601.
- [59] Lee, C., Yan, H., Brus, L. E., Heinz, T. F., Hone, J., & Ryu, S. (2010). Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS₂. *ACS nano*, 4(5), 2695-2700.
- [60] Verble, J. L., & Wieting, T. J. (1970). Lattice mode degeneracy in Mo S₂ and other layer compounds. *Physical review letters*, 25(6), 362.

- [61] Windom, B. C., Sawyer, W. G., & Hahn, D. W. (2011). A Raman spectroscopic study of MoS₂ and MoO₃: applications to tribological systems. *Tribology Letters*, 42(3), 301-310.
- [62] Berkdemir, A., Gutiérrez, H. R., Botello-Méndez, A. R., Perea-López, N., Elías, A. L., Chia, C. I., ... & Terrones, M. (2013). Identification of individual and few layers of WS₂ using Raman spectroscopy. *Scientific reports*, 3(1), 1-8.
- [63] Yang, D., Sandoval, S. J., Divigalpitiya, W. M. R., Irwin, J. C., & Frindt, R. F. (1991). Structure of single-molecular-layer MoS₂. *Physical Review B*, 43(14), 12053.
- [64] Frey, G. L., Tenne, R., Matthews, M. J., Dresselhaus, M. S., & Dresselhaus, G. (1998). Optical properties of MS₂ (M= Mo, W) inorganic fullerene-like and nanotube material optical absorption and resonance Raman measurements. *Journal of materials research*, 13(9), 2412-2417.
- [65] Li, H., Zhang, Q., Yap, C. C. R., Tay, B. K., Edwin, T. H. T., Olivier, A., & Baillargeat, D. (2012). From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering. *Advanced Functional Materials*, 22(7), 1385-1390.
- [66] Lv, R., Robinson, J. A., Schaak, R. E., Sun, D., Sun, Y., Mallouk, T. E., & Terrones, M. (2015). Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets. *Accounts of chemical research*, 48(1), 56-64.
- [67] Frey, G. L., Elani, S., Homyonfer, M., Feldman, Y., & Tenne, R. (1998). Optical-absorption spectra of inorganic fullerene-like M S₂ (M= Mo, W). *Physical Review B*, 57(11), 6666.
- [68] Saber, M. R., Khabiri, G., Maarouf, A. A., Ulbricht, M., & Khalil, A. S. (2018). A comparative study on the photocatalytic degradation of organic dyes using hybridized 1T/2H, 1T/3R and 2H MoS₂ nano-sheets. *RSC advances*, 8(46), 26364-26370.
- [69] Zamharir, S. G., Karimzadeh, R., & Aboutalebi, S. H. (2018). Laser-assisted tunable optical nonlinearity in liquid-phase exfoliated MoS₂ dispersion. *Applied Physics A*, 124(10), 1-8.

- [70] Sahatiya, P., Jones, S. S., & Badhulika, S. (2018). 2D MoS₂–carbon quantum dot hybrid based large area, flexible UV–vis–NIR photodetector on paper substrate. *Applied Materials Today*, 10, 106-114.
- [71] Tan, L. K., Liu, B., Teng, J. H., Guo, S., Low, H. Y., & Loh, K. P. (2014). Atomic layer deposition of a MoS₂ film. *Nanoscale*, 6(18), 10584-10588.
- [72] He, Z., & Que, W. (2016). Molybdenum disulfide nanomaterials: structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Applied Materials Today*, 3, 23-56.
- [73] Zhao, S., Zha, Z., Liu, X., Tian, H., Wu, Z., Li, W., ... & Chen, Z. (2020). Core–Sheath Structured MoO₃@ MoS₂ Composite for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes. *Energy & Fuels*, 34(9), 11498-11507.
- [74] Ponce-Mosso, M., Pérez-González, M., García-Tinoco, P. E., Crotte-Ledesma, H., Morales-Luna, M., & Tomás, S. A. (2020). Enhanced photocatalytic activity of amorphous MoO₃ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering. *Catalysis Today*, 349, 150-158.
- [75] Morales-Luna, M., Tomás, S. A., Arvizu, M. A., Pérez-González, M., & Campos-Gonzalez, E. (2017). The evolution of the Mo⁵⁺ oxidation state in the thermochromic effect of MoO₃ thin films deposited by rf magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 938-945.
- [76] Morales-Luna, M., Arvizu, M. A., Pérez-González, M., & Tomas, S. A. (2019). Effect of a CdSe layer on the thermo-and photochromic properties of MoO₃ thin films deposited by physical vapor deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(28), 17083-17091.
- [77] Chen, J., Liao, Y., Wan, X., Tie, S., Zhang, B., Lan, S., & Gao, X. (2020). A high performance MoO₃@ MoS₂ porous nanorods for adsorption and photodegradation of dye. *Journal of Solid State Chemistry*, 291, 121652.
- [78] McDonnell, S., Azcatl, A., Addou, R., Gong, C., Battaglia, C., Chuang, S., ... & Wallace, R. M. (2014). Hole contacts on transition metal dichalcogenides: Interface chemistry and band alignments. *ACS nano*, 8(6), 6265-6272.

- [79] Jayabal, S., Wu, J., Chen, J., Geng, D., & Meng, X. (2018). Metallic 1T-MoS₂ nanosheets and their composite materials: Preparation, properties and emerging applications. *Materials today energy*, 10, 264-279.
- [80] Baker, M. A., Gilmore, R., Lenardi, C., & Gissler, W. (1999). XPS investigation of preferential sputtering of S from MoS₂ and determination of MoS_x stoichiometry from Mo and S peak positions. *Applied Surface Science*, 150(1-4), 255-262.
- [81] Xie, M., Lyu, Z., Chen, R., & Xia, Y. (2020). A mechanistic study of the multiple roles of oleic acid in the oil-phase synthesis of Pt nanocrystals. *Chemistry an Asian journal*.
- [82] Ananthakumar, S. (2017). Influence of co-ordinating and non-coordinating solvents in structural and morphological properties of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) nanoparticles. *Optik*, 130, 99-105.
- [83] Lin, J., Zhong, J., Zhong, S., Li, H., Zhang, H., & Chen, W. (2013). Modulating electronic transport properties of MoS₂ field effect transistor by surface overlayers. *Applied Physics Letters*, 103(6), 063109.
- [84] Wang, Y., Huang, Z., & Wang, Y. (2015). A new approach to synthesize MoO₂@C for high-rate lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(42), 21314-21320.
- [85] Liu, K. K., Zhang, W., Lee, Y. H., Lin, Y. C., Chang, M. T., Su, C. Y., ... & Li, L. J. (2012). Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates. *Nano letters*, 12(3), 1538-1544.
- [86] Wu, C. L., Huang, P. C., Brahma, S., Huang, J. L., & Wang, S. C. (2017). MoS₂-MoO₂ composite electrocatalysts by hot-injection method for hydrogen evolution reaction. *Ceramics International*, 43, S621-S627.
- [87] Hou, X., Mensah, A., Zhao, M., Cai, Y., & Wei, Q. (2020). Facile controlled synthesis of monodispersed MoO₃-MoS₂ hybrid nanospheres for efficient hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 529, 147115.
- [88] Wilson, D., & Langell, M. A. (2014). XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe₃O₄ nanoparticles as a function of temperature. *Applied Surface Science*, 303, 6-13.

- [89] Kelemen, S. R., George, G. N., & Gorbaty, M. L. (1990). Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals: 1. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) approach. *Fuel*, 69(8), 939-944.
- [90] Talapaneni, S. N., Hwang, T. H., Je, S. H., Buyukcakir, O., Choi, J. W., & Coskun, A. (2016). Elemental-sulfur-mediated facile synthesis of a covalent triazine framework for high-performance lithium–sulfur batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(9), 3106-3111.
- [91] Chen, X., Wang, X., & Fang, D. (2020). A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(12), 1048-1058.
- [92] Sharma, L., Botari, T., Tiwary, C. S., & Halder, A. (2020). Hydrogen evolution at the in situ MoO₃/MoS₂ heterojunctions created by nonthermal O₂ plasma treatment. *ACS Applied Energy Materials*, 3(6), 5333-5342.
- [93] Zhou, L., He, B., Yang, Y., & He, Y. (2014). Facile approach to surface functionalized MoS₂ nanosheets. *Rsc Advances*, 4(61), 32570-32578.
- [94] Yin, X., Shi, M., Wu, J., Pan, Y. T., Gray, D. L., Bertke, J. A., & Yang, H. (2017). Quantitative analysis of different formation modes of platinum nanocrystals controlled by ligand chemistry. *Nano letters*, 17(10), 6146-6150.

Anexo A

Microscopía Electrónica de Barrido

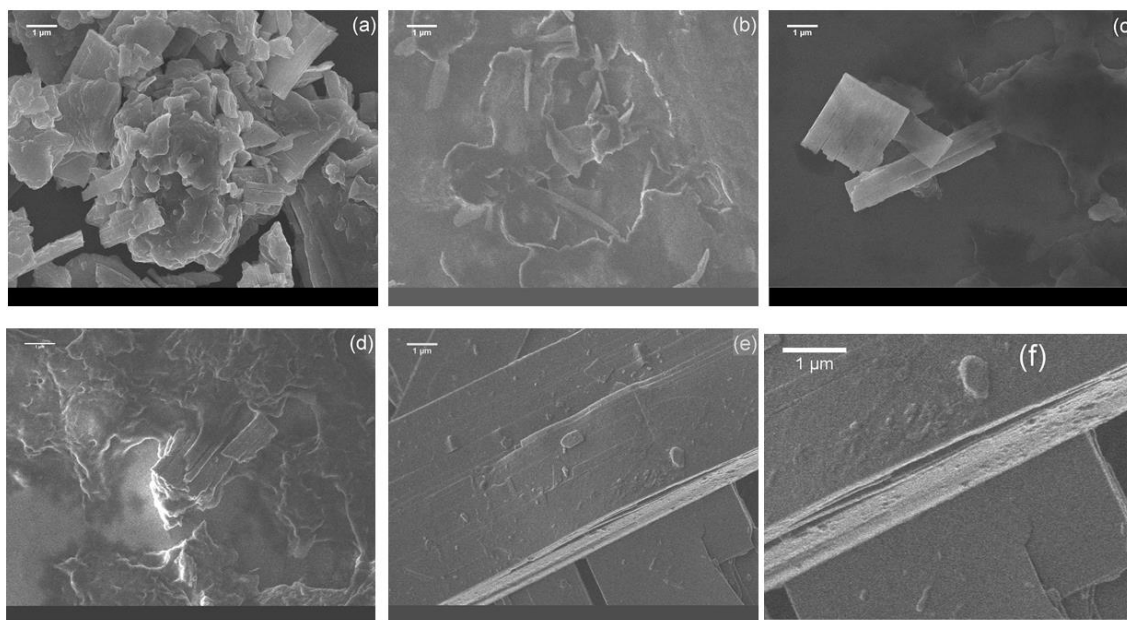


Figura A1 micrografías SEM de las muestras MoS₂ con diferente razón molar de Oam y Oac, (a) MoS₂-Oam100%-Oac0%, (b) MoS₂-Oam75%-Oac25%, (c) MoS₂-Oam50%-Oac50%, (d) MoS₂-Oam25%-Oac75%, (e) MoS₂-Oam0%-Oac100%, y (f) MoS₂-Oam0%-Oac100%, con una resolución 25000x.

La observación de microhojas con diferente morfología y aglomeración (Fig. A1a), se debe a que se utilizó un tiempo de reacción prolongado, promoviendo la maduración de Ostwald [82]. En la muestra MoS₂-Oam75%-Oac25% se observa un autoensamble (Fig. A1b), el cual posiblemente es causado por la interacción entre los grupos amina y carboxilo, causando una competición entre ellos, por la cantidad de sustancia empleada de Oam (0.056 mol) y Oac (0.019 mol).

En la micrografía de la muestra MoS₂-Oam50%-Oac50% (Fig. A1c) se observó la fractura de una micro-hoja y el autoensamble de ésta. Este cambio puede deberse al emplear casi la misma cantidad de sustancia de Oam (0.038 mol) y Oac (0.039 mol). Cuando se tiene un ligero aumento en el número de protones libres, éstos pueden interactuar con mayor frecuencia ya sea con MoS₂ o el grupo amina

En la muestra MoS₂-Oam25%-Oac75% se observaron microhojas con un tamaño homogéneo, así como un estancamiento entre las capas (Fig. A1 d). Este cambio puede deberse a la cantidad de sustancia utilizada de Oam (0.019 mol) y Oac (0.059 mol). Finalmente, la muestra MoS₂-Oam0%-Oac100% (Fig. A1e) fue sintetizada utilizando únicamente ácido oleico. En esta muestra se puede observar el crecimiento de micro hojas, con una morfología definida y un crecimiento homogéneo de micro hojas.

Anexo B

ARTICULOS PUBLICADOS.

B.1 Otros artículos publicados.

- Ortega-Amaya, R., Matsumoto, Y., Flores-Conde, A., Pérez-Guzmán, M. A., & Ortega-López, M. (2016). In situ formation of rGO quantum dots during GO reduction via interaction with citric acid in aqueous medium. *Materials Research Express*, 3(10), 105601.
- Díaz-Torres, E., Flores-Conde, A., Ávila-García, A., & Ortega-López, M. (2018). Electronic transport study of PbSe pellets prepared from self-assembled 2D-PbSe nanostructures. *Current Applied Physics*, 18(2), 226-230.
- Flores-Conde, A., Díaz-Torres, E., Ortega-Amaya, R., & Ortega-López, M. (2018). Study of the electronic transport in the semiconducting Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ and Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te₃ alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(18), 15658-15663.
- Flores-Conde, A., Díaz-Torres, E., Morales-Leal, F., Tritt, T. M., Matsumoto, Y., & Ortega-López, M. (2020). Spark plasma sintered Bi_{0.90}Sb_{0.10} and Bi_{0.86}Sb_{0.14} alloys and their electrical and thermal transport properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 120, 105280.

B.2 Congresos.

- International / European Conference on Thermoelectrics in Caen, France from July 1st to July 5th, 2018.
- Study of the Thermoelectric Transport in the Semiconducting Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ and Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te₃ alloys.
- Green Synthesis of Ag and Au Nanoparticles using extracts of guava (psidium guajava), prickly pear (opuntia sp) and canine rose.