



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO SISTEMÁTICO DE SÍNTESIS DE NUEVOS
MATERIALES HÍBRIDOS $\text{MoS}_{2-x}(\text{L})_x$ UTILIZANDO
DERIVADOS DE AZOBENCENO.**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

PAMELA MARTÍNEZ GÓMEZ

Ciudad Universitaria, CD. MX., 2020





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE: Chávez Martínez Margarita

VOCAL: Flores Alamo Marco

SECRETARIO: García Márquez Alfonso Ramón

1er. SUPLENTE: Hernández Toledo Hugo César

2° SUPLENTE: Varela Gasque Ana Sofía

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Materiales Híbridos y Cuánticos (Hybriquantum), Edificio F,
Laboratorio 229, Facultad de Química.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Alfonso Ramón García Márquez

SUSTENTANTE:

Pamela Martínez Gómez

Agradecimientos.

Mi gratitud absoluta para la **Universidad Nacional Autónoma de México**, institución que ha transformado mi vida desde el nivel medio superior. Para ella y el personal que labora ahí, mi agradecimiento y compromiso para aportar lo mejor de mí en apoyo al desarrollo y progreso del país y la sociedad mexicana.

Al proyecto del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**, Ciencias Básicas 284200 “Síntesis de materiales nanoestructurados a partir de bloques de construcción moleculares y nanodimensionales” por la beca otorgada.

A los proyectos 2013-05-231461 y 2015-270810 del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**, por financiar el trabajo realizado.

Al **Doctor Alfonso Ramón García Márquez**, por su compromiso, consejo y arduo trabajo que ayudó a llevar este barco a buen puerto.

Al **Doctor D. Solís** y al **Doctor J. Romero**, por ayudarnos a realizar las pruebas de Microscopía.

Al **Doctor Edilso Reguera** y a la **Doctora Lorena Martínez**, por ayudarnos a realizar las pruebas de Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.

A la **QI. María Cecilia Salcedo Luna**, por apoyarnos a realizar las pruebas de Difracción de Rayos X de polvos.

Al **Doctor David Díaz**, por ayudarnos a realizar las pruebas de Espectroscopia Raman.

Al **laboratorista Alberto Huerta**, por brindar su apoyo para utilizar el equipo de Espectroscopia Infrarroja.

Índice

1	Introducción.....	1
2	Marco Teórico.....	2
2.1	Materiales Híbridos.....	2
2.1.1	Clasificación.....	2
2.1.2	Aplicaciones de los materiales híbridos.....	4
2.2	Clasificación de Sólidos.....	6
2.2.1	Teoría de Bandas.....	7
2.3	Disulfuro de Molibdeno (MoS ₂).....	14
2.3.1	Estructura electrónica de bandas.....	15
2.3.2	Propiedades del MoS ₂	16
2.3.3	Híbridos basados en MoS ₂ y compuestos orgánicos.....	18
2.4	Azocompuestos.....	20
2.4.1	Azocompuesto: 4,4'-azobencendicarboxilato de disodio.....	21
2.5	Principios de caracterización.....	22
2.5.1	Difracción de Rayos X.....	22
2.5.2	Espectroscopia Vibracional.....	24
2.5.3	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	26
2.5.4	Espectroscopia de Reflectancia Difusa.....	27
2.5.5	Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).....	31
3	Hipótesis.....	33
4	Objetivos.....	34
4.1	Objetivo General.....	34
4.2	Objetivos Particulares.....	34
5	Diseño y metodología experimental.....	35
5.1	Reactivos y Equipos.....	35
5.1.1	Reactivos.....	35
5.1.2	Equipos.....	36
5.2	Síntesis.....	37
5.2.1	Síntesis del ligante: 4,4'-azobencendicarboxilato de sodio.....	37
5.2.2	Síntesis de la serie de Híbridos MoS _{2-x} (L) _x	38
5.3	Empastillado.....	39
5.4	Caracterización de los Materiales Híbridos.....	39

5.4.1	Difracción de Rayos X.....	39
5.4.2	Espectroscopia de absorción el intervalo del infrarrojo.	39
5.4.3	Espectroscopia Raman.....	40
5.4.4	Microscopía Electrónica de Transmisión.....	40
5.4.5	Espectroscopia de Reflectancia Difusa.	40
6	Resultados y Análisis.....	42
6.1	4,4'-azobencendicarboxilato de sodio.	42
6.1.1	Resonancia Magnética Nuclear.....	42
6.1.2	Espectroscopia Infrarroja.....	43
6.2	Materiales Híbridos MoS _{2-x} (L) _x	44
6.2.1	Difracción de Rayos X.....	44
6.2.2	Espectroscopia Raman.....	47
6.2.3	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	48
6.2.4	Espectroscopia de Reflectancia Difusa.	53
6.2.5	Microscopia Electrónica de Transmisión.	53
7	Conclusiones.....	58
8	Anexos.....	59
8.1	Espectros globales de XPS.....	59
8.2	Gráficos de Tauc.	61
9	Referencias.....	64

Índice de Figuras.

Figura 1. Ejemplos de tipos de interacciones presentes en los materiales híbridos ^[3]	3
Figura 2. Esquema de síntesis para las organosílicas funcionalizadas con porfirinas y piridinas ^[13]	5
Figura 3 Ejemplo de un sólido cristalino y uno amorfo.....	6
Figura 4. Llenado de orbitales. Cuando la cantidad de orbitales aumenta el espacio entre ellos disminuye formando una banda.	8
Figura 5. Comportamiento de un metal. (a) Banda de valencia llena hasta la mitad de los electrones. b) Al aplicar un campo eléctrico, los electrones cercanos al nivel de Fermi son promovidos a estos modos vacantes para producir una corriente finita. ^[20]	9
Figura 6. Comportamiento de un aislante. a) La banda de valencia está llena de electrones y el nivel de Fermi está situado cerca del centro de la brecha de energía. b) Aunque un campo aplicado puede barrer electrones alrededor de la banda, todos los estados permanecen ocupados. ^[20]	10
Figura 7. Comportamiento de un semiconductor. a) En un semiconductor, la delgada brecha de energía permite que algunos niveles de la banda de conducción sean ocupados por electrones a temperaturas finitas. b) Se liberan modos en la banda de valencia permitiendo que la conducción ocurra bajo la aplicación de un campo eléctrico. ^[20]	11
Figura 8. Transiciones Electrón-Hueco. ^[20]	12
Figura 9. Tipos de Semiconductores ^[22]	13
Figura 10. Politipos del MoS ₂ ^[25]	15
Figura 11. Estructura de bandas del MoS ₂ ^[29]	16
Figura 12. Frecuencias de fonones de los modos A _{1g} y E ¹ _{2g} en función del número de láminas de MoS ₂ . Se hace una comparación de datos teóricos y de datos experimentales ^[32]	17
Figura 13. Modelo obtenido del cálculo del campo de fuerza del compuesto MoS _x C _y P _z . ^[35]	18
Figura 14. Ilustración del transistor FET de MoS ₂ /tetraceno ^[36]	19
Figura 15. Ejemplo de reacción acoplamiento de formación de un azocompuesto aromático.	20
Figura 16. Esquematización de la fotodegradación de un azocompuesto presente en un MOF ^[39]	21
Figura 17. Visualización de la Ley de Bragg ^[42]	23
Figura 18. Tipos de dispersión.....	25
Figura 19. Principio ilustrado de XPS ^[48]	27
Figura 20. La reflexión especular, está denotada por las flechas sombreadas. La reflexión difusa, está denotada por flechas huecas.	28
Figura 21. Señales producidas por un haz de electrones sobre una muestra ^[55]	31
Figura 22. Hipótesis de la estructura que tendrán los materiales híbridos.	33
Figura 23. Reactor para síntesis Solvotermal.....	38
Figura 24. Partes del equipo de empastillado.	39
Figura 25. Ejemplo de gráfico de Tauc. ^[58]	41
Figura 26. Reacción de formación del ligante.	42

Figura 27. Espectro de RMN ^1H del 4,4'-azobencendicarboxilato de disodio.	43
Figura 28. Espectro de Infrarrojo de ligante 4,4'-azobencendicarboxilato de disodio.	44
Figura 29. Estructura turbostrática.	45
Figura 30. Comparación de los difractogramas de Rayos X de los híbridos sintetizados y del MoS_2 (Aldrich).....	46
Figura 31. Difractograma de Rayos X de los compuestos apastillados.....	47
Figura 32. Espectros de Raman de los híbridos comparados con el MoS_2 (Aldrich).	48
Figura 33. Espectros de XPS por región de Mo 3d a) $\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$ b) $\text{MoS}_{1.5}(\text{L})_{0.5}$	49
Figura 34. Espectros de XPS por región de C 1s a) $\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$ b) $\text{MoS}_{1.5}(\text{L})_{0.5}$	50
Figura 35. Espectros de XPS por región de O 1s a) $\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$ b) $\text{MoS}_{1.5}(\text{L})_{0.5}$	51
Figura 36. Espectros de XPS por región de N 1s a) $\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$ b) $\text{MoS}_{1.5}(\text{L})_{0.5}$	52
Figura 37. Micrografías a 200 nm de los compuestos a) $\text{MoS}_{1.8}(\text{L})_{0.2}$ b) $\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$ c) $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$	54
Figura 38. Micrografías a 20 nm de los compuestos a) $\text{MoS}_{1.8}(\text{L})_{0.2}$ b) $\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$ c) $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$	54
Figura 39. Mapeo elemental del híbrido $\text{MoS}_{1.8}(\text{L})_{0.2}$	55
Figura 40. Mapeo elemental de híbrido $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$	56
Figura 41. Espectros de XPS de los híbridos analizados. a) Espectro del híbrido $\text{MoS}_{1.5}(\text{L})_{0.5}$ b) Espectro de híbrido $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$	59
Figura 42. Espectro de Reflectancia difusa de los materiales híbridos.	60
Figura 43. Regresión Lineal para la obtención de la energía de brecha del Híbrido $\text{MoS}_{1.8}(\text{L})_{0.2}$	61
Figura 44. Regresión Lineal para la obtención de la energía de brecha del Híbrido $\text{MoS}_{1.7}(\text{L})_{0.3}$	61
Figura 45. Regresión Lineal para la obtención de la energía de brecha del Híbrido $\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$	62
Figura 46. Regresión Lineal para la obtención de la energía de brecha del Híbrido $\text{MoS}_{1.5}(\text{L})_{0.5}$	62
Figura 47. Regresión Lineal para la obtención de la energía de brecha del Híbrido $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$	63

Índice de Tablas.

Tabla 1. Clasificación de los materiales híbridos. ^[8]	3
Tabla 2. Sistemas cristalinos de alta simetría. ^[40]	23
Tabla 3. Regiones observables en espectroscopia infrarroja.	26
Tabla 4. Lista de reactivos utilizados en el proyecto.	35
Tabla 5. Cantidades empleadas para la síntesis Solvotermal de los Híbridos.	38
Tabla 6. Determinación de la energía de brecha de cada híbrido.	53

1 Introducción.

En la actualidad, la sociedad se ha visto interesada en implementar y desarrollar nuevos métodos que permitan la obtención de energía de forma sustentable utilizando fuentes renovables, ya sea a partir de energía solar, hidráulica, eólica y por supuesto química. Es por lo que los científicos se han dado a la tarea de sintetizar y evaluar nuevos materiales con propiedades útiles para la obtención de energía a partir de estos.

El hidrógeno es uno de los combustibles utilizados en la obtención de energía de sustentable. Actualmente se busca desarrollar nuevos electrocatalizadores para la generación de este combustible. Aunque Pt es el catalizador conocido más eficiente para la reacción de evolución de hidrógeno, presenta límites para una aplicación generalizada, principalmente por la baja abundancia y alto costo.

Por lo mencionado anteriormente, se ha buscado desarrollar catalizadores eficientes a partir de metales no preciosos para el reemplazo del Pt. Los metales de transición se han considerado como posibles candidatos para reemplazar los catalizadores basados en Pt^[1].

En distintos artículos se han estudiado los materiales híbridos basados en MoS₂ y componentes tales como el grafeno u moléculas orgánicas y se han obtenido eficiencias elevadas comparados con el electrodo de Pt^[2].

2 Marco Teórico.

2.1 Materiales Híbridos.

Un material híbrido es aquel que está compuesto por dos fracciones distintas, siendo estas normalmente una parte inorgánica y una orgánica, las cuales se combinan en una escala nanométrica^[3].

En la naturaleza existen una gran variedad de materiales híbridos, por ejemplo, el pigmento azul maya es uno de estos, el cual fue utilizado como agente colorante por diferentes civilizaciones mesoamericanas en la época precolombina. Las propiedades físicas que presenta este material son el brillo y una variedad cromática con diferentes tonalidades azules y verdeazuladas; además, presenta una sorprendente estabilidad al ataque por ácidos, álcalis y disolventes orgánicos y una gran resistencia al biodeterioro^[4]. Este pigmento surge de dos compuestos: el colorante azul o índigo proveniente de la planta añil y un aluminosilicato fibroso como matriz polimérica inorgánica, procedente de la palygorskita. Para obtener este material, se ponen en contacto los componentes y se realiza un tratamiento térmico en donde se aprovecha la estructura laminar de la palygorskita constituida por tetraedros y octaedros de silicio los cuales forman canales y a través del tratamiento térmico existe una formación de puentes de hidrógeno provenientes de los grupos funcionales carbonilo y de grupos N-H, ocurriendo así la interacción entre las moléculas de índigo y los cationes Mg^{2+} y Al^{3+} del aluminosilicato, en donde las moléculas de índigo adoptan diferentes entornos de coordinación por lo tanto influyen en la coloración del pigmento^[5].

2.1.1 Clasificación.

Estos materiales se clasifican dependiendo del tipo de interacciones que se presenten entre las fracciones, por lo que estos se dividen en dos clases:

- Clase I. Corresponden a todos los sistemas en los que los enlaces presentes entre los componentes orgánicos e inorgánicos se dan a partir de interacciones débiles tales como puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals interacciones π - π y fuerzas electrostáticas. Son materiales híbridos

que consisten en moléculas orgánicas en forma de oligómeros de bajo peso molecular sumergidos en una matriz inorgánica^[6].

- Clase II. Son materiales en donde al menos una fracción de los componentes orgánicos e inorgánicos están unidos a través de enlaces covalentes, enlaces iónicos, enlaces de coordinación^[6] (Figura 1).

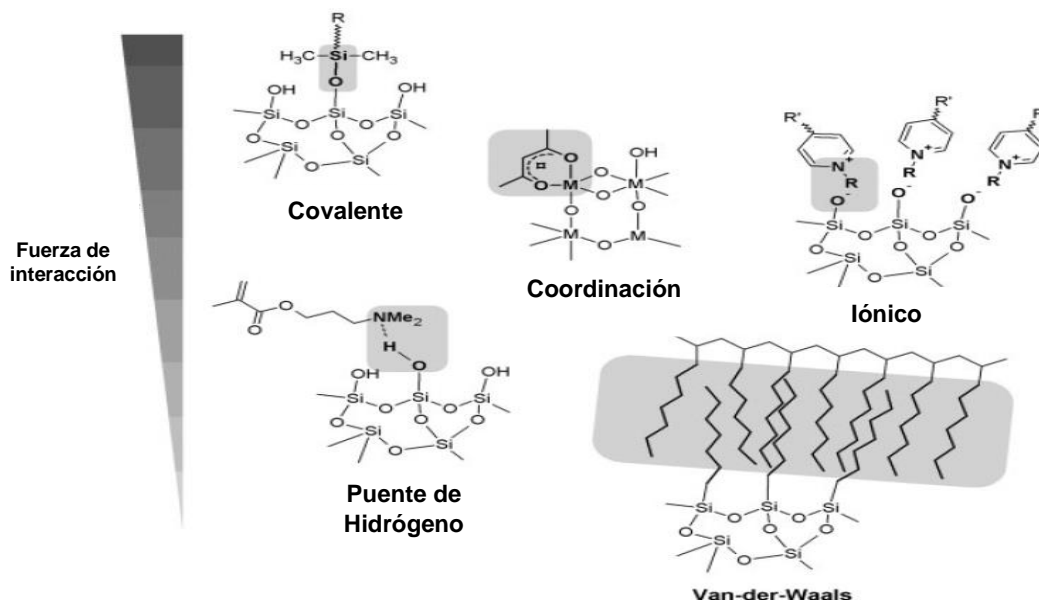


Figura 1. Ejemplos de tipos de interacciones presentes en los materiales híbridos ^[3]

Además del tipo de interacción que se presentan entre las fracciones de los materiales, estos se pueden clasificar dependiendo de cuál sea el tipo de matriz que los mantiene unidos, o los bloques de construcción con los que se forman^[7] (Tabla 1).

Clasificación

<i>Matriz</i>	Cristalina ↔ Amorfa Orgánica ↔ Inorgánica
<i>Bloques de construcción</i>	Macromoléculas ↔ Fibras ↔ Láminas ↔ Redes estructurales
<i>Tipo de interacción</i>	Fuertes ↔ Débiles

Tabla 1. Clasificación de los materiales híbridos.^[8]

Al tener sólidos inorgánicos-orgánicos se combinan las ventajas de los materiales inorgánicos, como una elevada estabilidad mecánica, térmica y estructural, sin perder las características de las moléculas orgánicas, es decir, flexibilidad y funcionalidad.

2.1.2 Aplicaciones de los materiales híbridos.

Debido a que los materiales híbridos presentan dos fracciones, una orgánica y otra inorgánica, estos materiales tienen una amplia gama de aplicaciones, debido a las propiedades individuales que presentan cada una de estas, las cuales al unirse nos generan características nuevas. Desde la década de 1950 existen materiales híbridos que son vendidos comercialmente, pinturas, cremas corporales, pelotas de golf, entre otros^[9].

Es por ello, que los materiales híbridos se encuentran presentes en una amplia variedad de dispositivos, desde catalíticos, fotoelectrónicos, ópticos y mecatrónicos.

2.1.2.1 Aplicaciones catalíticas.

Es en el área de la catálisis donde los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos han sido empleados con mayor frecuencia debido a la posibilidad de heterogeneizar funciones activas. En general, se han buscado catalizadores sólidos para realizar todo tipo de reacciones, ya que permiten su recuperación y reciclado del medio de reacción. No obstante, los catalizadores heterogéneos están ciertamente limitados en la naturaleza de los centros activos y, por lo tanto, en el campo de las reacciones que llevan a cabo. En cambio, los catalizadores orgánicos solubles, organocatalizadores, pueden llevar a cabo una mayor variedad de reacciones que los tradicionales catalizadores sólidos, aunque poseen el inconveniente de no poder ser reciclados. La solución sería el emplear catalizadores sólidos, fácilmente recuperables tras el proceso de reacción, en los cuales se encuentren incorporados uno o varios fragmentos orgánicos activos^[10].

Tradicionalmente, el diseño de materiales orgánicos-inorgánicos consistía en la simple incorporación de moléculas orgánicas en el interior de matrices inorgánicas, con el fin de desarrollar catalizadores heterogéneos. Aunque las interacciones que se establecen entre los componentes orgánicos e inorgánicos son débiles, se prepararon catalizadores sólidos en los que la funcionalidad aportada por las moléculas orgánicas es aprovechable, permaneciendo activa durante un largo periodo de tiempo. Algunos ejemplos representativos de este tipo de catalizadores

son los formados por moléculas orgánicas ocluidas o preparados *in situ* en el interior de las cavidades de silicatos microporosos o zeolitas^[10].

Las organosílicas mesoporosas periódicas, son materiales híbridos altamente estudiados debido a sus propiedades. Al introducir grupos orgánicos distintos, se pueden llegar a presentar propiedades diferentes tales como hidrofobicidad y añadir estabilidad hidrotérmica^[11]. Las organosílicas que cuentan con grupos puente introducen una amplia variedad de funcionalidades, que van desde las básicas hasta las más complejas dependiendo del grupo orgánico utilizado^[12].

Las organosílicas funcionalizadas con porfirinas y piridinas pueden usarse como catalizadores heterogéneos, reduciendo costos y problemas de desperdicio debido a la fácil reciclabilidad del catalizador. Se han estudiado métodos para introducir derivados de piridina y porfirina dentro de organosílicas mediante acoplamiento covalentemente sin interferir en la estructura mesoporosa ordenada. Ambos materiales mostraron un gran potencial como catalizadores heterogéneos libres de metales en la aplicación captura y utilización de carbono, obteniendo conversiones de más del 90%^[13].

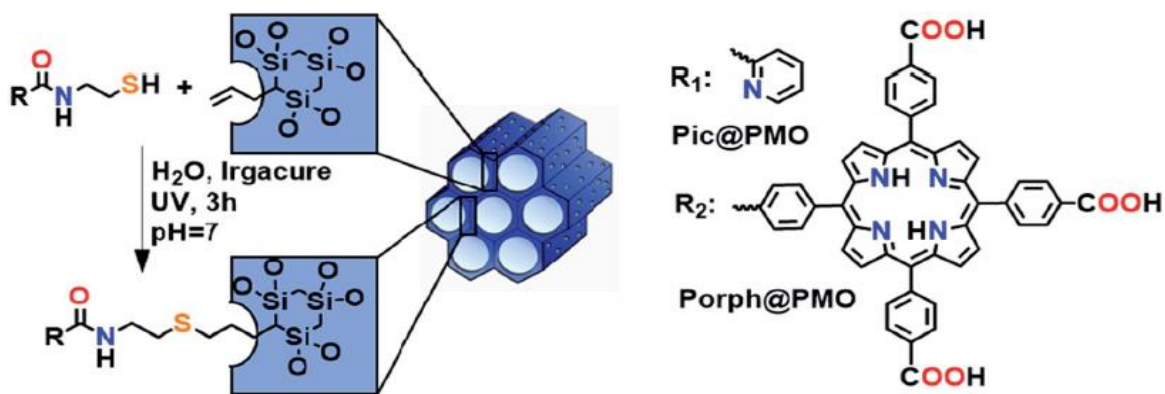


Figura 2. Esquema de síntesis para las organosílicas funcionalizadas con porfirinas y piridinas ^[13]

2.1.2.2 Aplicaciones Electrónicas.

Los futuros dispositivos electrónicos requieren ser livianos, exhibir portabilidad y poseer capacidad de uso y flexibilidad con una estabilidad mecánica elevada^[14]. Al combinar las propiedades de los materiales inorgánicos y de los orgánicos pueden surgir fenómenos nuevos o mejorados como resultado de la interfaz entre los componentes. Por ejemplo, la modulación dieléctrica en sistemas orgánico-inorgánicos también ha conducido a energías de enlace mejoradas para los portadores hueco-electrón en la parte inorgánica de la estructura, como resultado se obtiene un valor de la constante dieléctrica más pequeña y la detección reducida en el componente orgánico del híbrido^[15].

En materiales electrónicos, las celdas solares de polímeros han llamado la atención durante las últimas décadas debido a su ligereza, flexibilidad y capacidad de procesamiento a partir de una disolución^[16]. Sin embargo, la movilidad de electrones de la mayoría de los polímeros conjugados presenta órdenes de magnitud inferiores comparados con los nanocristales inorgánicos. Es por ello por lo que se ha optado por la incorporación de nanocristales dentro de la matriz polimérica por facilitar la disociación y el transporte de carga debido a la gran área superficial, su elevada afinidad de electrones y la excelente movilidad de portadores intrínsecos de las partículas inorgánicas^[17].

Para comprender el porqué de las propiedades de los materiales híbridos, es necesario describir el tipo de sólidos de los que están conformados.

2.2 Clasificación de Sólidos.

De manera general, los sólidos se clasifican en dos tipos, los cristalinos y los amorfos. Los sólidos cristalinos son aquellos que presentan un arreglo periódico a corto y largo alcance; por otro lado, los sólidos amorfos son aquellos que presentan arreglo a corto alcance (Figura 3).

También se pueden clasificar los sólidos dependiendo del tipo de enlace presente en su estructura y se clasifican como sólidos covalentes, sólidos metálicos y sólidos iónicos.

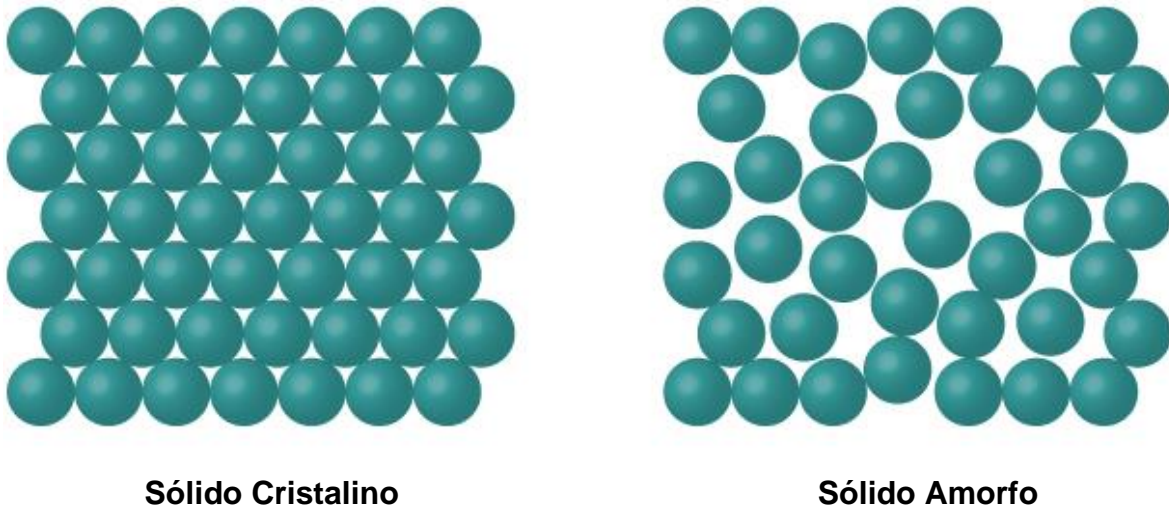


Figura 3. Clasificación básica de los sólidos.

Las propiedades de los sólidos cristalinos se estudian a través de la teoría de Bandas, la cual los clasifica en conductores, aislantes y semiconductores.

2.2.1 Estructura Electrónica de Bandas.

En los sólidos, el traslape de los orbitales atómicos no se queda restringido en los primeros vecinos, estos se extienden a través toda la red. Lo que forma una configuración de estados deslocalizados que se encuentran muy próximos entre sí generando bandas de estados electrónicos permitidos ^[18].

Existen dos bandas de estados permitidos, las cuales son la banda de conducción y la banda de valencia. La banda de valencia es aquella en donde se encuentran acomodados los electrones en los estados energéticos permitidos, al último nivel energético ocupado se le conoce como nivel de Fermi. La banda de conducción está constituida por estados energéticos libres; entre las bandas existen intervalos de

energía en los cuales no existen estados electrónicos permitidos y se denomina como Energía de Brecha prohibida o en inglés Band gap^[19].

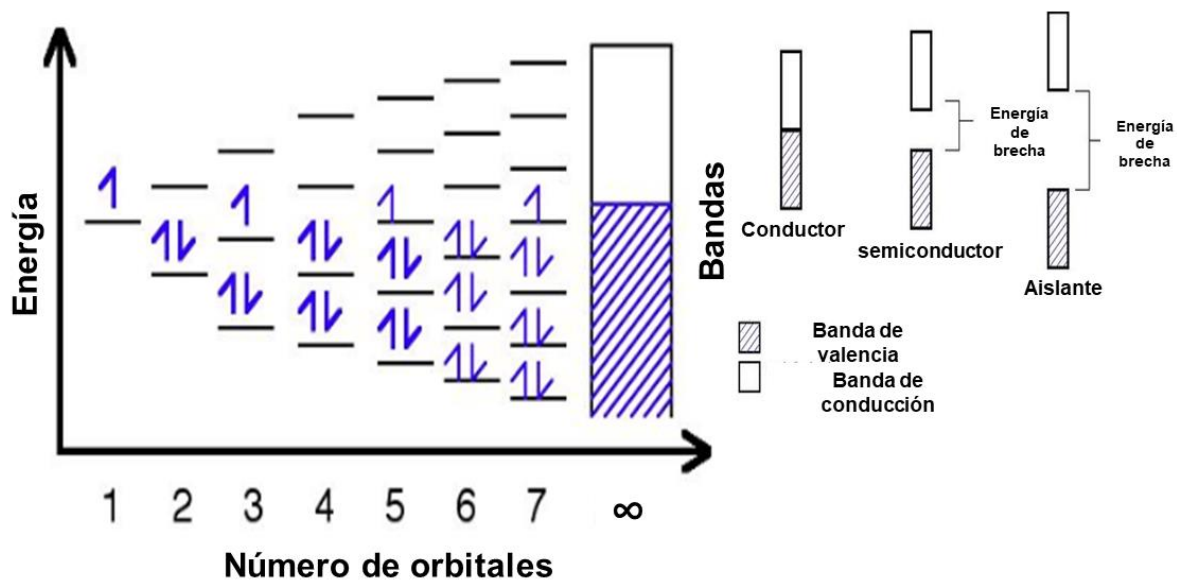


Figura 4. Llenado de orbitales. Cuando la cantidad de orbitales aumenta el espacio entre ellos disminuye formando una banda.

Dependiendo del valor de la energía de brecha, los sólidos se clasifican como conductores, semiconductores y aislantes (Figura 4).

2.2.1.1 Conductores, aislantes y semiconductores.

Para explicar el caso de los sólidos conductores, se debe considerar que una banda se encuentra parcialmente ocupada por electrones; cuando se le aplica un campo eléctrico, los electrones de este nivel cambian al lado opuesto al campo y se crea un impulso desequilibrado que aparece como una corriente. En algún momento, este cambio se ve compensado por colisiones con impurezas y defectos de red que proporcionan un camino libre medio finito (Modelo de Drude), y el material se conduce de acuerdo con la ley de Ohm (Figura 5) ^[20].

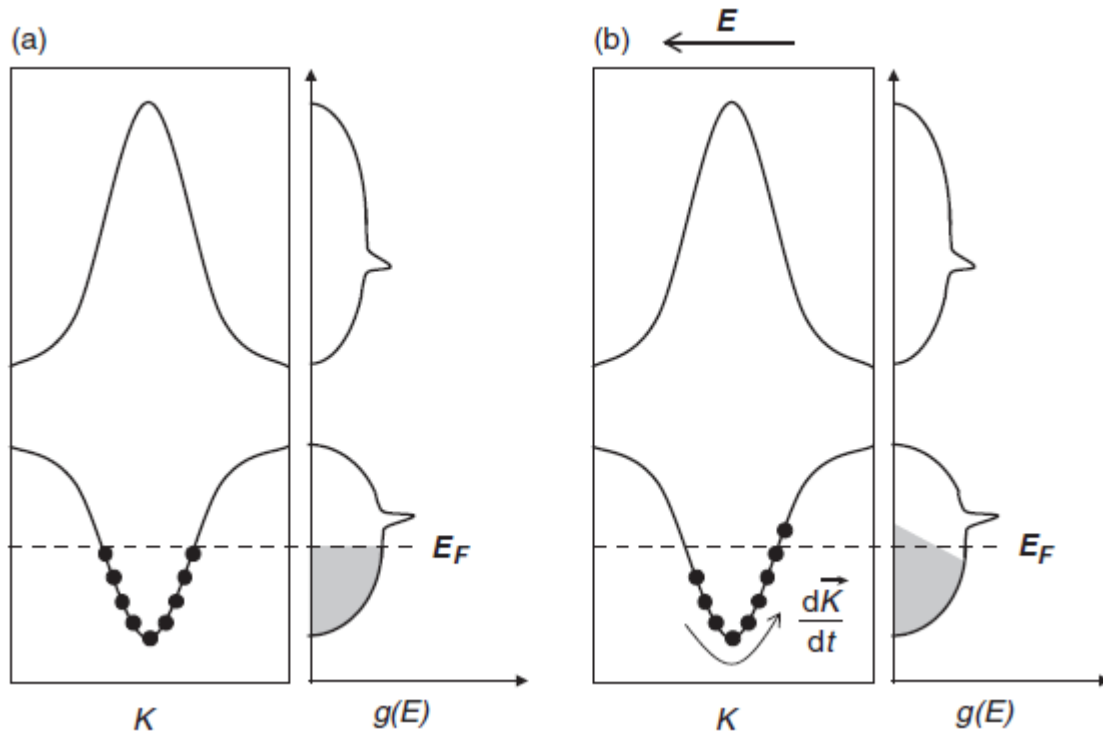


Figura 5. Comportamiento de un metal. (a) Banda de valencia llena hasta la mitad de los electrones. b) Al aplicar un campo eléctrico, los electrones cercanos al nivel de Fermi son promovidos a estos modos vacantes para producir una corriente finita.^[20]

En términos coloquiales un conductor es aquel que cuyas bandas de valencia y de conducción, se encuentran próximas entre sí, lo que permite que los electrones sean promovidos a niveles energéticos vacíos, lo que da origen a las corrientes eléctricas.

La explicación para los sólidos aislantes consiste en tener una banda completamente llena; cuando se aplica un campo eléctrico, los electrones no pueden producir un desequilibrio de impulso sin que algunos de los electrones cambien a otra banda de energía de mayor energía, pero si la brecha de energía a la banda superior es demasiado grande, esto no ocurrirá y el material responderá al campo aplicado como un aislante (Figura 6)^[21].

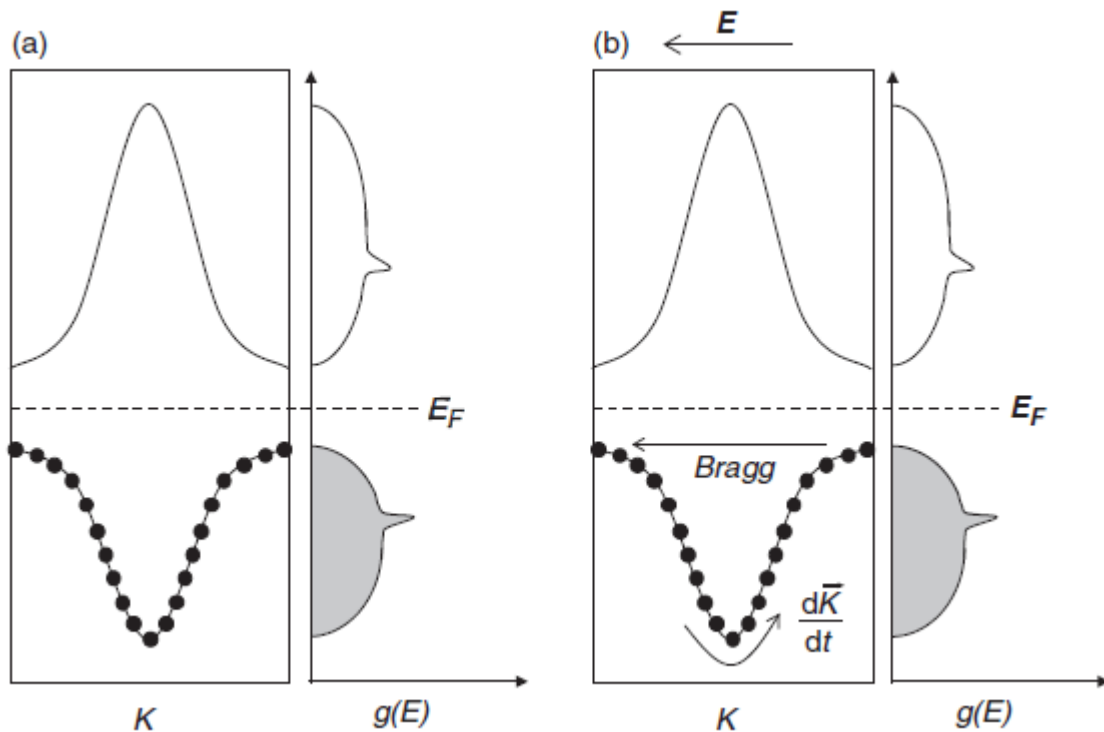


Figura 6. Comportamiento de un aislante. a) La banda de valencia está llena de electrones y el nivel de Fermi está situado cerca del centro de la brecha de energía. b) Aunque un campo aplicado puede barrer electrones alrededor de la banda, todos los estados permanecen ocupados.^[20]

Los sólidos semiconductores son aquellos que presentan una superposición de bandas de energía vecinas como resultado de la estructura cristalina específica; la superposición permite vacantes en la banda de valencia y una pequeña población de electrones móviles en la banda de conducción. Si la estructura de la banda es tal que la brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción es pequeña, y hay suficiente energía térmica disponible para producir una población finita de estados de electrones en la banda de conducción, entonces un material con una banda de valencia llena puede responder como un semiconductor. Los electrones promovidos a la banda de conducción pueden moverse libremente cuando se aplica un campo eléctrico externo. Del mismo modo, los electrones en la banda de valencia también pueden cambiar debido a un número finito de vacantes dejadas por esos electrones que ingresaron a la banda de conducción (Figura 7) ^[20].

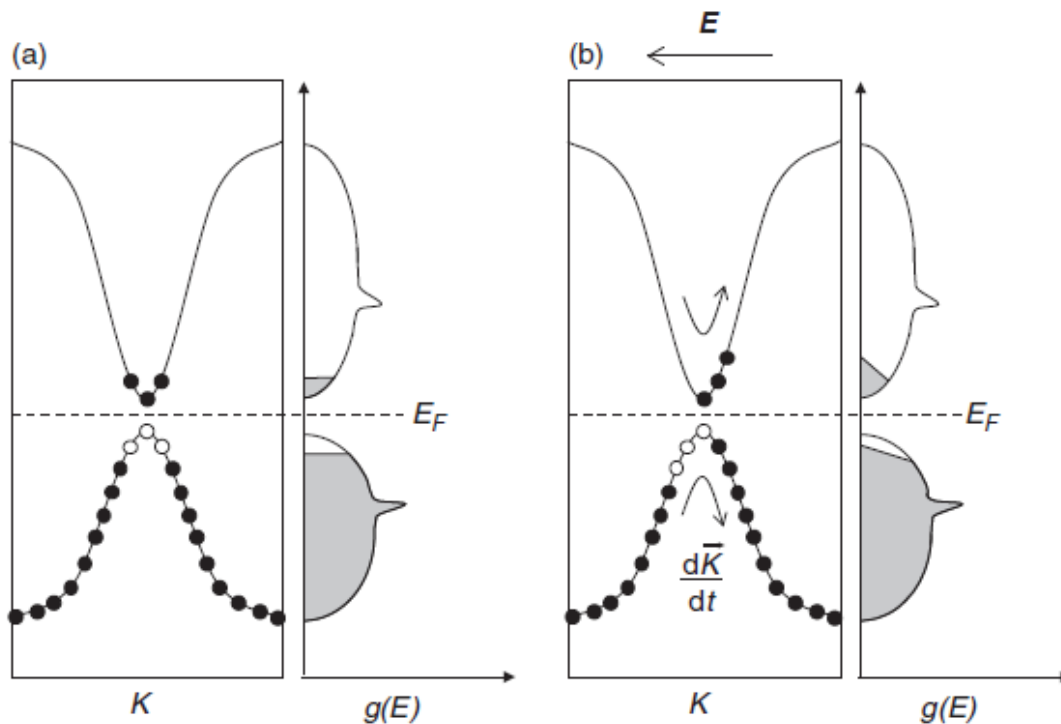


Figura 7. Comportamiento de un semiconductor. a) En un semiconductor, la delgada brecha de energía permite que algunos niveles de la banda de conducción sean ocupados por electrones a temperaturas finitas. b) Se liberan modos en la banda de valencia permitiendo que la conducción ocurra bajo la aplicación de un campo eléctrico.^[20]

Cuando un semiconductor interactúa con un fotón se produce la excitación del electrón, al ser excitado se transporta a la banda de conducción, el electrón deja una vacante en la banda de valencia, la cual se convierte en un denominada hueco y se generando un par electrón-hueco. Este par es el portador de carga en este tipo de sólidos y es el responsable de la conductividad bajo la influencia de un campo eléctrico.

Cuando el electrón es excitado y posteriormente regresa a su nivel original y genera un fotón, esta transición se conoce como directa. En contraste, la transición indirecta es aquella en la que la creación de un par electrón-hueco ocurre por la absorción de un fotón, junto con la creación de un fonón. Las energías de los fonones son característicamente pequeñas en comparación con la energía de la brecha, y proporcionan principalmente la conservación de momento requerida, ya que el momento de un fotón es característicamente pequeño en comparación con el de un fonón (Figura 8).

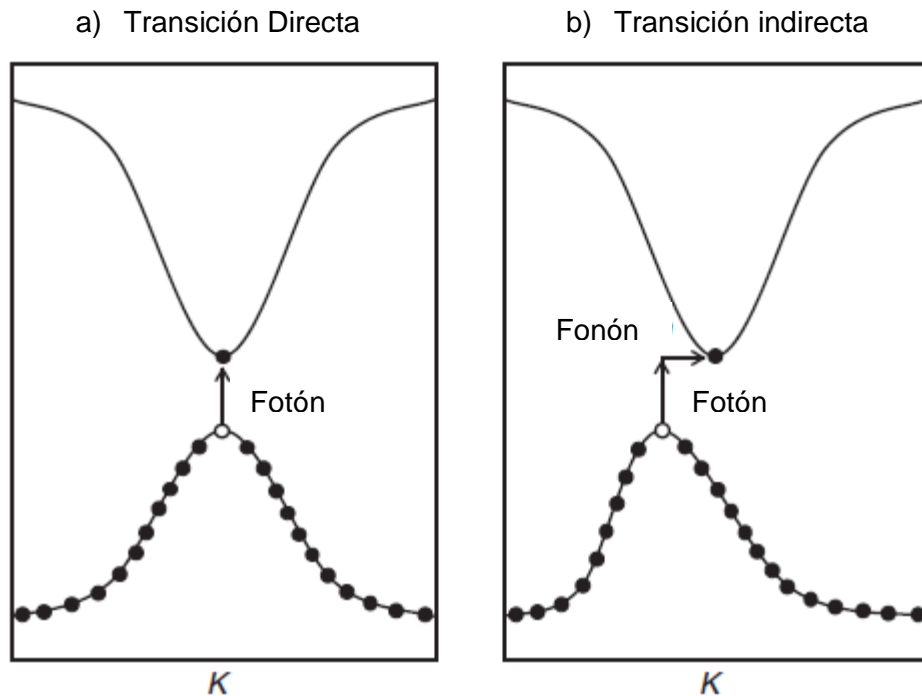


Figura 8. Transiciones Electrón-Hueco.^[20]

Existen dos tipos de semiconductores, los intrínsecos y los extrínsecos. Un semiconductor intrínseco es aquel cuyas concentraciones de impurezas son tan bajas que sus propiedades eléctricas no se ven afectadas por ellas, sino que están determinadas únicamente por la estructura de banda del material. Los semiconductores intrínsecos más estudiados son el silicio y el germanio.

Las propiedades eléctricas de un semiconductor pueden cambiar drásticamente agregando pequeñas cantidades de impurezas al cristal semiconductor puro. A este tipo de semiconductores se le conoce como semiconductores extrínsecos. Los semiconductores extrínsecos existen en dos formas, dependiendo de si los electrones o los huecos son los portadores mayoritarios. Los semiconductores tipo n son aquellos que tienen un exceso de electrones en la banda de conducción y el tipo p son aquellos que tienen un exceso de huecos en la banda de valencia. El ejemplo más común de semiconductor tipo n es un semiconductor de silicio dopado con arsénico. El arsénico sustituye al silicio en la red cristalina con un electrón sobrante que no participa en la formación del enlace covalente, lo que produce un estado donante porque el electrón está débilmente unido y puede donarse

fácilmente a la banda de conducción. Por otro lado, el ejemplo más común de semiconductor tipo P es cuando se dopa con boro el silicio. El boro ingresa a la red y su carga neta es $-1e$ y el electrón faltante se comporta de manera como un hueco. El estado formado se conoce como estado aceptor, porque el hueco se puede moverse fácilmente a la banda de valencia cuando el sitio acepta un electrón de banda de valencia(Figura 9) [22].

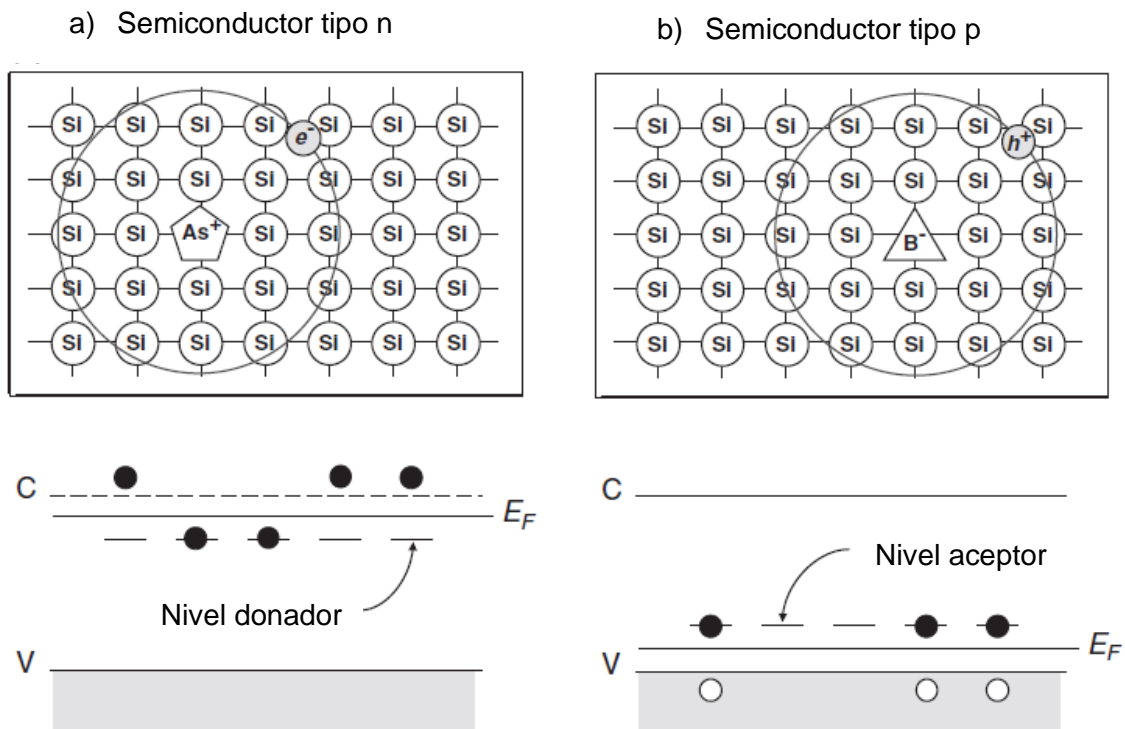


Figura 9. Tipos de Semiconductores [22].

El MoS₂ ha sido ampliamente estudiado, y se ha detectado que es un semiconductor. En la siguiente sección se hablará sobre las características de este material.

2.3 Disulfuro de Molibdeno (MoS₂).

El disulfuro de molibdeno es un material perteneciente al grupo de los TMDCs (Transition Metal Dichalcogenides) por sus siglas en inglés, cuya fórmula es MX₂ donde M es un metal de transición del grupo IV, V, VI y X es un calcógeno. Este grupo de materiales se caracteriza por formar compuestos bidimensionales laminares X-M-X^[23]. El MoS₂ presenta un sistema hexagonal de átomos de Mo⁴⁺ y S²⁻ apilados para dar láminas S-Mo-S, las láminas están unidos por fuerzas débiles de van der Waals^[24].

La libertad de acomodo de capas en el MoS₂ genera diferentes secuencias de apilamientos, lo que provoca que se presenten cuatro politipos:

- **1T-MoS₂**: El politipo 1T que tiene los átomos de Mo en coordinación octaédrica, es una fase metaestable de MoS₂. Muestra un comportamiento metálico y paramagnético con parámetros de red $a = 5.60 \text{ \AA}$, $c = 5.99 \text{ \AA}$ ^[25].
- **1H-MoS₂**: Son unidades de MoS₂ que forman monocapas y el molibdeno se encuentra en coordinación de prisma trigonal con el azufre. No es una fase estable del MoS₂^[26]
- **2H-MoS₂**: Posee parámetros de red $a = 3.15 \text{ \AA}$, $c = 12.30 \text{ \AA}$, es la forma más estable de MoS₂. Posee una propiedad de tipo semiconductor tipo n. Tiene un valor de energía de Brecha de 1.9 eV ($\lambda \sim 640 \text{ nm}$). En este politipo los átomos de Mo tienen un coordinación de prisma^[27].
- **3R-MoS₂**: Este politipo es otra forma estable de MoS₂ que se encuentra en menos del 3% en la molibdenita natural. Presenta una fase romboédrica con parámetros de red, $a = 3.17 \text{ \AA}$, $c = 18.38 \text{ \AA}$. La celda unitaria contiene tres capas S-Mo-S alternas con una coordinación prismática trigonal^[28].

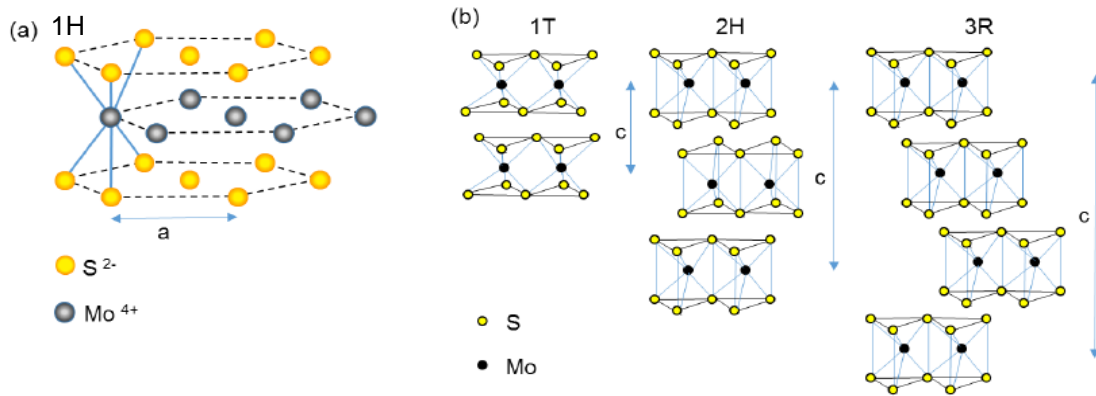


Figura 10. Polítipos del MoS₂ [25]

El estudio del disulfuro de molibdeno ha ganado una atención creciente debido a sus propiedades ópticas, electrónicas.

2.3.1 Estructura electrónica de bandas.

Se ha determinado que el MoS₂ en bulto, es un semiconductor de banda prohibida indirecta con una energía de brecha prohibida de 1.2 eV. A medida que disminuye el número de capas, la energía de brecha aumenta debido al efecto de confinamiento cuántico. En el límite de monocapa, el MoS₂ cambia de un semiconductor de banda prohibida indirecta a un semiconductor de banda prohibida directa (Figura 11)^[29]. Los estados de la banda de valencia y conducción se componen principalmente de los orbitales d de los átomos de Mo, que se encuentran en el medio de la unidad S-Mo-S. En comparación con los átomos de Mo, los átomos de S tienen un fuerte acoplamiento entre capas; su energía de estado de electrones depende del grosor de la capa, y conduce a una estructura de banda prohibida directa cuando el grosor de la capa disminuye^[30].

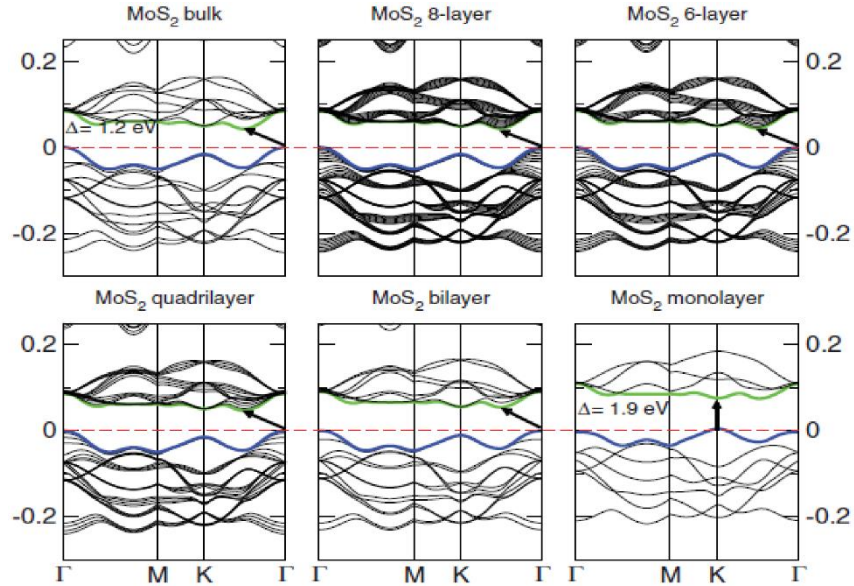


Figura 11. Estructura de bandas del MoS₂ [29]

2.3.2 Propiedades del MoS₂.

El MoS₂, ha sido estudiado durante largo tiempo debido a la posibilidad de manipulación de sus láminas, ya que al exfoliar este material, se consiguen valores de energía de brecha distintos al del MoS₂ en bulto, lo que lo hace un buen candidato para formar transistores y usarlo en aplicaciones opto-electrónicas^[23]. Además de la modificación de la energía de brecha cambiando el número de láminas presentes, también al aplicar presión se pueden modificar las propiedades vibracionales y ópticas de este^[31].

Las propiedades vibracionales del MoS₂ se estudian a partir de la dispersión de fonones del material, la cual es indispensable para la comprensión de propiedades macroscópicas tales como la capacidad calorífica, la conductividad térmica y la conductividad eléctrica. Las técnicas utilizadas para analizar estas propiedades son la Espectroscopia Raman y la Espectroscopia de Absorción Infrarroja. Con la espectroscopia Raman se puede observar el número de láminas presentes en el material, por ejemplo, la frecuencia activa en el plano E_{12g} disminuye cuando se incrementa el número de láminas, y para el caso de la frecuencia A_{1g} aumenta al aumentar el número de láminas^[32].

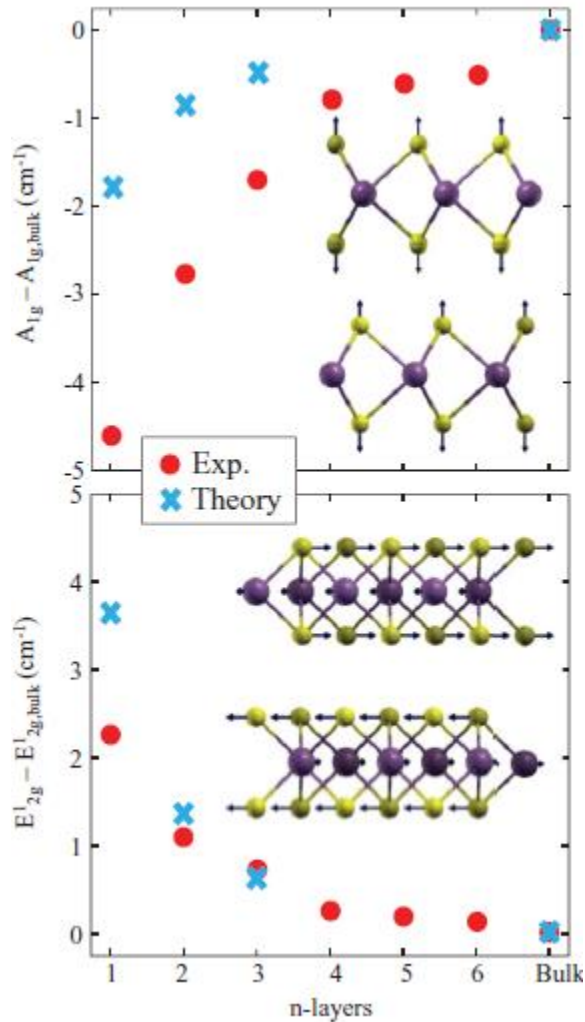


Figura 12. Frecuencias de fonones de los modos A_{1g} y E_{12g}^1 en función del número de láminas de MoS_2 . Se hace una comparación de datos teóricos y de datos experimentales [32].

En los semiconductores como el MoS_2 , los pares huecos-electrones interactúan a través de fuerzas coulombicas de atracción para formar excitones. Dentro del MoS_2 existen una serie de excitones fuertemente unidos; su energía de unión depende del número de láminas y la distancia entre estas. Estos excitones determinan la forma de los espectros de absorción óptica^[33].

Desde hace tiempo, el MoS_2 ha sido utilizado en grasas y aceites lubricantes, esto se debe a que presenta un coeficiente bajo de fricción, lo que provoca buenas características lubricantes (tribología) aunado a una estabilidad térmica elevada. Estas propiedades tribológicas se deben a su estructura ya que las interacciones de

van der Waals entre sus capas permiten un buen deslizamiento en las láminas, lo que provoca propiedades lubricantes [34].

2.3.3 Híbridos basados en MoS₂ y compuestos orgánicos.

Los materiales basados en disulfuro de molibdeno modificados con compuestos orgánicos se investigan desde hace varios años debido a las modificaciones de sus propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas.

Una de las investigaciones relacionadas a este tipo de híbridos fue elaborada por Djamil *et al.* Ellos sintetizaron un tipo de material a partir de la descomposición térmica dirigida de (Ph₄P)₂MoS₄ para generar nanocompuestos de MoS₂ que contenga carbono y fósforo. La descomposición produce un material que presenta un aumento entre las capas de las láminas de MoS₂ por la formación *in situ* de Ph₃PS unido a las láminas a través de enlaces Mo-S y moléculas (Ph₄P)₂S en el espacio interlaminar del MoS₂ (Figura 13). Estos materiales se utilizaron para la generación de hidrógeno con luz visible y demostraron un alto rendimiento catalítico[35].

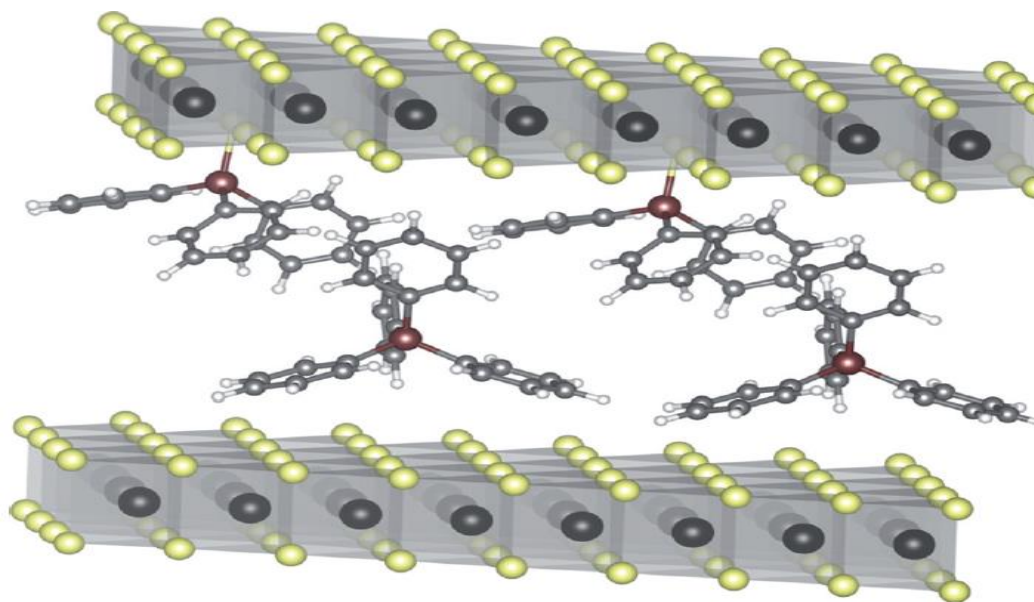


Figura 13. Modelo obtenido del cálculo del campo de fuerza del compuesto MoS_xC_yP_z. [35]

Otra aplicación de materiales híbridos fue estudiado por Jung Park *et al*, los cuales desarrollaron una monocapa de MoS₂ del tipo *n* por el método de depósito químico de vapor se hibridó con una película delgada de tetraceno, el cual es un semiconductor orgánico de tipo *p*. Se estudió la intensidad de fotoluminiscencia del MoS₂/tetraceno y se observó un efecto menor a la del tetraceno puro debido al efecto de transferencia de carga, el cual se confirmó por la disminución de la vida útil de los excitones. Se construyeron transistores de efecto de campo (FET) de heterounión de tipo lateral *n-p* (Figura 14) que mostraron rectificación sintonizable y características de efecto de campo anti-ambipolar con efecto de histéresis. Para mejorar el rendimiento del FET, se insertó una capa delgada de nitruro de boro hexagonal dieléctrico (*h*-BN), y se obtuvo la disminución en el efecto de histéresis y el voltaje umbral de los FET debido a la disminución en el número de trampas en la interfaz^[36].

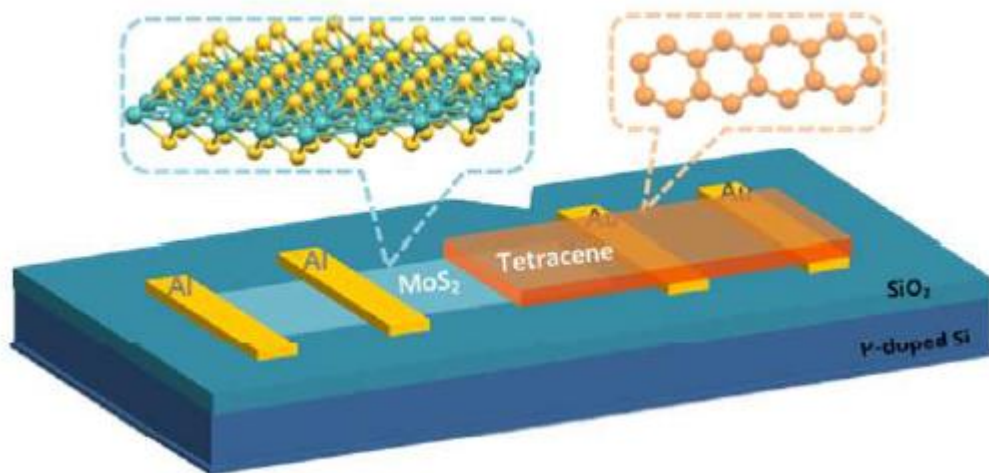


Figura 14. Ilustración del transistor FET de MoS₂/tetraceno ^[36].

Como se ha observado, el MoS₂ funcionalizado con distintos compuestos orgánicos presenta una amplia variedad de aplicaciones, por lo que se cree que al realizar un híbrido basado en este semiconductor y el azocompuesto 4,4'-azobencendicarboxilato de disodio, podría modificar sus propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas. En las siguientes secciones se hablará de los Azocompuestos y de algunas de sus propiedades.

2.4 Azocompuestos.

La historia de los colorantes se puede dividir en dos grandes períodos, el periodo "pre-anilina" y el período "post-anilina". El periodo "pre-anilina" se caracterizó por una gama limitada de colores, los cuales eran obtenidos a partir de animales y plantas para producir tintes. El periodo "post-anilina" inició en 1856 y se caracterizó por la síntesis de compuestos que tienen el grupo $R_1-N=N-R_2$, en donde los grupos R corresponden a anillos aromáticos y estos compuestos son coloridos debido a la aromaticidad de las moléculas y el enlace $N=N$, lo cuales se nombraron como azo compuestos. Los grupos aromáticos azo son altamente coloridos y se obtienen a través de una síntesis de acoplamiento (Figura 15) entre una sal de diazonio con otro areno (agente de acoplamiento), el color del compuesto formado dependerá del agente de acoplamiento^[37].

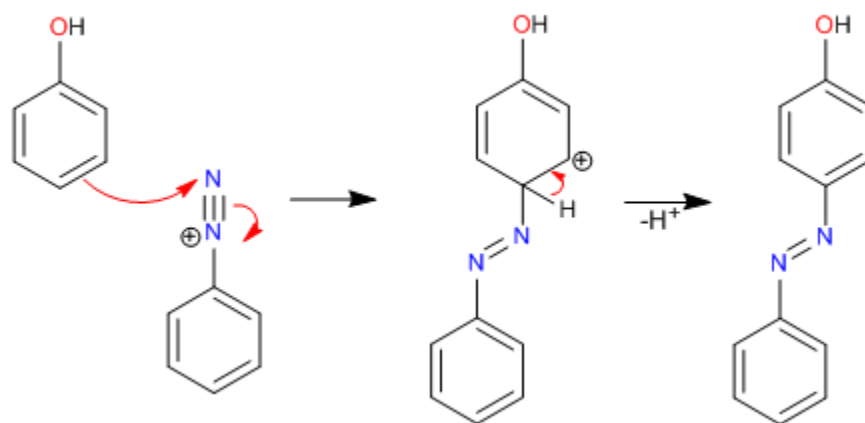


Figura 15. Ejemplo de reacción acoplamiento de formación de un azocompuesto aromático.

Los derivados de azobenceno han ganado popularidad en los últimos años debido a sus propiedades fotofísicas únicas y extensas aplicaciones en materiales fotosensibles^[38]. La fotoisomerización *trans*→*cis* de azobenceno produce cambios significativos en las propiedades, como color, índice de refracción, constante dieléctrica y momento dipolar lo que sugiere que el azobenceno y sus derivados muestran un gran potencial como materiales funcionales^[39].

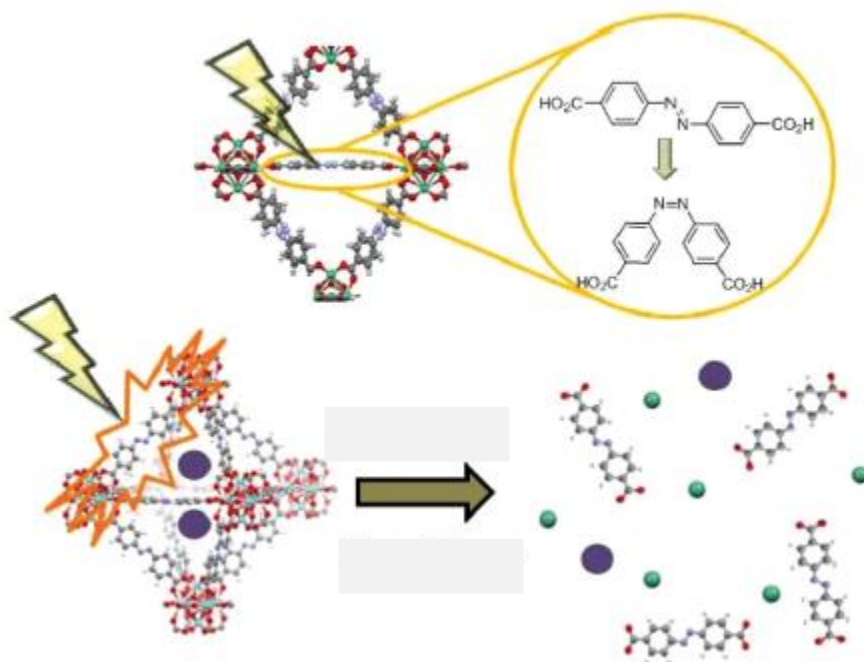


Figura 16. Esquemización de la fotodegradación de un azocompuesto presente en un MOF ^[39].

2.4.1 Azocompuesto: 4,4'-azobencendicarboxilato de disodio.

El 4,4'-azobencendicarboxilato de disodio es una molécula simétrica que ha presentado no solo un excelente comportamiento electrocrómico sino también buenas propiedades reversibles de fotoisomerización incluso bajo condiciones electrocrómicas. Los dispositivos electrocrómicos (ECD, por sus siglas en inglés) basados en este azocompuesto exhibieron tiempos de conmutación rápidos, contraste razonable, memorias ópticas satisfactorias y estabilidad redox. Los derivados de azobenceno redox-activos son candidatos prometedores para sistemas de visualización ECD a todo color, con respuesta a estímulos duales, materiales, papel electrónico, ventanas inteligentes y óptica dispositivos de memoria^[40].

Para analizar estos materiales, es necesario determinar su estructura y composición por diversos métodos para poder explotar sus propiedades. La siguiente sección trata de los principios de las técnicas de caracterización estructural de materiales más relevantes para este proyecto.

2.5 Principios de caracterización.

2.5.1 Difracción de Rayos X.

Los Rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque en ese momento se desconocía su naturaleza. Posteriormente se realizaron estudios de la interacción de la materia con este tipo de radiación. Los rayos X pueden ser generados cuando un átomo es bombardeado con electrones que posean alta velocidad, los cuales se obtienen con un dispositivo llamado tubo de rayos X. Los rayos X emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de la intensidad con la longitud de onda depende del voltaje del tubo^[41].

Los efectos de difracción se observan cuando la radiación electromagnética incide en estructuras periódicas con variaciones geométricas en la escala de longitud de la longitud de onda de la radiación. El alto grado de orden y periodicidad en un cristal puede visualizarse seleccionando conjuntos de planos dentro de la red cristalina. Todos los planos son paralelos entre sí, e intersecan los ejes de la celda unitaria^[42].

La distancia entre dos planos adyacentes viene dada por el espacio interplanar d_{hkl} , donde hkl son los índices de Miller, los cuales sirven para describir la simetría de cada celda. La relación entre el espacio d y los parámetros de red puede determinarse geoméricamente y depende del sistema cristalino, como se observa en la tabla 2 ^[43].

Sistema Cristalino	Parámetros	$\frac{1}{d_{hkl}^2}$
Cúbico	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$a=b, c$ $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrómico	a, b, c $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$a=b, c$ $\alpha=\beta= 90^\circ$ $\gamma= 120^\circ$	$\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Tabla 2. Sistemas cristalinos de alta simetría.^[40]

Cuando los rayos X interaccionan con la materia se producen rayos difractados. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados entran en fase y se suman para formar rayos difractados. La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X produce interferencias constructivas^[41].

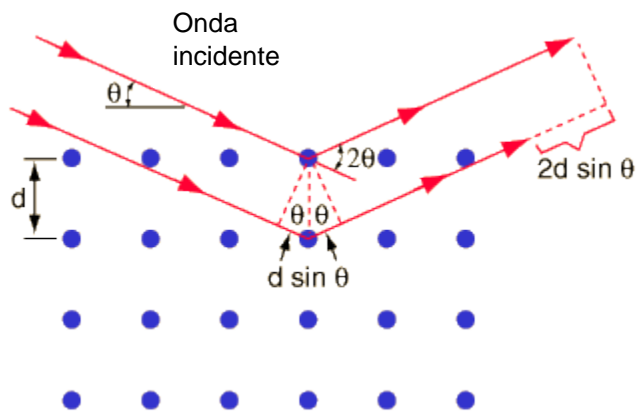


Figura 17. Visualización de la Ley de Bragg^[42].

La ecuación que describe matemáticamente la ley de Bragg es la siguiente,

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Donde:

θ : ángulo de incidencia

λ : Longitud de onda

d_{hkl} : Distancia interplanar

n : Orden de difracción (generalmente 1)

2.5.2 Espectroscopia Vibracional.

Cuando la luz interactúa con la materia, pueden ocurrir diversos procesos tales como; reflexión, transmisión, dispersión, absorción, fluorescencia o vibraciones. Estos procesos tienen lugar cuando la radiación produce cambios en los niveles energéticos del material.

De las técnicas de espectroscopias vibracionales, las que se utilizan en esta tesis son la Espectroscopia Raman y la Espectroscopia de absorción Infrarroja.

2.5.2.1 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica de dispersión de la luz. Esta técnica se basa en el efecto Raman, que consiste en la dispersión inelástica de la radiación incidente al interactuar con los enlaces presentes en las moléculas. Cuando un fotón incidente interactúa con el dipolo eléctrico de la molécula, el electrón excitado puede decaer a un nivel de energía diferente al de su posición inicial, esto se conoce como dispersión inelástica, y la diferencia en el nivel de energía entre los fotones incidentes y los fotones dispersos corresponde a la energía vibracional de la molécula.

Existen dos tipos de dispersión Raman; si el nivel de energía final del electrón es más energético que el estado original, el fotón dispersado inelásticamente se desplazará a frecuencias más bajas, esto se conoce como dispersión de Stokes. Sin embargo, si el estado vibracional final es menos energético, el fotón se

desplazará a frecuencias más altas, y se producirá una dispersión del tipo anti-Stokes(Figura 18) [44].

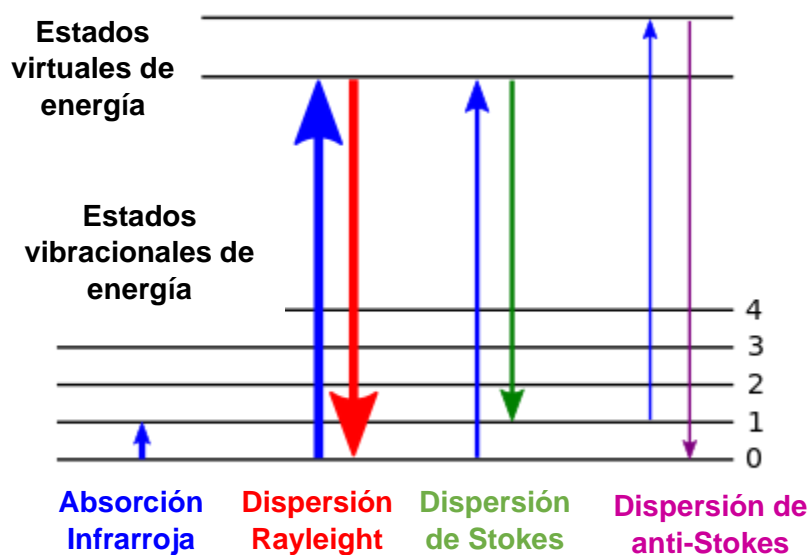


Figura 18. Tipos de dispersión.

2.5.2.2 Espectroscopia de absorción en el intervalo de Infrarrojo.

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción en el intervalo del infrarrojo, la cual recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. Cuando un haz de radiación infrarroja pasa a través de una muestra, este puede inducir la excitación vibratoria de los átomos unidos covalentemente. Estas vibraciones ocurren en una gran variedad de formas; estiramiento simétrico, estiramiento antisimétrico, tijera, balanceo, entre otras. Cada una de estas vibraciones nos da información características de los enlaces presentes en las moléculas. Existen 3 regiones que se estudian en la espectroscopia infrarroja, en las cuales se observan distintos tipos de grupos funcionales.

Región	Número de onda
<i>Infrarrojo cercano</i>	140000 a 4000 cm ⁻¹
<i>Infrarrojo medio</i>	4000 a 400 cm ⁻¹
<i>Infrarrojo lejano</i>	400 a 10 cm ⁻¹

Tabla 3. Regiones observables en espectroscopia infrarroja.

En la actualidad, los espectrómetros más utilizados en esta técnica son los de Transformada de Fourier. Estos equipos utilizan un interferómetro para guiar la luz infrarroja antes de su transmisión a través de la muestra. Un espejo móvil dentro del interferómetro que altera la distribución de la luz infrarroja, lo que permite la recopilación simultánea de información de múltiples frecuencias^[45].

2.5.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), es una técnica espectroscópica cuantitativa potente y sensible a la superficie, la cual se puede usar para caracterizar la composición elemental, el estado químico y el estado electrónico de los elementos en la superficie midiendo la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material cuando esta se irradia con un haz de rayos X^[46].

El principio básico de esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico. Cuando una superficie absorbe rayos X, los átomos expulsan a un electrón desde una capa de electrones con núcleo interno fuertemente unido o desde una capa de electrones de valencia más débilmente limitada. Este electrón expulsado cuenta con energía cinética *KE* (por sus siglas en inglés) la cual se describe siguiente ecuación:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_s$$

Donde *BE* es la energía de unión del fotoelectrón y Φ_s es la función trabajo del espectrómetro^[47].

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X es capaz de proporcionar análisis elemental ya que no hay dos átomos en la tabla periódica que exhiban el mismo conjunto de energías de electrones. Además, dado que un átomo dado se

caracteriza por diferentes niveles de energía, en función de su estado de oxidación, los espectros de XPS pueden en principio usarse para recopilar información electrónica del entorno^[48].

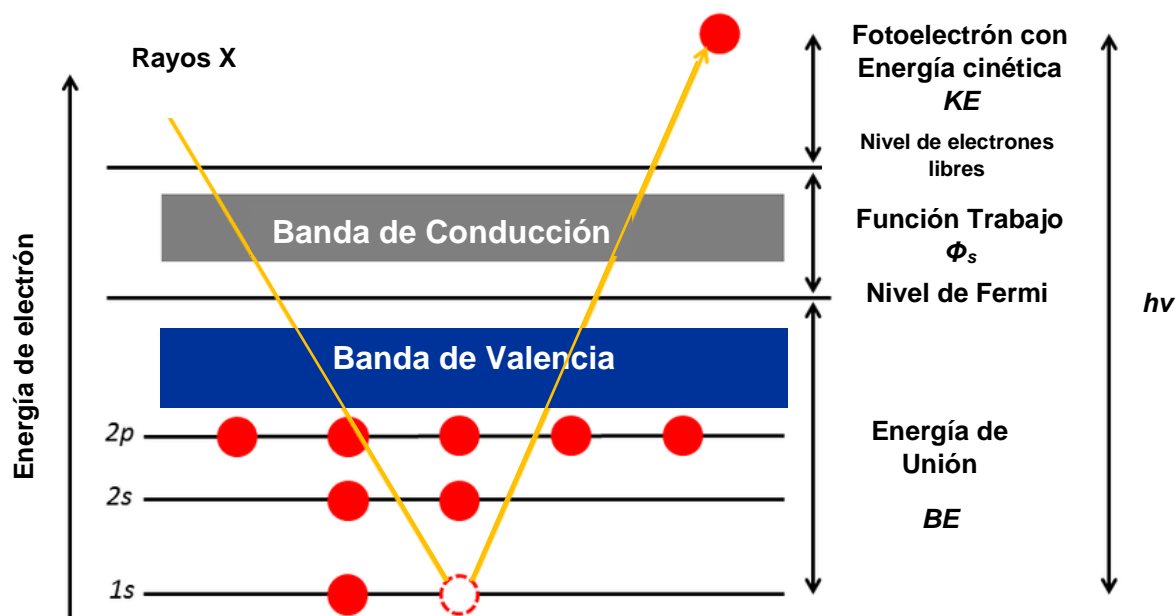


Figura 19. Principio ilustrado de XPS^[48].

2.5.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa.

El fenómeno óptico conocido como reflectancia difusa se usa comúnmente en las regiones UV-visible, infrarrojo cercano e infrarrojo medio, el cual sirve para obtener información espectroscópica molecular.

La espectroscopia de reflectancia estudia la luz reflejada en la superficie de un material. Esta técnica presenta 2 componentes, la reflectancia especular y la reflectancia difusa. Para explicar qué es la reflectancia difusa, se pone de ejemplo una pared blanca iluminada por la luz solar. La pared parece igualmente brillante, independientemente de si está parado directamente frente a ella o en cualquier otro ángulo. La superficie de la pared refleja la luz solar incidente en ángulos independientes del ángulo de incidencia. En otras palabras, la superficie de la pared dispersa la radiación entrante. La reflexión difusa ideal requiere que la distribución

angular de la radiación reflejada sea independiente del ángulo de incidencia. Por otro lado, si se toma de ejemplo un espejo iluminado por la luz solar, en la mayoría de los ángulos de observación, la luz solar no será visible para el observador. Sin embargo, en un ángulo muy específico, la luz solar reflejada proporcionará una imagen directa de la fuente. Esta radiación reflejada especularmente se caracteriza porque el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia. Por lo tanto, la energía total reflejada de un material es la suma de la reflexión especular y la reflexión difusa^[49].

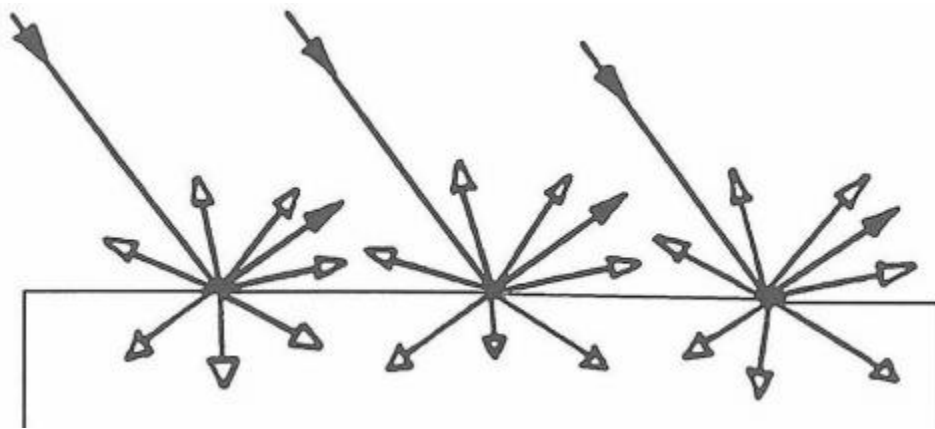


Figura 20. La reflexión especular, está denotada por las flechas sombreadas. La reflexión difusa, está denotada por flechas huecas.

La teoría más utilizada para describir y analizar los espectros de reflectancia difusa es la teoría de Kubelka-Munk.

2.5.4.1 Teoría de Kubelka-Munk.

La teoría de Kubelka-Munk desarrollada en 1931 describe características ópticas como la absorbancia, transmitancia y reflectancias de muestras sometidas a medios de dispersión de luz. Esta teoría se formuló a partir de la “Teoría de Transferencia Radiativa”, la explica el desarrollo de una ecuación diferencial conocida como la “Ecuación de Transferencia”. Para el caso de Kubelka-Munk, se hace una aproximación simplificada de la “Ecuación de Transferencia”, la cual permite el estudio de propiedades ópticas de materiales^[50].

Paul Kubelka y Frank Munk hicieron varias suposiciones para ajustar su modelo, consideraban un material acotado por un par de capas paralelas de espesor finito y

de extensión infinita, de manera de que los efectos de bordes fueran despreciables; además dijeron que el material debía ser homogéneo pero que contuviera inhomogeneidades de tamaño comparablemente menor al espesor de la película para asegurar el esparcimiento.

A partir de las suposiciones establecidas, se definen 2 flujos, uno entrante y uno saliente, los cuales penetran en el material de manera perpendicular a la superficie. La propagación de los flujos se describe con ecuaciones diferenciales y se relacionan con las constantes K y S que son los “coeficientes de absorción y esparcimiento de Kubelka-Munk”^[51]. Donde S está relacionado con el coeficiente de dispersión usual s por

$$S = 2(1 - \zeta) s$$

Donde ζ es la relación de energía dispersada por una partícula en el hemisferio directo a la energía dispersa total y tiene valores de $\frac{1}{2}$ para dispersión de Rayleigh y de 1 para difracción de Mie.

Para el caso del coeficiente K , se relaciona con el coeficiente de absorción usual k por

$$K = \varepsilon k$$

Donde ε es el parámetro de cruce promedio, el cual describe el promedio de paso de luz del espesor de la película, y presenta valores de $\varepsilon = 1$ para luz colimada y $\varepsilon = 2$ para propagación de luz semiisotrópica difusa. En las aplicaciones comunes del método de Kubelka-Munk se consideran los valores de $\zeta = \frac{1}{2}$ y $\varepsilon = 2$, por lo que $S = s$ y $K = 2k$ ^[52].

Tomando en cuenta las consideraciones de Kubelka-Munk y el desarrollo matemático, se obtiene la siguiente ecuación de Reflectancia.

$$R_{KM} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(1 + \frac{K}{S}\right)^2 - 1}$$

2.5.4.2 Gráfico de Tauc.

El método de Tauc se encarga del estudio del incremento de la absorción de cierta longitud onda ocasionado por la excitación óptica de los electrones que se encuentran en la banda de valencia y pasan a la banda de conducción^[53].

Para obtener el valor de la energía de Brecha es necesario determinar el límite de absorción energética, el cual está definido como la energía radiante mínima necesaria que debe tener un fotón para excitar un electrón de la banda valencia a la banda de conducción. Existen dos tipos de transiciones de electrones, las cuales dependen de la estructura electrónica del material. Uno de los tipos de transición es la directa, en la que se asume que el mínimo de la banda de conducción coincide directamente con el máximo de la banda de valencia, por otro lado, la transición indirecta se basa en la no coincidencia de las bandas, por lo que se necesita de la energía extra de un fotón para que la transición se lleve a cabo. En los semiconductores pueden ocurrir ambas transiciones, sin embargo, la presencia de una no limita la existencia de la otra.^[54]

Para los semiconductores, la dependencia energética del coeficiente de absorción en una región cercana al límite de absorción energético está dada por

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n$$

Donde:

α = Coeficiente de absorbancia

$h\nu$ = Energía del fotón

E_g = Valor de energía de Brecha

N = Tipo de transición

2.5.5 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).

Los nanomateriales son difíciles de analizar utilizando microscopías ópticas ya que su resolución no es la adecuada. La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) permite examinar características de muestras cuyas dimensiones son menores a 100 nm.

El microscopio electrónico de transmisión funciona haciendo pasar un haz de electrones a través de una muestra. Cuando los electrones se aceleran a altos niveles de energía y se enfocan en un material, pueden dispersarse o retrodispersarse de manera elástica o inelástica, además se pueden producir otros tipos de interacciones tales como los electrones Auger señales de rayos X entre otras (Figura 21). A partir de estas interacciones se forma una imagen, la cual se amplía y enfoca en una pantalla fluorescente y los datos son procesados en un dispositivo computacional^[55].

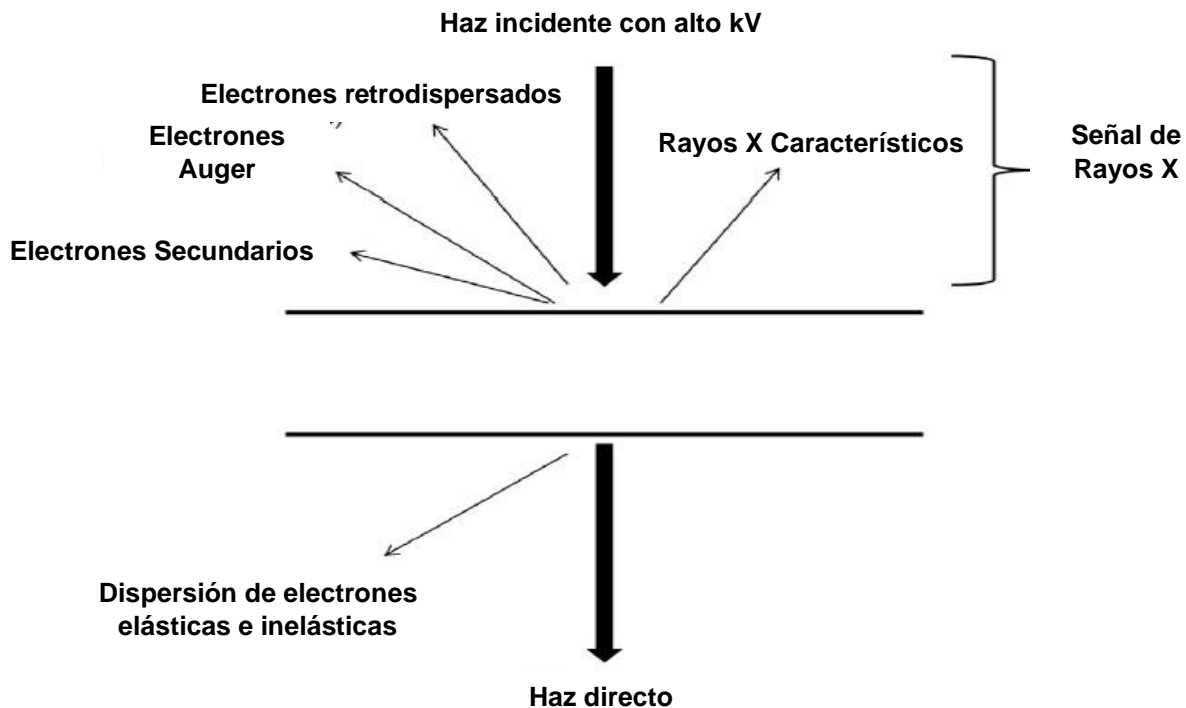


Figura 21. Señales producidas por un haz de electrones sobre una muestra ^[55].

La estructura cristalina y la información elemental de los especímenes también pueden investigarse con esta técnica. Al aplicar una fuente de emisión de campo a

la muestra con un espesor uniforme, las imágenes generan fases de diferentes ondas de electrones causadas por la interacción de la muestra. El complejo módulo de los haces de electrones transmitidos generó la formación de una imagen. Este método conduce a la traducción directa de imágenes de estructura cristalina más complejas. Además, la composición elemental de la muestra también se puede obtener midiendo los rayos X característicos con un espectroscopio de rayos X de dispersión de energía (EDX).

3 Hipótesis.

Se obtendrán una serie de materiales híbridos inorgánico-orgánico con una fórmula empírica $\text{MoS}_{2-x}(\text{L})_x$, los cuales se espera que estén formados por láminas de MoS_2 , en las cuales habrá defectos ocasionados por la falta de Azufre, en donde se espera que un oxígeno de cada grupo funcional carboxilato se una a un defecto de las capas de MoS_{2-x} , formando enlaces Mo-O y dando origen a compuestos laminares como el que se ilustra en la figura 22.

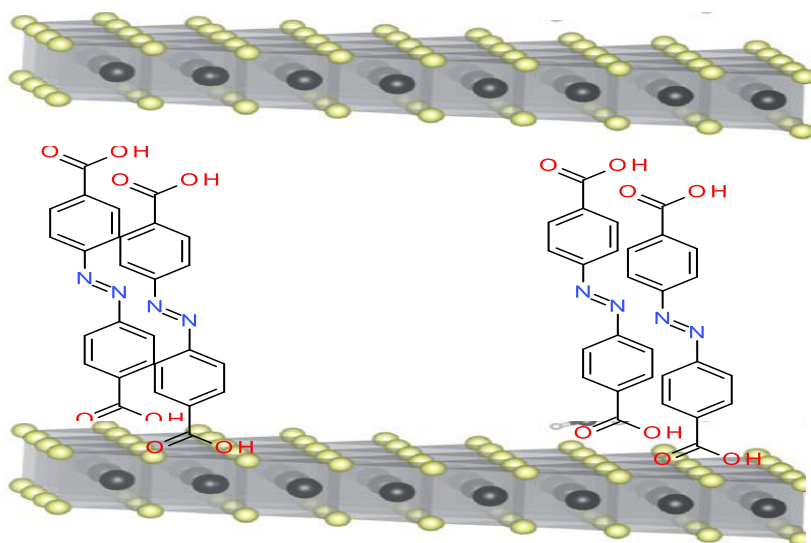


Figura 22. Hipótesis de la estructura que tendrán los materiales híbridos.

Esta propuesta responde a intentos precedentes en la que se buscaba formar interacciones débiles de ligandos orgánicos con las capas de MoS_2 mediante exfoliaciones, pero este método no permitió obtener un material definido^[56].

4 Objetivos.

4.1 Objetivo General.

- Sintetizar 5 materiales híbridos basados en MoS₂ y el azocompuesto 4,4'-azobencendicarboxílate de disodio utilizando el método de síntesis solvotermal.

4.2 Objetivos Particulares.

- Sintetizar el ligante 4,4'-azobencendicarboxílate de disodio, caracterizarlo utilizando la técnica de Espectroscopia Infrarroja y Resonancia Magnética Nuclear ¹H.
- Sintetizar la serie de materiales híbridos variando el contenido de tiourea y del ligante respecto al artículo de referencia.
- Caracterizar estructuralmente los materiales híbridos utilizando las técnicas de difracción de Rayos X de polvos, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de fotoemisión de Rayos X y Microscopia Electrónica de Transmisión.
- Determinar el valor de energía de Brecha de los materiales y comparar los valores con el valor del MoS₂ en bulto.

5 Diseño y metodología experimental.

La primera parte experimental constó en la síntesis del ligante orgánico a través de la reacción de reducción de nitrocompuestos utilizando glucosa en medio básico como reductor. Una vez caracterizado el ligante, se procedió a la síntesis de la serie de materiales híbridos $\text{MoS}_{2-x}(\text{L})_x$, la cual se realizó utilizando el método solvotermal. Una vez obtenidos los productos, se hizo una pastilla para cada híbrido.

Los distintos materiales se caracterizaron por Difracción de Rayos X de polvos, Espectroscopía UV-Visible e infrarrojo con una configuración de reflectancia difusa, Espectroscopía Raman, Espectroscopía Infrarroja, Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión.

5.1 Reactivos y Equipos.

5.1.1 Reactivos.

Nombre	Fórmula química	Marca	Pureza	CAS	LOTE
Ácido 4-Nitrobenzónico	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	Sigma Aldrich	98%	62-23-7	BCBS4960V
Glucosa	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Farmacias Paris	-	50-99-7	20150819
Hidróxido de sodio	NaOH	Química Rique	QP	1310-73-2	121540-CQM
Alcohol Etilico Absoluto	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	J.T. Baker	99.92%	64-17-5	V32C55
Molibdato de sodio	Na_2MoO_4	Sigma Aldrich	98.0%	7631-95-0	MKBQ7301V
Tiourea	NH_2CSNH_2	Sigma Aldrich	99.0%	62-56-6	SZBD1830V
Ácido Oleico	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Sigma Aldrich	90%	112-80-1	MKBK4193V
Ácido Clorhídrico	HCl	J.T. Baker	36.5-38%	7647-01-0	P42C01
Disulfuro de Molibdeno	MoS_2	Sigma Aldrich	99.0%	1317-33-5	MKCD2686

Tabla 4. Lista de reactivos utilizados en el proyecto.

5.1.2 Equipos.

- Difractómetro de Rayos X, D2 phaser Bruker, localizado en el Edificio B, Estudios de Posgrado, Laboratorio 203, Facultad de Química, UNAM.
- Espectrofotómetro de absorción infrarroja con transformada de Fourier, Spectrum Two Perkin Elmer, con un intervalo de trabajo de 4000 a 400 cm⁻¹, localizado en el laboratorio C1, Edificio C, Facultad de Química, UNAM.
- Centrifugadora, D2120 plus, localizada en el laboratorio 229, Edificio F, Facultad de Química, UNAM
- Prensa hidráulica para Laboratorio, CAVER LABORATORY PRESS, Modelo MINT "C", localizado en el laboratorio 213, Edificio F, Facultad de Química, UNAM.
- Espectrómetro de Reflectancia Difusa, Varian Cary con esfera de integración, localizado en el laboratorio 212, Edificio F, Facultad de Química, UNAM.
- Espectrómetro Raman, ENWAVE Optronics, Modelo EZRAMAN-N, con longitud de onda de 532 nm, localizado en el Edificio B, Estudios de Posgrado, Laboratorio 203, Facultad de Química, UNAM.
- Horno Eléctrico, HERATHERM, Thermo Scientifics, localizado en el laboratorio C1, Edificio C, Facultad de Química, UNAM.

Algunas caracterizaciones se llevaron a cabo a través de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación e Industria, de la Facultad de Química (USAII), con los equipos siguientes:

- Equipo de Resonancia Magnética Nuclear: Espectrómetro de RMN de 9.4 T Marca Varian Modelo VNMRS. Sonda Broad Band Switchable de dos canales de radiofrecuencia (1H/19F) (31P/15N). Sonda de Detección Indirecta de dos canales de radiofrecuencia (1H) (31P/15N). Sonda Broad Band para RMN de sólidos (4mm) de dos canales de radiofrecuencia (1H/19F) (31P/15N). Espectrómetro de RMN de 9.4 T Marca Varian Modelo MR. Sonda de Detección Indirecta de dos canales de radiofrecuencia (1H) (31P/15N).

- Difractómetro de Rayos X, Modelo D8 Advance Davinvi. Configuración: Theta-Theta Marca Bruker Axs, tubos de rayos X cerámicos de Cu y de Mo, filtro de Ni para radiación de Cu y filtro de Zr para radiación de Mo, detector Lynxeye, 2 torres para 15 portamuestras cada una con autocambiador, goniómetro vertical, theta/theta. Máximo intervalo angular de medición utilizable en 2 θ : 1° - 168°. Tamaño mínimo de paso y avance mínimo de paso: 0,0001°.

La Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X fue realizada con el apoyo del CICATA, el cual cuenta con el siguiente equipo:

- Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, con energía dispersiva S2 Ranger de Bruker.

Las Micrográficas se realizaron con el apoyo del Instituto de Investigaciones en Materiales IIM, los cuales cuentan con el siguiente equipo:

- Microscopio Electrónico de Transmisión, Marca JEOL, Modelo JEM-2010. Resolución: 0.23nm-0.14nm. Voltaje de aceleración: 80-200kV. Amplificación: 3000-1500k. Cañón: Termoiónico LaB6.

5.2 Síntesis.

5.2.1 Síntesis del ligante: 4,4'-azobencendicarboxílate de sodio.

En un matraz bola de 2 bocas, se colocaron 2.6327 g (15.75 mmol) de ácido 4-nitrobenzoico y 5.5807 g (139.52 mmol) NaOH los cuales se disolvieron en 30 mL de agua desionizada. Separadamente, se preparó una disolución de glucosa que contenía 13.1171 g (72.81 mmol) en 20 mL de agua y se agregó gota a gota a la disolución previamente preparada, manteniendo una temperatura de 70 °C. Se burbujeó una corriente de aire en la mezcla durante un periodo de 24 horas. Una vez concluido el tiempo de reacción, se obtuvo un sólido color anaranjado, el cual se filtró y se lavó varias veces utilizando alcohol etílico absoluto caliente, para así eliminar cualquier residuo de ácido glucónico^[40].

5.2.2 Síntesis de la serie de Híbridos $\text{MoS}_{2-x}(\text{L})_x$.

La síntesis de la serie de híbridos se llevó a cabo utilizando el método Solvotermal, para ello se realizaron disoluciones que contenían: Na_2MoO_4 , tiourea, oleato de sodio, ácido oleico, el ligante, disueltos en una mezcla 1:1 agua-etanol; la cantidad de tiourea y del ligante se varió para cada híbrido como se muestra en la tabla 5.

Híbrido	Na_2MoO_4	Tiourea	Oleato de Sodio	Ácido Oleico	Ligante
$\text{MoS}_{1.8}(\text{L})_{0.2}$	2.43 mmol	5.32 mmol	2.63 mmol	1.91 mmol	0.59 mmol
$\text{MoS}_{1.7}(\text{L})_{0.3}$	2.43 mmol	5.02 mmol	2.63 mmol	1.91 mmol	0.89 mmol
$\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$	2.43 mmol	4.73 mmol	2.63 mmol	1.91 mmol	1.18 mmol
$\text{MoS}_{1.5}(\text{L})_{0.5}$	2.43 mmol	4.43 mmol	2.63 mmol	1.91 mmol	1.48 mmol
$\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$	2.43 mmol	4.14 mmol	2.63 mmol	1.91 mmol	1.77 mmol

Tabla 5 Cantidades empleadas para la síntesis Solvotermal de los Híbridos.

Las disoluciones se colocaron en reactores tipo autoclave (Figura 23), y se colocó en un horno a 180 °C durante 24 horas^[57].

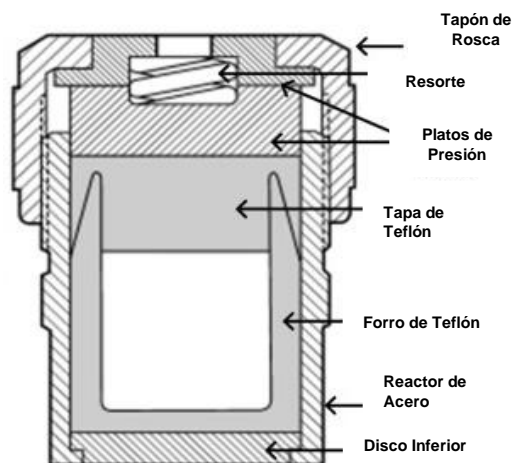


Figura 23. Reactor para síntesis Solvotermal

Una vez concluido el tiempo de reacción, se centrifugó la dispersión obtenida a 11000 rpm por 20 minutos, posteriormente se eliminó el sobrenadante y se lavó el sólido 5 veces utilizando alcohol etílico absoluto y 5 veces utilizando agua desionizada, cada lavada se centrifugó a 11000 rpm por 10 minutos. Se dejó secar el sólido y se comenzó con las caracterizaciones. El aspecto de los productos fue un polvo cuyos tonos varió de negro a ocre en función de la cantidad de compuesto ligante utilizado.

5.3 Empastillado.

Para en el caso de algunas muestras, se prepararon pastillas utilizando una prensa hidráulica, en la cual se colocaron las muestras en los discos de presión como se ejemplifica en la figura 24 y se aplicó una presión de 3 toneladas métricas, obteniendo así pequeñas pastillas color negro.

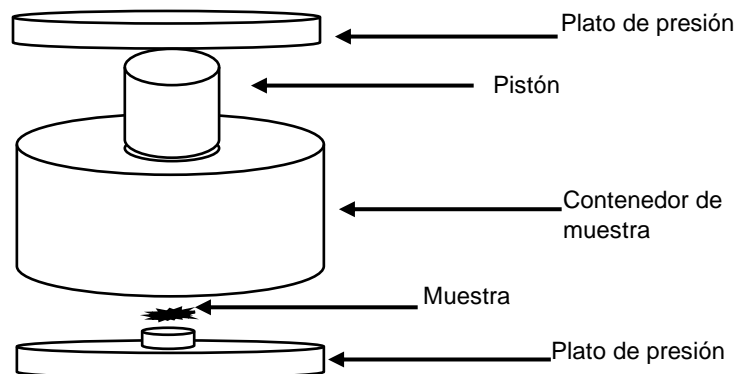


Figura 24. Partes del equipo de empastillado.

5.4 Caracterización de los Materiales Híbridos.

5.4.1 Difracción de Rayos X.

Para determinar la cristalinidad de los materiales, se realizó Difracción de Rayos X de polvos utilizando el equipo de la USAII, el cual utiliza una lámpara de Cobre con una $K\alpha=1.5406\text{\AA}$. Las condiciones de barrido a las que se sometieron los materiales fueron de 2θ de 2° a 60° y la duración del análisis fue de 0.1° por minuto.

Las pastillas se sometieron al mismo análisis, pero utilizando el Difractómetro de la Facultad. Las condiciones fueron de 2θ de 2° a 60° y la duración del análisis fue de 0.1° por minuto.

Los difractogramas obtenidos fueron analizados con el programa Match3.

5.4.2 Espectroscopia de absorción en el intervalo del infrarrojo.

Para comprobar que el ligante se sintetizó se realizó una medición de su espectro de infrarrojo, con el objetivo de observar los modos de vibración de los grupos funcionales presentes en la molécula. Se realizó primero el barrido del blanco y posteriormente el barrido de la muestra.

5.4.3 Espectroscopia Raman.

Se realizó espectroscopia Raman para conocer que átomos se encuentran enlazados entre sí en los materiales sintetizados.

Para ello se utilizó un equipo para medición de Raman, el cual tiene un laser de longitud de onda de 532 nm. Se ajustó la cámara del microscopio en 3 distintas regiones para obtener 3 espectros Raman y poder comparar cada región. Se ajustaron los parámetros de tiempo, el número de barridos y la suavidad del fondo.

Los parámetros se modificaron 3 veces y se conservó el espectro que presentara menos ruido en el gráfico.

5.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Con el fin de obtener información estructural de los híbridos, se realizó esta caracterización. Para llevar a cabo el análisis se prepararon dispersiones de los materiales en alcohol etílico absoluto y se colocaron 2 μL de las dispersiones en un portamuestras *Lacey Carbon 400 Mesh Cu (25)*.

Cada una de las muestras se analizó con un Microscopio electrónico de Transmisión y las imágenes obtenidas se analizaron utilizando el software Gatan®.

5.4.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa.

Este método de caracterización se utiliza para determinar la Energía de Brecha prohibida (band gap) utilizando el método del gráfico de Tauc. Las condiciones de análisis de fueron realizar un barrido de 1700 nm a 200 nm y la duración del análisis fue de 60 nm/min.

Para cada análisis, se colocó cada material en un portamuestras, el cual fue sostenido por un cubreobjetos y se colocó en una caja negra con un haz de incidencia a 45°.

Para cada muestra se midió el ancho de la capa del material para así obtener el valor de α .

$$\alpha = \frac{Abs}{L \log(e)}$$

Donde:

Abs = Absorbancia

L = ancho de la muestra

$\log(e)$ = Constante obtenida de la "Ley de Lambert-Beer".

Se utilizó la ecuación de Tauc para determinar el valor de la energía de brecha prohibida.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$$

Donde:

α = Coeficiente de Absorbancia.

$h\nu$ = Energía del fotón.

A = Una constante.

n = Tipo de Transición (1/2).

E_g = Energía de Brecha Prohibida.

Los valores de energía del fotón y de $(\alpha h\nu)^n$ se calcularon utilizando el software Origin®. Una vez obtenidos los valores para cada material, se graficó $(\alpha h\nu)^n$ contra los valores de la Energía del fotón conocido como gráfico de Tauc. Se realizó una regresión lineal para obtener los valores de la energía de brecha, en la zona donde se cumple la condición de Kubelka-Munk^[58] (Figura 25) .

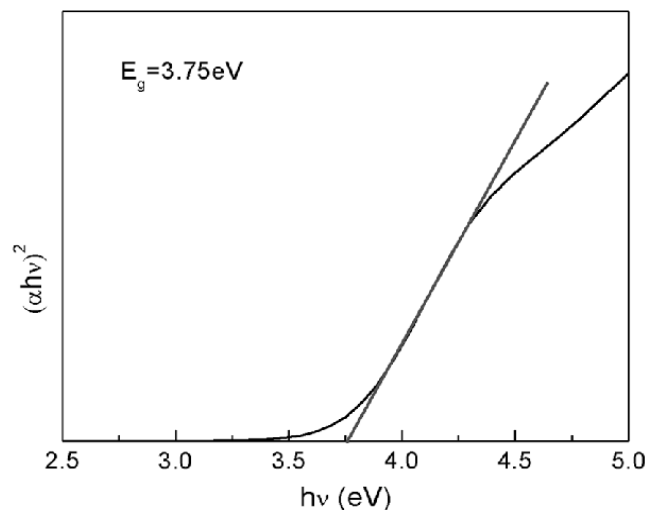


Figura 25. Ejemplo de gráfico de Tauc.^[58]

6 Resultados y Análisis.

6.1 4,4'-azobencendicarboxilato de sodio.

La reacción para la obtención del ligante es la reducción de nitrocompuestos utilizando azúcares reductores como se ilustra en la figura 26.

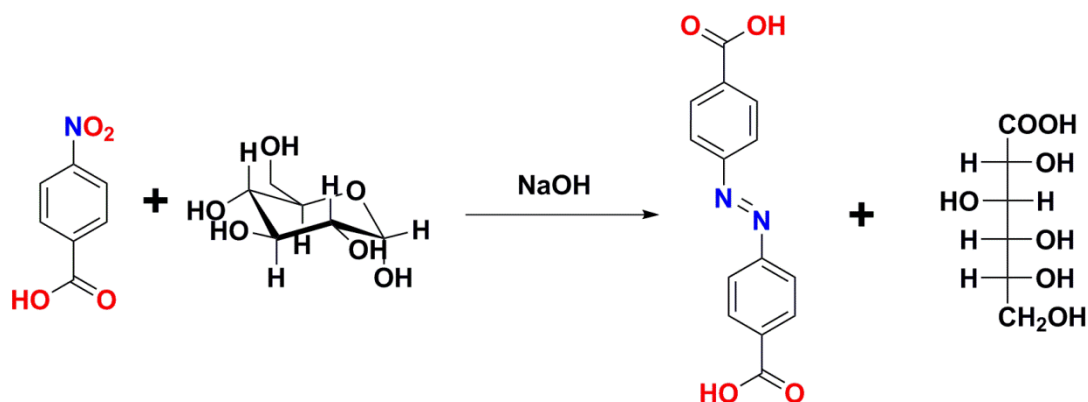


Figura 26. Reacción de formación del ligante.

Como productos se obtienen el ligante de interés y ácido glucónico, el cual fue eliminado con los lavados realizados con etanol caliente.

6.1.1 Resonancia Magnética Nuclear.

En la figura 27 se muestra el espectro de resonancia de ¹H, donde se observan 2 dobletes en 7.70 y 7.85 ppm. El doblete situado en 7.70 ppm (H₂) corresponde a los hidrógenos en posición *orto*- al grupo *azo*, y el doblete con desplazamiento de 7.85 ppm (H₁) se asignó a los hidrógenos *orto*- al grupo ácido carboxílico.

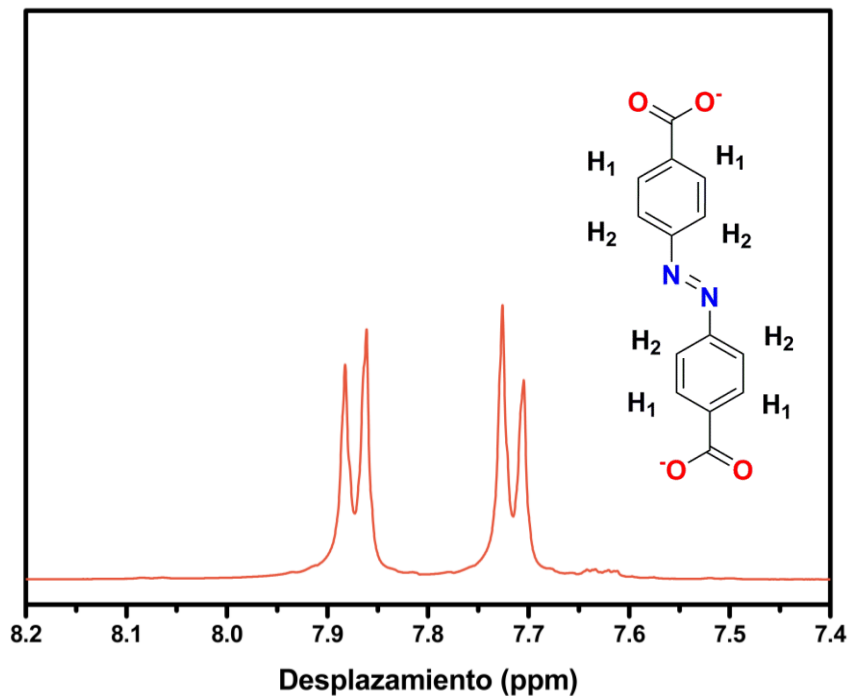


Figura 27. Espectro de RMN ¹H del 4,4'-azobencendicarboxilato de disodio.

6.1.2 Espectroscopia Infrarroja.

El espectro de infrarrojo que se muestra en la figura 28, se observan las señales características de los grupos funcionales presentes en el ligante. A 1671 cm^{-1} se encuentra la banda característica del estiramiento del grupo carbonilo C=O. En 1438 cm^{-1} se aprecia una banda de intensidad media correspondiente al estiramiento C-O del grupo ácido carboxilo C-O. Las señales asignadas al grupo azo son: aquella que se encuentra en 1602 cm^{-1} se atribuyeron al estiramiento N=N; y otra a 1279 cm^{-1} que corresponde al estiramiento Φ -N. Las bandas que aparecen debajo de 1000 cm^{-1} corresponden a torsiones y estiramientos C-N y C-O.

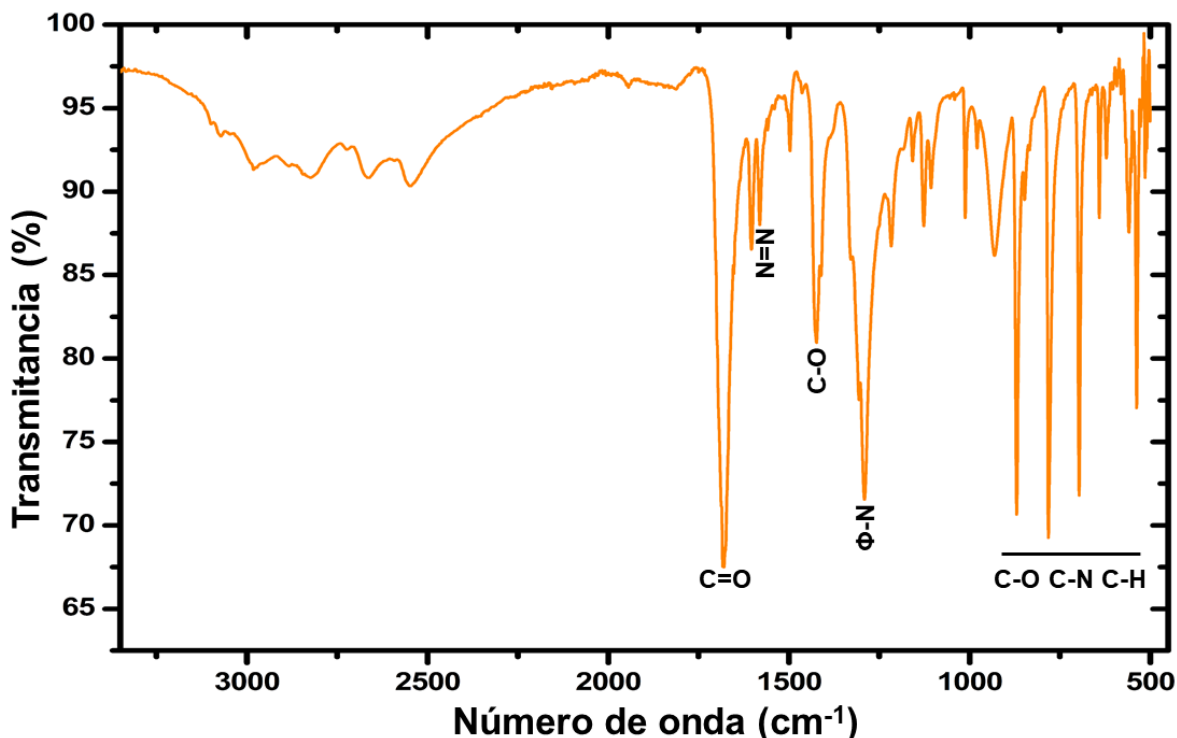


Figura 28. Espectro de Infrarrojo de ligante 4,4'-azobencendicarboxilato de disodio.

6.2 Materiales Híbridos $\text{MoS}_{2-x}(\text{L})_x$.

Los materiales híbridos sintetizados fueron caracterizados a partir de técnicas clásicas para análisis de materiales, las cuales fueron Difracción de Rayos X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, Microscopia Electrónica de Transmisión y Espectroscopia de Reflectancia Difusa. Cada una de éstas técnicas brindó información importante para la determinación estructural de los materiales obtenidos.

6.2.1 Difracción de Rayos X.

6.2.1.1 Materiales no apastillados.

Como primera técnica de caracterización se procedió a realizar difracción de Rayos X de los materiales híbridos, para conocer si se obtuvieron materiales cristalinos o amorfos. Los difractogramas obtenidos (Figura 30) fueron comparados con el difractograma de una muestra de MoS_2 comercial (Aldrich) para analizar si hay similitudes entre los planos del MoS_2 y los híbridos sintetizados. De acuerdo con la

hipótesis, si la simetría se conserva y el ligante se intercala entre las láminas de MoS_2 , se espera que la reflexión correspondiente al plano reportado para el plano (002) debe desplazarse a valores de 2θ menores, debido al aumento de la distancia interplanar.

Como se puede observar en los difractogramas de la figura 30, la señal esperada no se observa para ninguno de los materiales, teniendo en la mayoría de los casos el ensanchamiento de algunos picos de difracción, lo que podría sugerir una estructura turbostrática^[35], un acomodo común para los materiales bidimensionales cuyo ejemplo es el carbón amorfo con dominios de grafito (Figura 29).

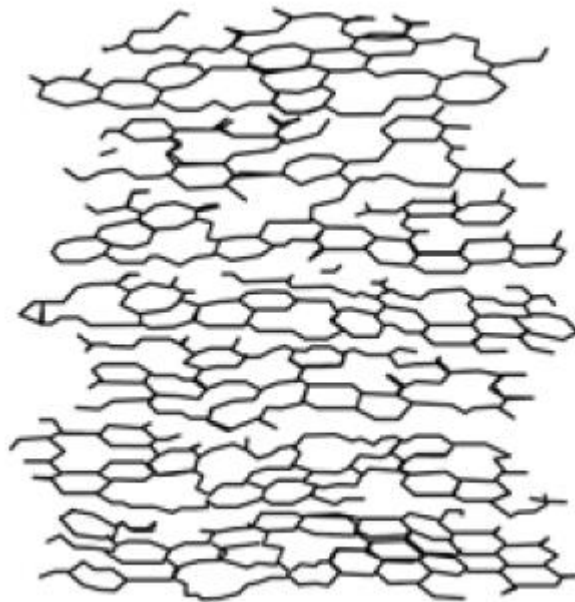


Figura 29. Estructura turbostrática.

Para determinar si esto se debe a un depósito rápido de los bloques bidimensionales de la muestra, se decidió preparar una pastilla para tratar de alinear estos bloques y observar la aparición o afinamiento de una señal correspondiente al plano (002) de los materiales.

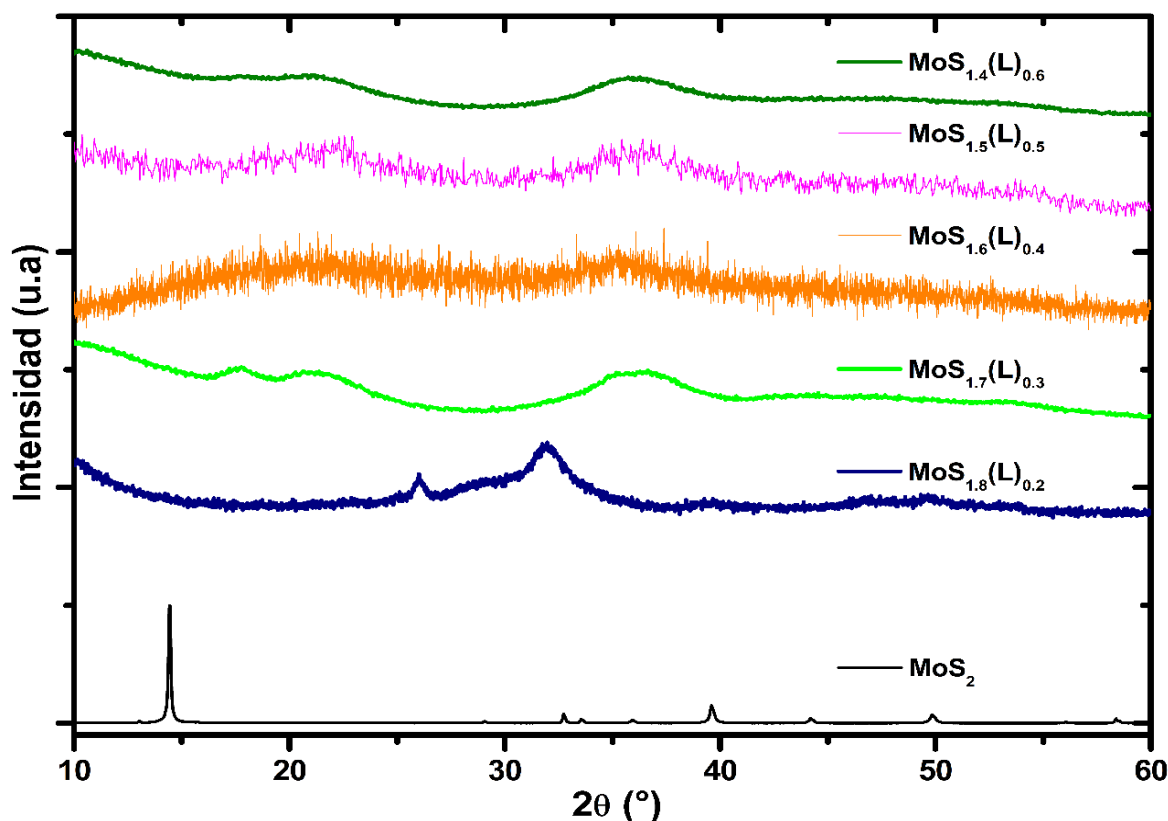


Figura 30. Comparación de los difractogramas de Rayos X de los híbridos sintetizados y del MoS₂ (Aldrich)

6.2.1.2 Materiales apastillados.

Una vez apastilladas las muestras, se realizó difracción de rayos X de los materiales y así observar los planos de difracción correspondientes y compararlos con el MoS₂ en bulto.

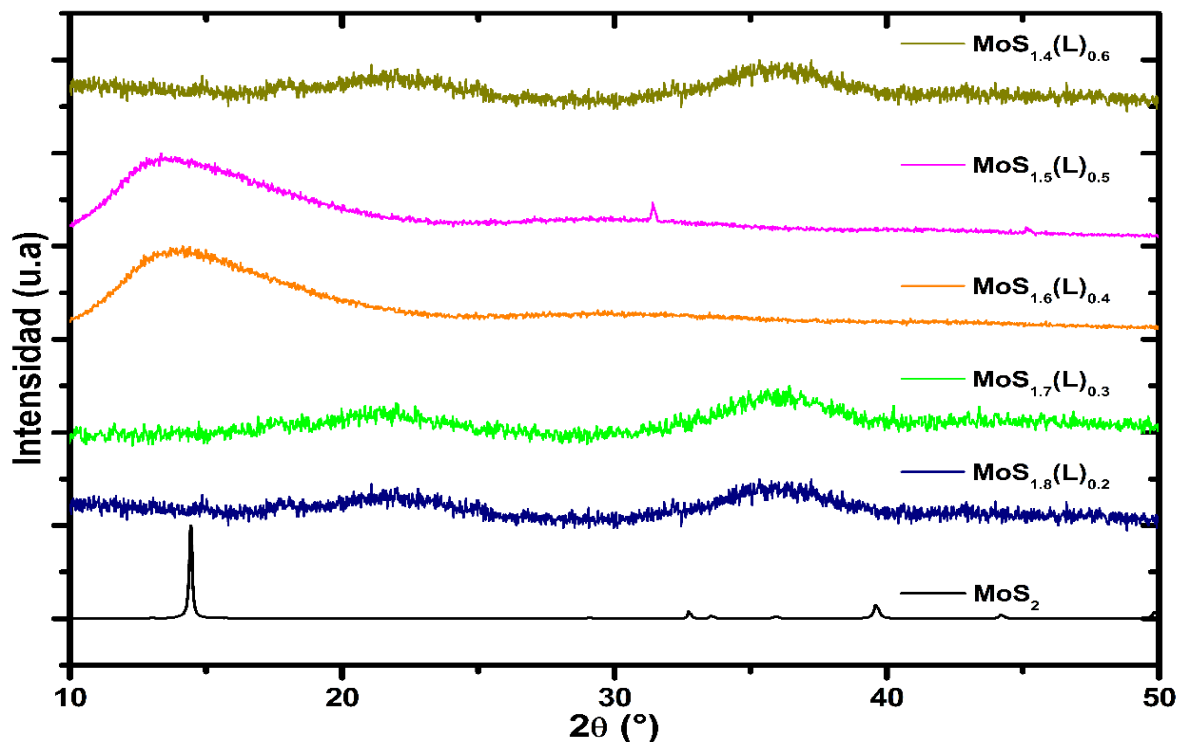


Figura 31. Difractograma de Rayos X de los compuestos apastillados.

En los difractogramas de los híbridos (Figura 31), se observa que en el caso de los híbridos $\text{MoS}_{1.5}(\text{L})_{0.5}$ y $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$ hay un desplazamiento del pico que podría corresponder al (002), lo que nos dice que para el caso de estos híbridos sí se logró dar orden preferencial de apilamiento poniendo presión en los materiales; para el caso de los otros materiales, los compuestos permanecieron amorfos.

6.2.2 Espectroscopia Raman.

Para la espectroscopia Raman, se realizaron los espectros del MoS_2 en bulto, el ligante y cada uno de los híbridos, para obtener comparaciones de cada uno de los materiales nuevos contra los componentes de estos.

En la figura 32, se observan distintas señales para cada material. En el espectro del MoS_2 , se observan señales en 377 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional E_{2g}^2 , en 403 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional A_{1g} y en 420 cm^{-1} correspondientes al A_{2u} [59]. Para lo híbridos, aparecen varias señales a distintas intensidades para cada híbrido, se observa una señal en 995 cm^{-1} que corresponde al modo

vibracional B_{1g} del enlace $O=Mo$, otra señal en 819 cm^{-1} del B_{1g} del enlace $O-Mo$, 656 cm^{-1} del B_{3g} del enlace $O-Mo$, a 366 cm^{-1} pertenece a A_g del enlace $O-Mo$, a 333 cm^{-1} pertenece al modo B_{1g} del enlace $O-Mo$ y por ultimo a 283 cm^{-1} del enlace $O=Mo$ ^[60]. A números de onda mayores se observa una señal en 1397 cm^{-1} correspondientes al enlace $N=N$ enlazado a un anillo aromático^[61], y otra señal a 1600 cm^{-1} correspondientes al enlace $C=O$ ^[62].

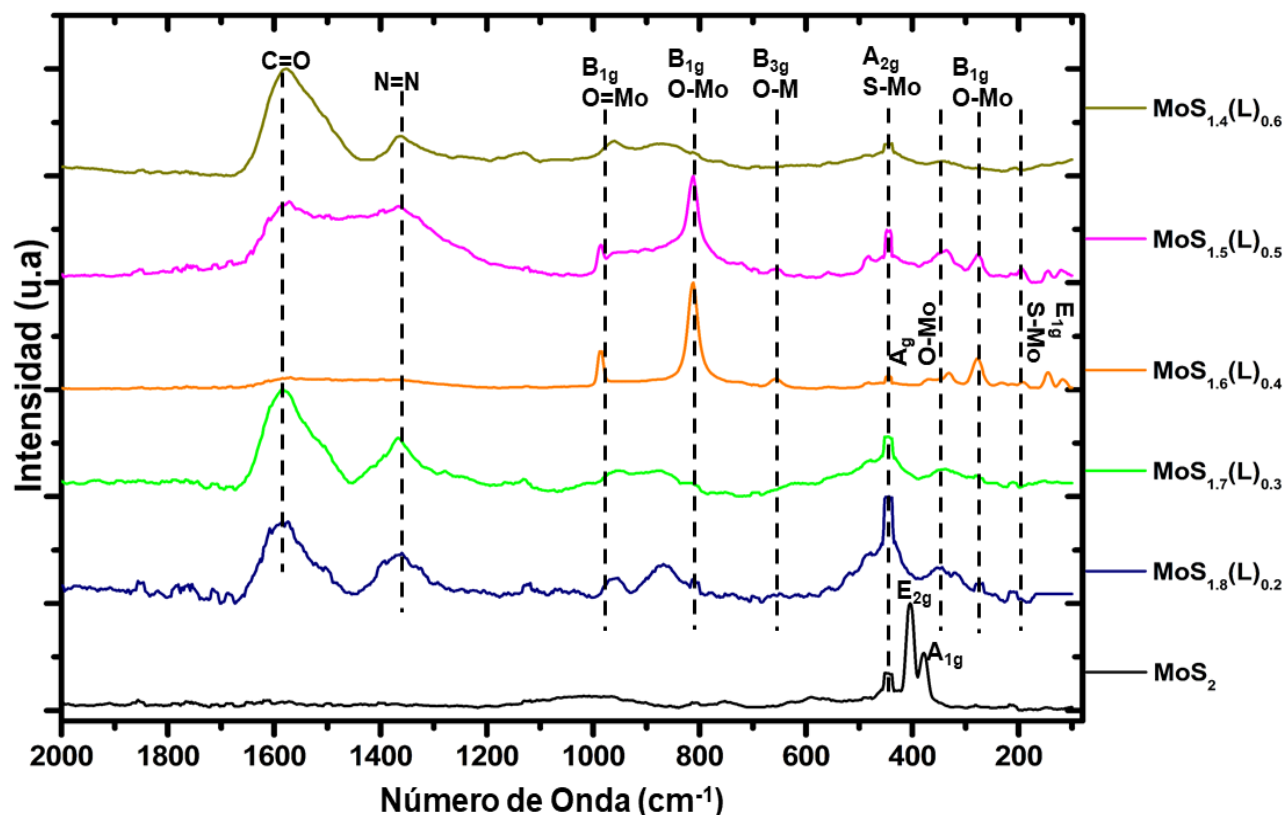


Figura 32. Espectros de Raman de los híbridos comparados con el MoS_2 (Aldrich).

Los resultados de los espectros de Raman indican que se tienen enlaces $Mo-O$, que pueden deberse a que enlazó el oxígeno del carboxilo del ligante con la matriz de MoS_2 . O en su defecto, que se haya presentado la oxidación del MoS_2 a MoO_3 . Además, aun se aprecian señales correspondientes a los enlaces presentes al ligante, lo que indica la incorporación de éste dentro de la matriz.

6.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.

El espectro de XPS muestra las especies presentes en los materiales híbridos analizados; en este caso solo se hizo el análisis de 2 muestras, el $MoS_{1.6}(L)_{0.4}$

MoS_{1.5}(L)_{0.5}. Para ambos espectros se determinó la energía de unión para O 1s, N 1s, C 1s y Mo 3d_{3/2}-Mo 3d_{5/2} las cuales tienen valores de; 165 eV-164 eV, 531 eV, 398.1 eV, 284.5 eV y 231 eV-228 eV respectivamente^[63].

Los espectros se analizaron por regiones, y dentro de esas regiones se encontraron distintas especies pertenecientes a cada tipo de átomo presente en el híbrido. Se utilizó el software Casa XPS para poder hacer el ajuste de las curvas y obtener el residual más bajo en cada uno de los análisis de las regiones. Se seleccionaron las especies de acuerdo con el tipo de sustancias utilizadas al momento de la síntesis de los materiales y los enlaces observados en los espectros de Raman.

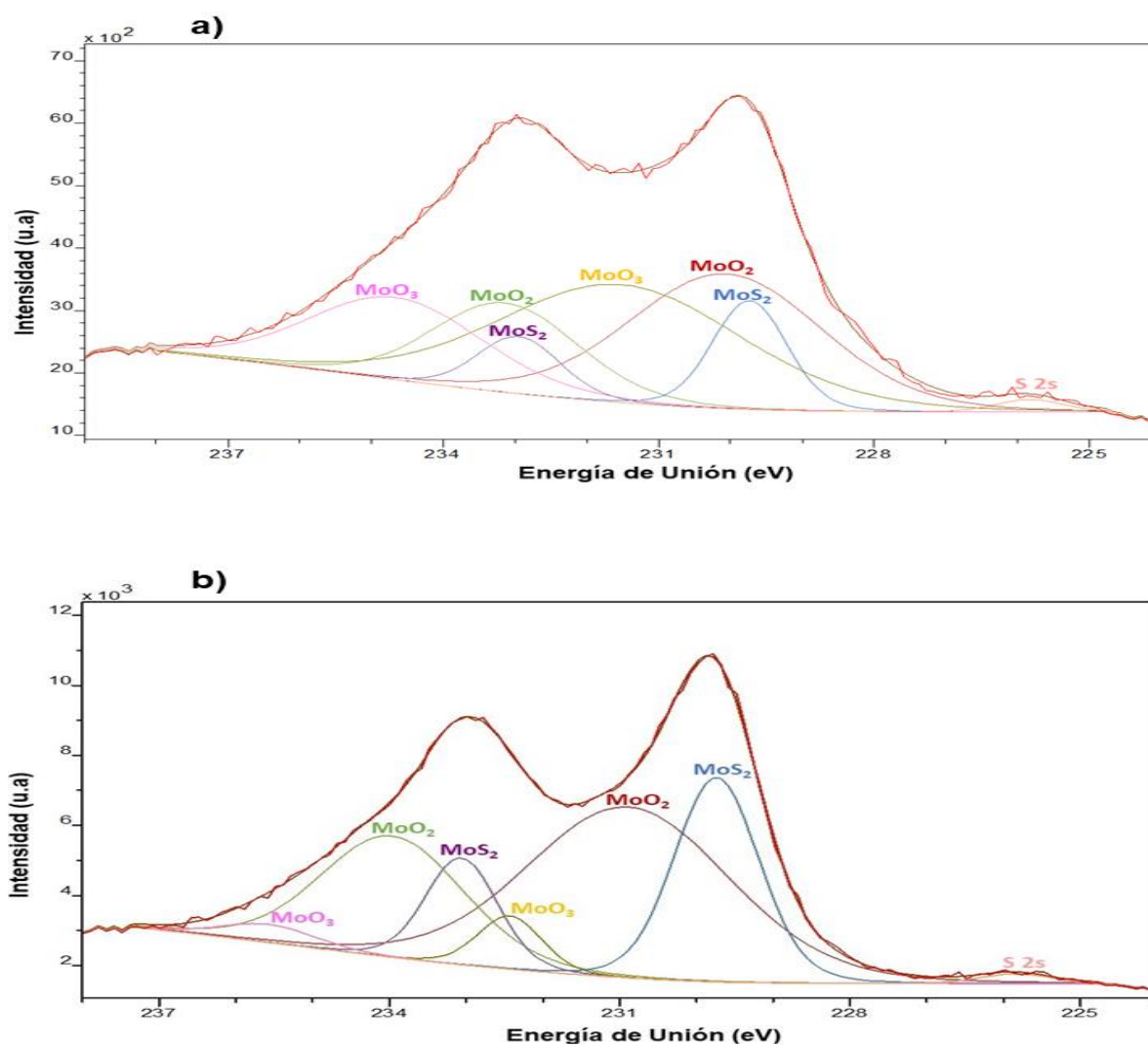


Figura 33. Espectros de XPS por región de Mo 3d a) MoS_{1.6}(L)_{0.4} b) MoS_{1.5}(L)_{0.5}.

En la figura 33 se puede observar los espectros por región de Mo 3d para ambos híbridos. De esto se puede decir que en nuestros materiales tenemos especies de Mo^{4+} y de Mo^{6+} , siendo el Mo^{6+} el menos abundante y en el caso del Mo^{4+} , lo tenemos enlazado a azufre y enlazado a oxígeno. También en el espectro se puede observar la región del S 2s, lo cual nos dice que, aunque tenemos especies de Mo-O, se conserva el espectro típico de MoS_2 .

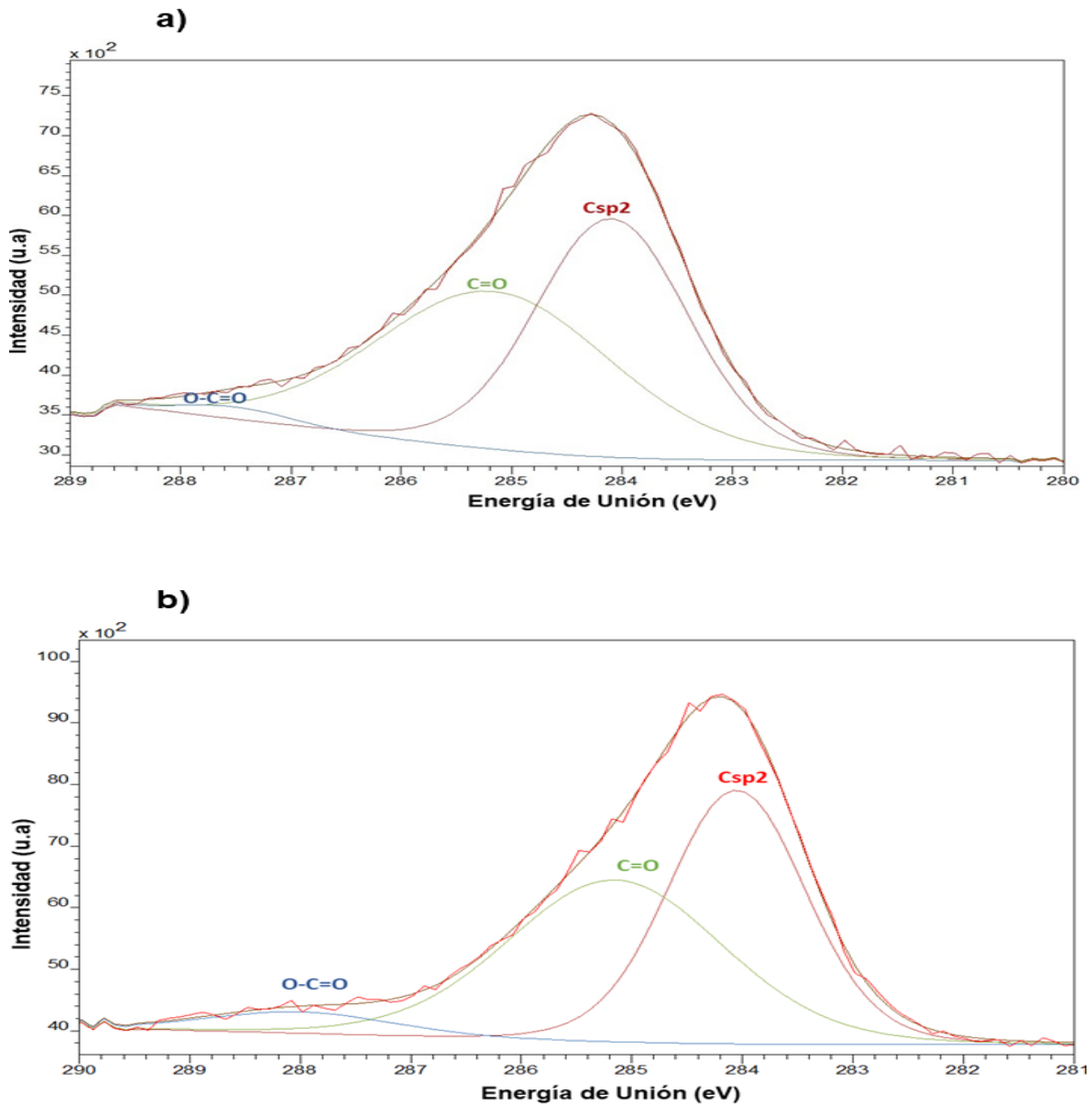


Figura 34. Espectros de XPS por región de C 1s a) $\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$ b) $\text{MoS}_{1.5}(\text{L})_{0.5}$.

Para los espectros por región de C 1s (Figura 34) se pueden apreciar regiones de Csp² correspondientes al anillo aromático del ligante y regiones de C=O y O-C=O correspondientes al grupo carboxílico de la molécula orgánica.

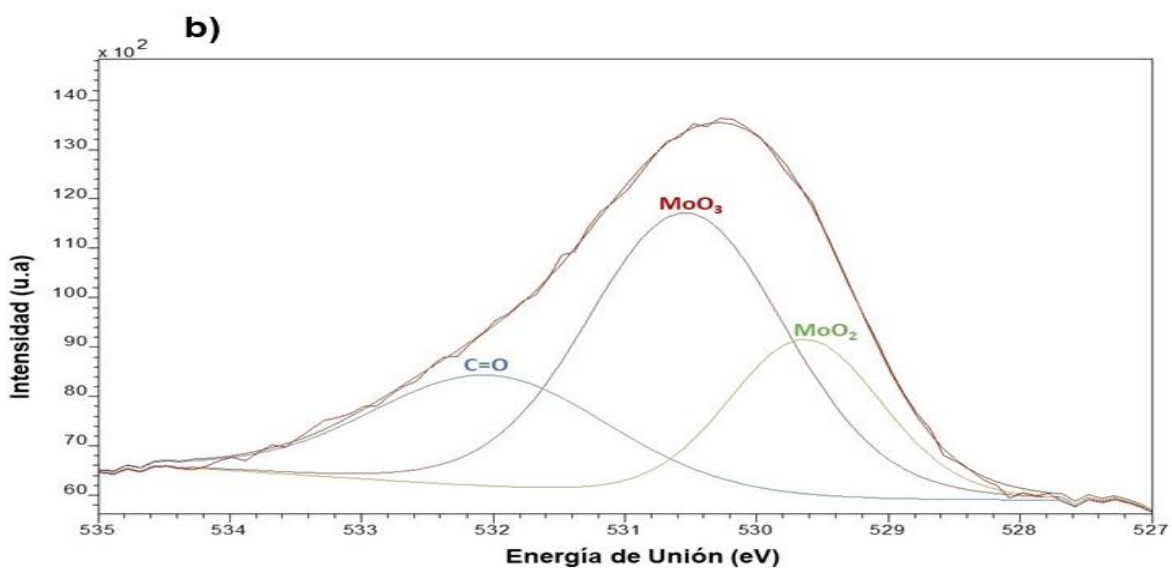
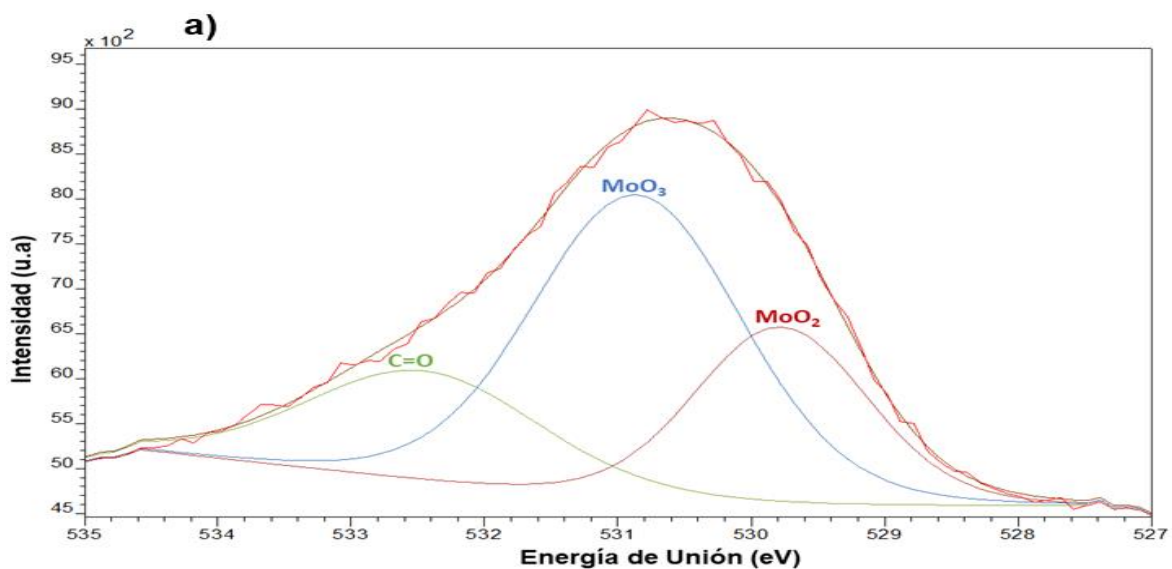


Figura 35. Espectros de XPS por región de O 1s a) MoS_{1.6}(L)_{0.4} b) MoS_{1.5}(L)_{0.5}.

Para el espectro de O 1s (Figura 35), se confirma la presencia de enlace Mo-O y también se sigue observando el enlace C=O observado previamente en el espectro de C 1s.

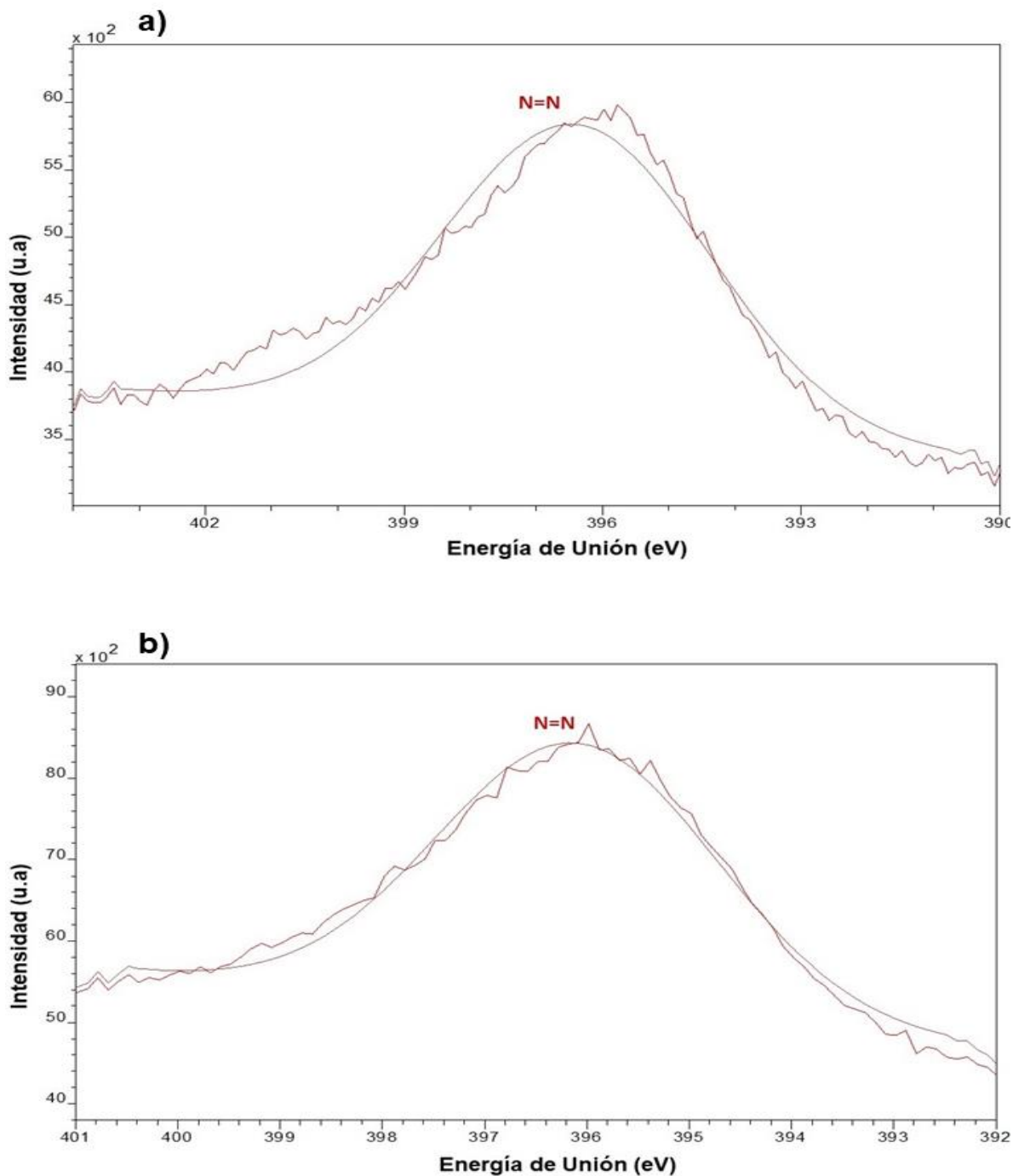


Figura 36. Espectros de XPS por región de N 1s a) $\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$ b) $\text{MoS}_{1.5}(\text{L})_{0.5}$.

Para el caso de los espectros de N 1s (Figura 36), se puede decir que se mantuvo en enlace N=N, lo cual indica que el ligante no sufrió una descomposición al momento de la síntesis de los híbridos.

6.2.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa.

Se obtuvieron espectros de absorción (anexo), los cuales fueron tratados utilizando el teorema de Kubelka-Munk y el método de gráfico de Tauc. Se obtuvieron los siguientes resultados de Energía de Brecha para cada uno de los híbridos sintetizados, los cuales se muestran en la tabla 6.

Híbrido	Energía de brecha (eV)	λ (nm)
MoS_{1.8}(L)_{0.2}	1.30	943
MoS_{1.7}(L)_{0.3}	1.35	908
MoS_{1.6}(L)_{0.4}	1.38	888
MoS_{1.5}(L)_{0.5}	1.40	876
MoS_{1.4}(L)_{0.6}	1.47	834

Tabla 6. Determinación de la energía de brecha de cada híbrido.

Se puede observar que al incrementar la cantidad de ligante presente en la muestra, el valor de la energía de brecha tiende a acercarse al UV-Visible.

Una vez determinadas los tipos de especies que existen en los materiales se realizó el estudio de morfología de las muestras por microscopía para correlacionar los resultados anteriores.

6.2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión.

En la figura 37 se muestran las micrografías correspondientes a los híbridos MoS_{1.8}(L)_{0.2}, MoS_{1.6}(L)_{0.4} y MoS_{1.4}(L)_{0.6}. En las que se pueden observar mesoestructuras tubulares agregadas, para las dos primeras (a y b). En el caso de c, se aprecia la presencia de aglomerados esferoidales. Adicionalmente, tomando como referencia la proporción de ligante en las muestras, a medida que la concentración de ligante disminuye la longitud de las especies tubulares aumentan.

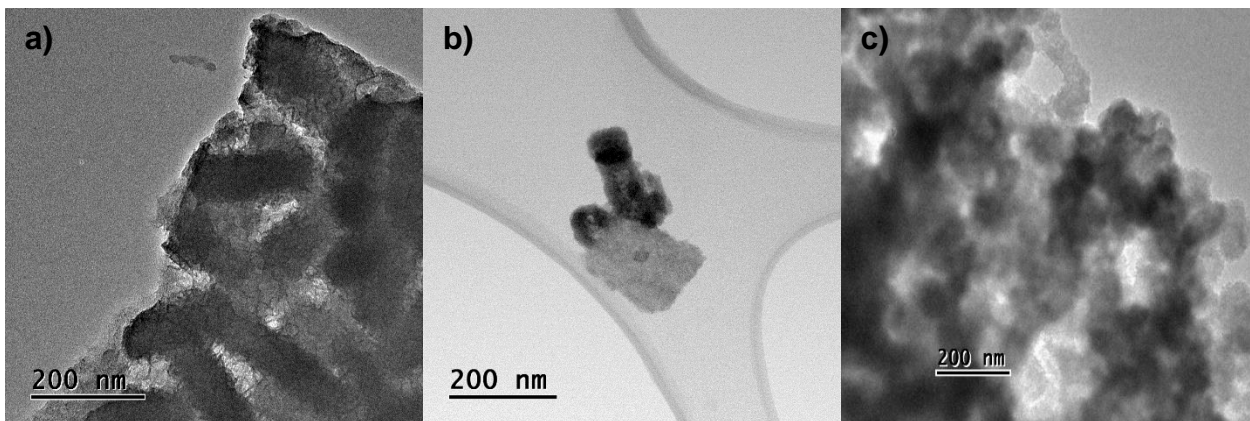


Figura 37. Micrografías a 200 nm de los compuestos a) $\text{MoS}_{1.8}(\text{L})_{0.2}$ b) $\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$ c) $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$

Las micrografías de la figura 38 se muestran aumentos de las muestras $\text{MoS}_{1.8}(\text{L})_{0.2}$, $\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$ y $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$, para observar el acomodo de las especies que forman la macroestructura. En el caso de a) y b) se observan varias regiones con apilamientos de capas que no sobrepasan los nm, que van disminuyendo en función de la concentración de ligante lo que sugiere que, a pesar de tener una macroestructura, los dominios de las especies se van volviendo más amorfos a medida que la concentración de ligante aumenta.

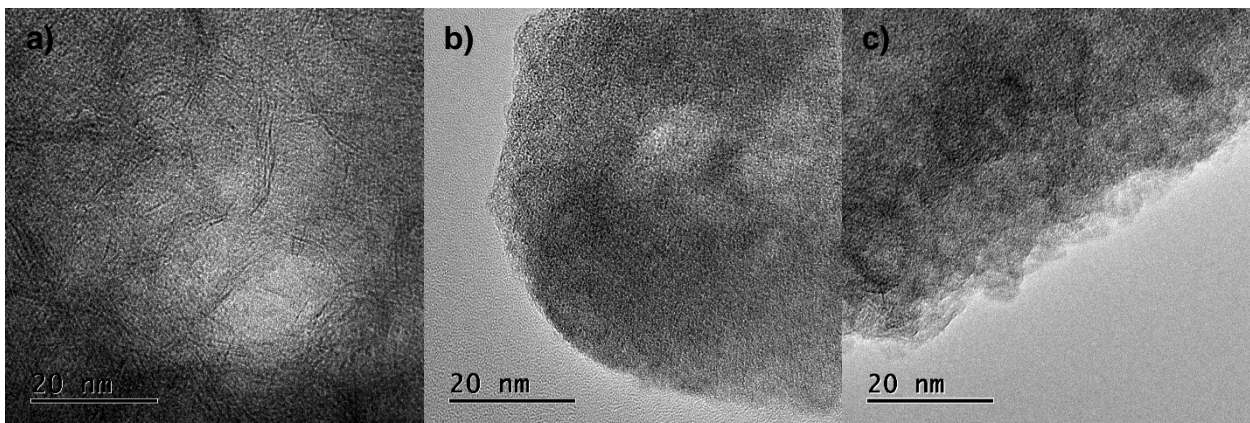


Figura 38. Micrografías a 20 nm de los compuestos a) $\text{MoS}_{1.8}(\text{L})_{0.2}$ b) $\text{MoS}_{1.6}(\text{L})_{0.4}$ c) $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$

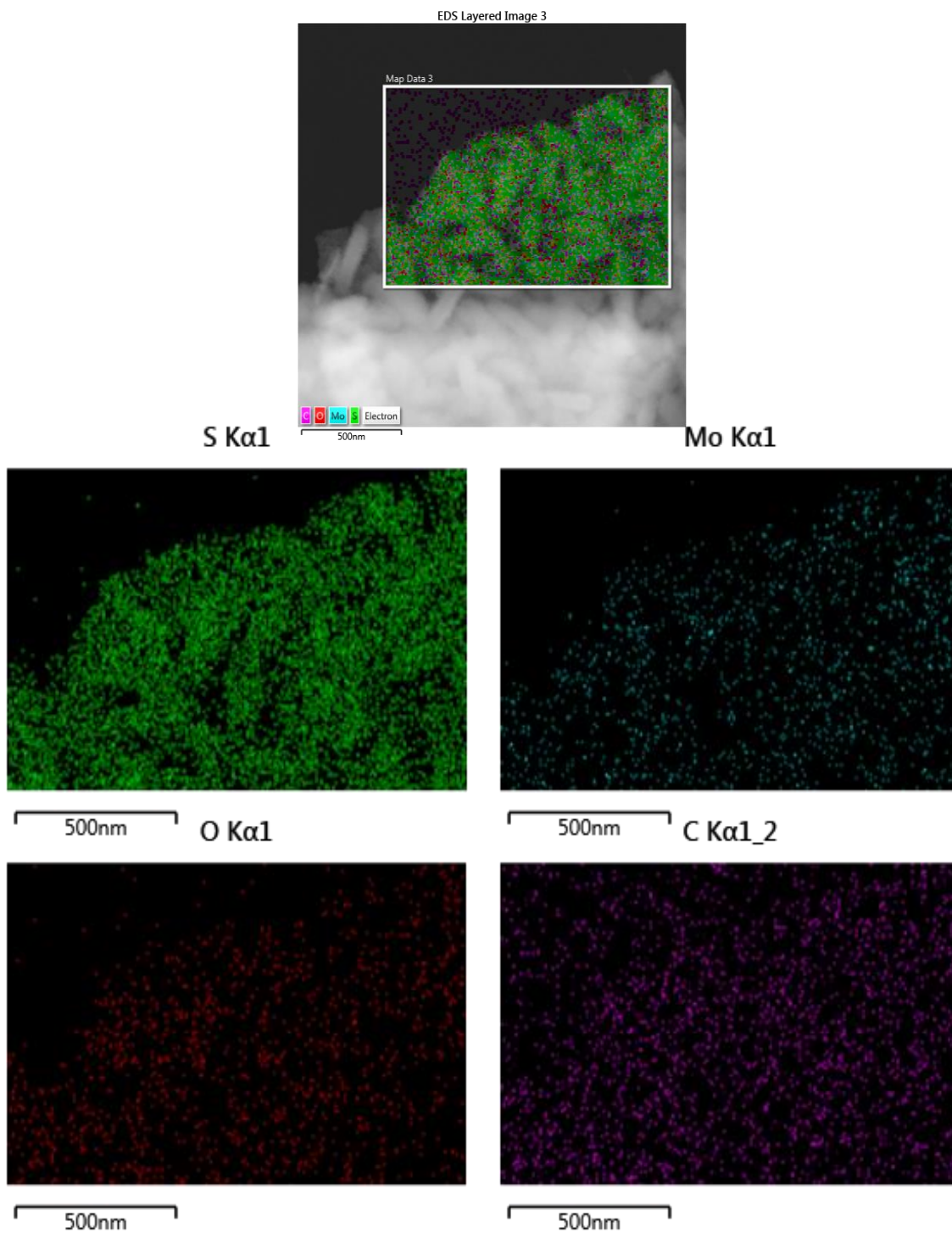


Figura 39. Mapeo elemental del híbrido $\text{MoS}_{1.8}(\text{L})_{0.2}$.

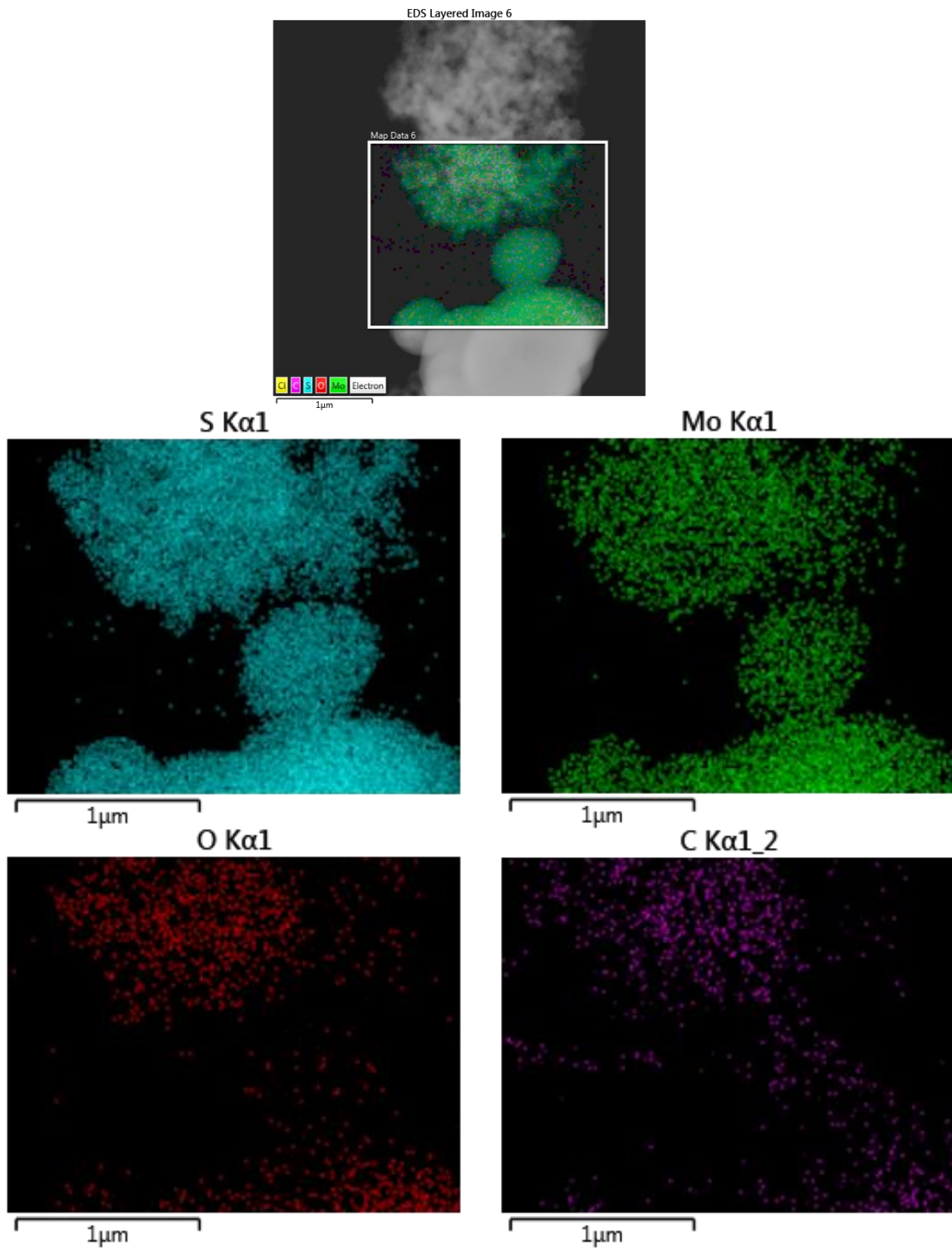


Figura 40. Mapeo elemental de híbrido $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$.

En los mapeos elementales de ambos híbridos (Figura 39 y 40), se observa una distribución homogénea del Molibdeno como del Azufre; en el caso del oxígeno en el híbrido $\text{MoS}_{1.8}(\text{L})_{0.2}$ se puede observar que se encuentra distribuido junto con el Molibdeno, pero para el caso del carbono, se aprecia fuera de la distribución del Molibdeno. Para el caso del híbrido $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$ nuevamente se observan distribuciones homogéneas del Molibdeno y de Azufre y para el carbono y el oxígeno se ven distribuidos en menor proporción respecto al Molibdeno y el Azufre.

Con base en lo anterior, y lo observado por reflectancia difusa, podemos afirmar que a pesar de observar un cambio del ancho de banda prohibida por contribución del ligante orgánico, el cambio de cristalinidad de la muestra no permite proponer una relación del decremento de la energía de brecha con la inserción del ligante.

Existen trabajos de nanopartículas de MoS_x amorfas que tienen actividad catalítica para la producción de hidrogeno y agregados de azufre y molibdeno como componentes en baterías^[64]. Con base en dichas investigaciones y en los resultados obtenidos, se realizarán estudios electroquímicos para determinar su potencial de banda plana y su actividad catalítica en la reacción.

7 Conclusiones.

Se sintetizaron una serie de materiales híbridos utilizando una aproximación de disolución sólida mediante una síntesis solvotermal asistida por ácido oleico como agente plantilla, observando que, se obtuvieron materiales con cristalinidad baja, pero, en función del ligante se puede acceder a macroestructuras tubulares, cuya anisotropía disminuye al aumentar la cantidad de ligante.

Toda la serie tiene un comportamiento de semiconductor con anchos de banda prohibida en un intervalo de 1.30 a 1.47 eV, cuyo valor aumenta en función de la cantidad de ligante dentro de la estructura.

La laminaridad de la estructura de los híbridos, disminuye al aumentar la cantidad de ligante, observando esto mediante microscopía electrónica.

Los estudios espectroscópicos realizados a las muestras, mostraron que en el caso de las señales correspondientes a nitrógeno, se conserva la integridad del grupo azo, confirmado como una sola señal en la región del XPS correspondiente al nivel 1s. Adicionalmente, las vibraciones correspondientes a especies molibdeno-oxígeno presentan estados de oxidación de Mo^{4+} y Mo^{6+} , lo que sugiere la interacción carboxilato-molibdeno, que puede darse como sustitución de sitios vacantes donde no hay azufre o bien con la formación local de molibdeno con número de coordinación superior, generando defectos que llevan a la pérdida de laminaridad y por lo tanto a defectos importantes en la red que llevan a muestras amorfas.

Se espera realizar las pruebas electroquímicas para evaluar conductividad, estabilidad y actividad catalítica, para correlacionarlas con su estructura.

8 Anexos.

8.1 Espectros globales de XPS.

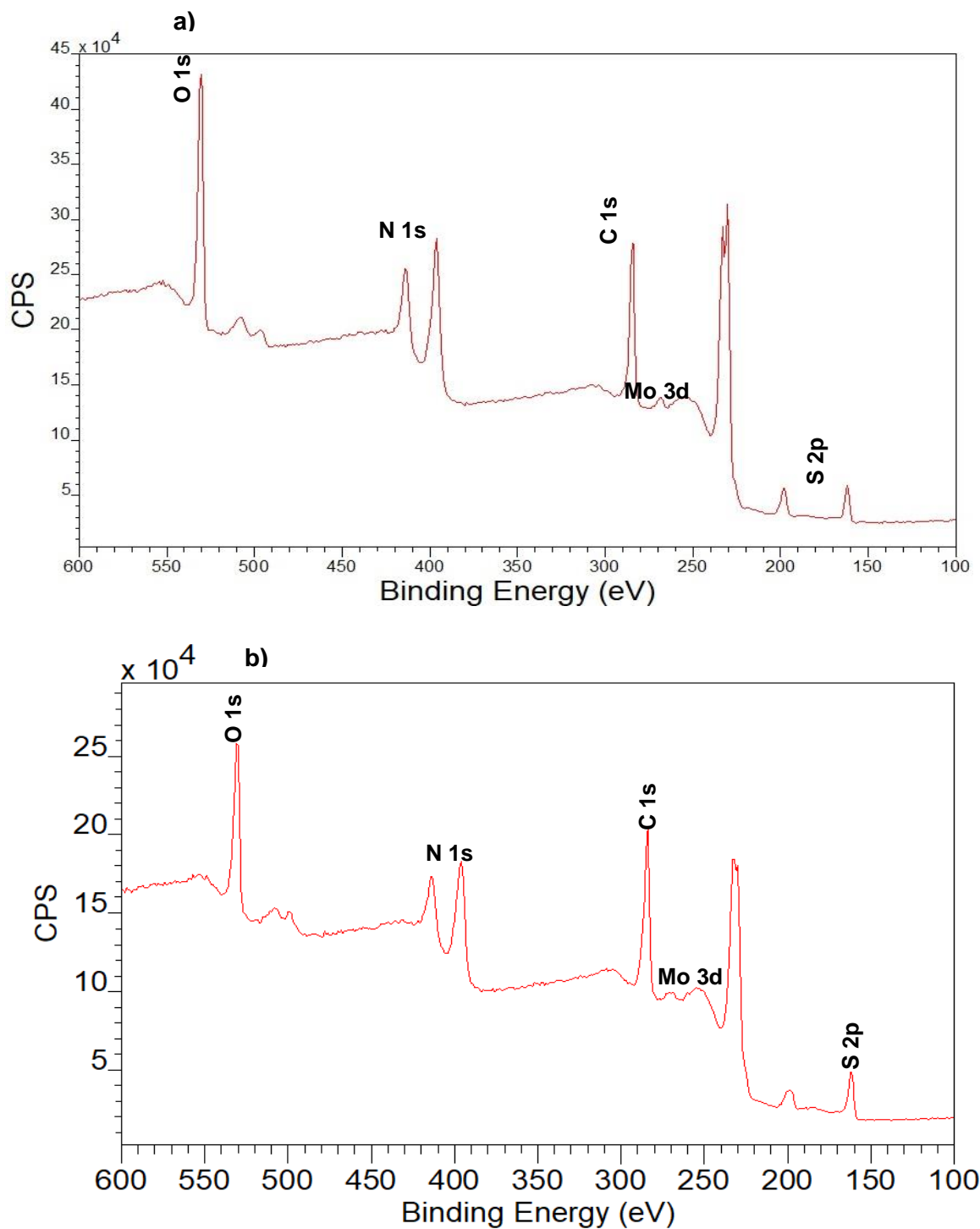


Figura 41. Espectros de XPS de los híbridos analizados. a) Espectro del híbrido $\text{MoS}_{1.5}(\text{L})_{0.5}$
b) Espectro de híbrido $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$

8.2 Espectro de Reflectancia Difusa.

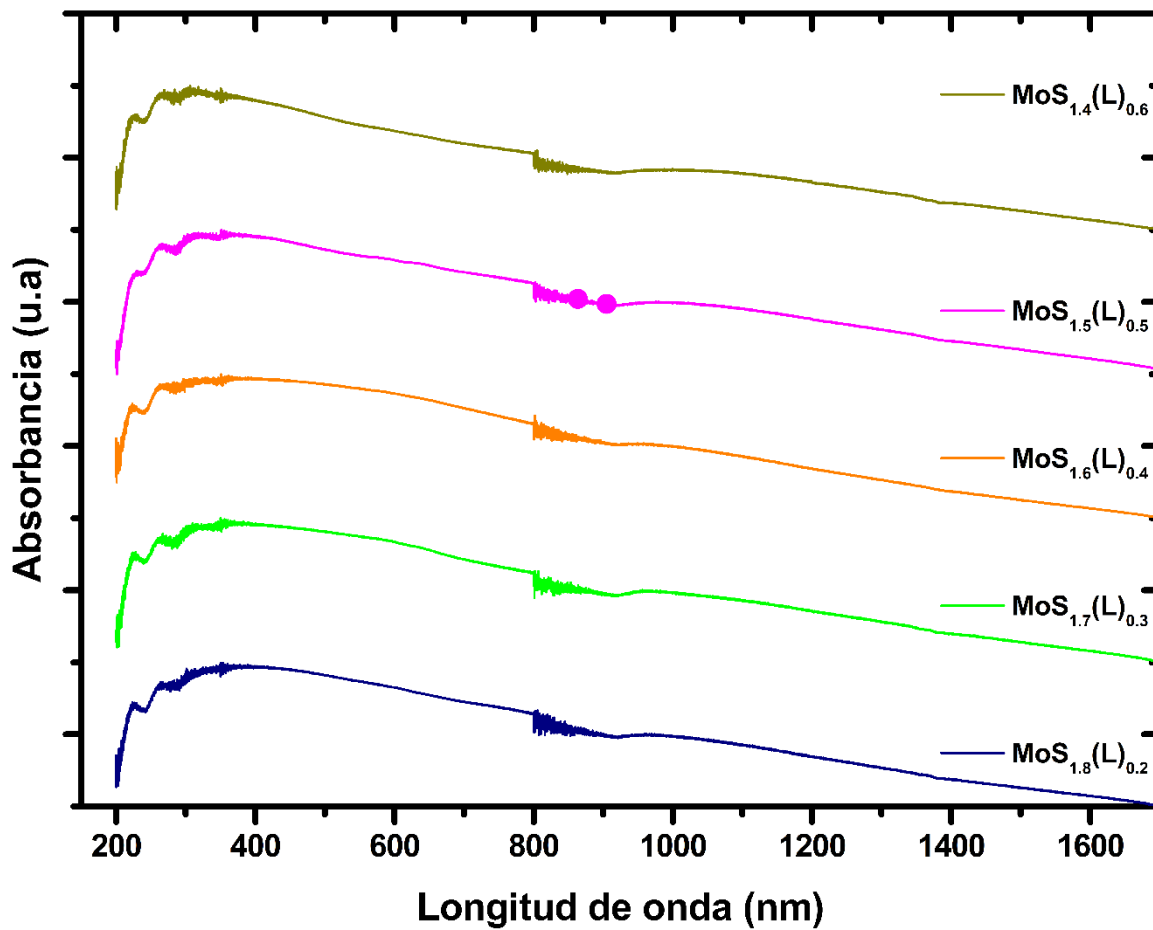


Figura 42. Espectro de Reflectancia difusa de los materiales híbridos.

8.3 Gráficos de Tauc.

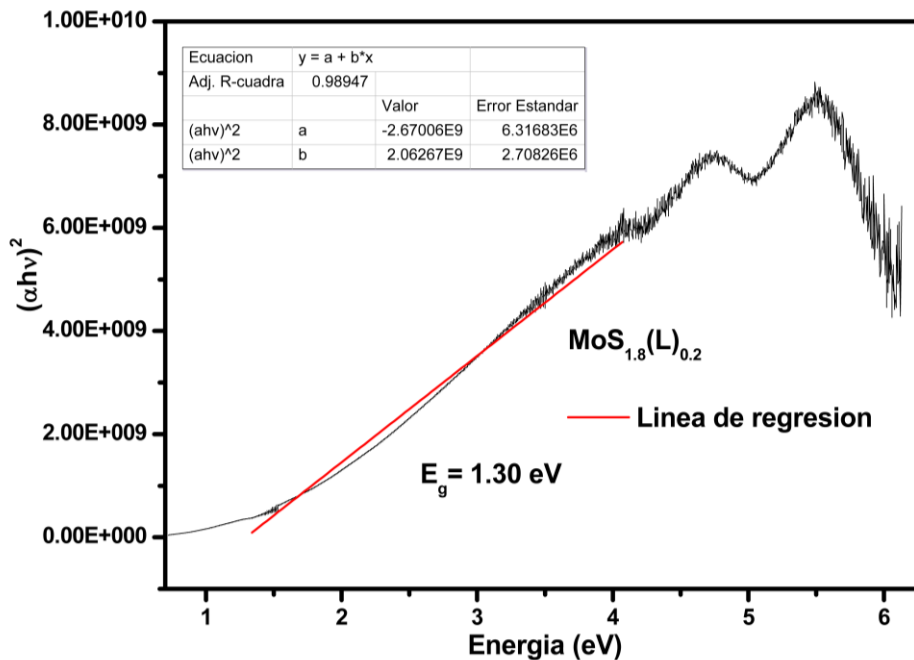


Figura 43. Regresión Lineal para la obtención de la energía de brecha del Híbrido MoS_{1.8}(L)_{0.2}.

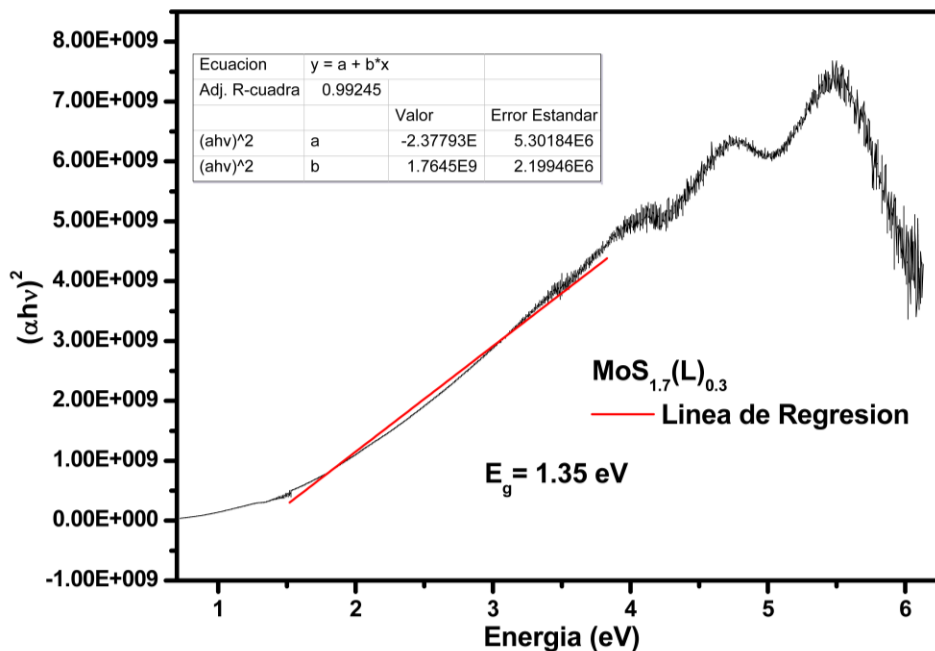


Figura 44. Regresión Lineal para la obtención de la energía de brecha del Híbrido MoS_{1.7}(L)_{0.3}.

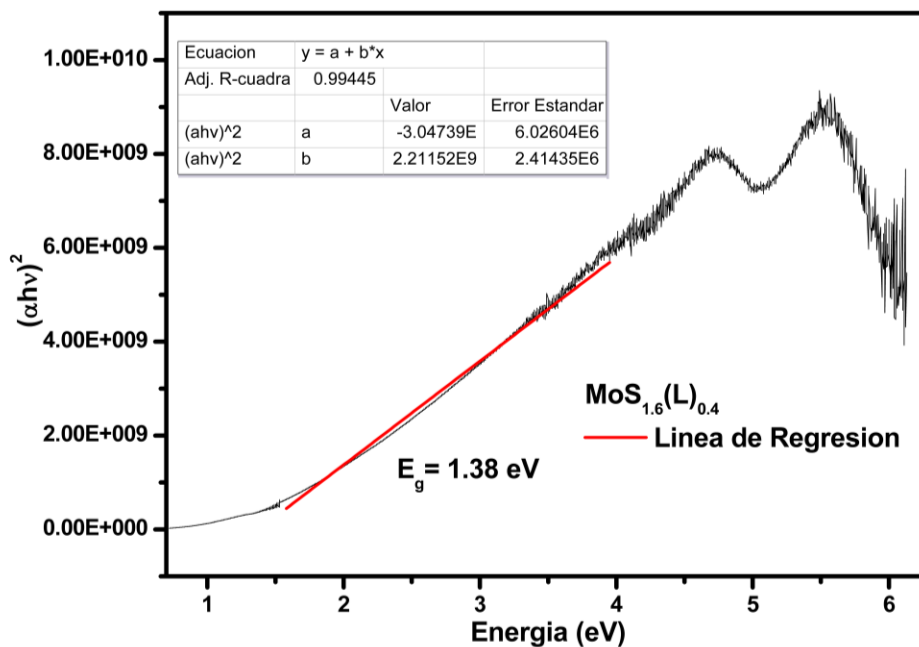


Figura 45. Regresión Lineal para la obtención de la energía de brecha del Híbrido MoS_{1.6}(L)_{0.4}.

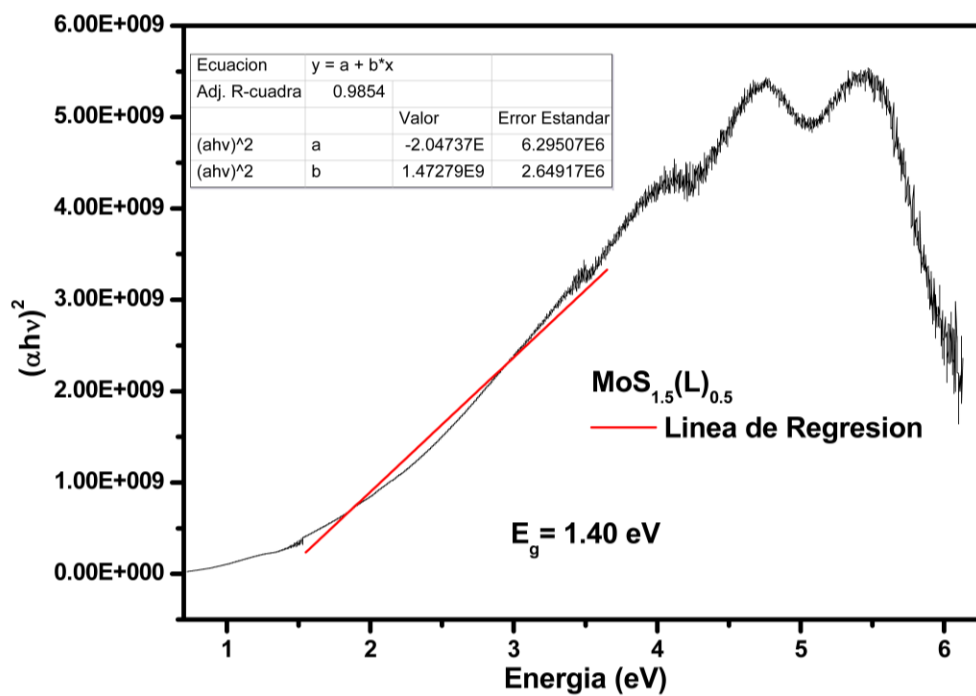


Figura 46. Regresión Lineal para la obtención de la energía de brecha del Híbrido MoS_{1.5}(L)_{0.5}.

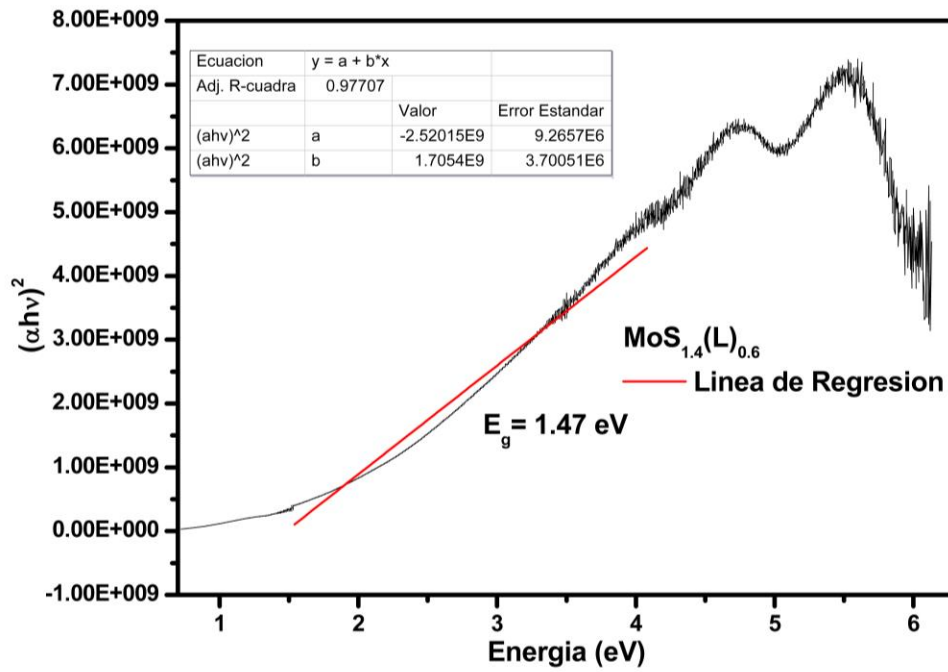


Figura 47. Regresión Lineal para la obtención de la energía de brecha del Híbrido $\text{MoS}_{1.4}(\text{L})_{0.6}$.

9 Referencias.

- [1] S. Y. Bae, I. Y. Jeon, J. Mahmood, and J. B. Baek, "Molybdenum-Based Carbon Hybrid Materials to Enhance the Hydrogen Evolution Reaction," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 24, no. 69, pp. 18158–18179, 2018.
- [2] F. Li *et al.*, "MoS₂ quantum dot decorated RGO: A designed electrocatalyst with high active site density for the hydrogen evolution reaction," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 43, pp. 21772–21778, 2015.
- [3] G. Kickelbick, *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*. Alemania: WILEY-VCH, 2007.
- [4] C. Sanchez, F. Ribot, and B. Lebeau, "Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 35–44, 1999.
- [5] A. Doménech-Carbó, M. T. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina, F. M. Valles-Algarra, and D. Buti, "Isomerization and redox tuning in 'Maya yellow' hybrids from flavonoid dyes plus palygorskite and kaolinite clays," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 194, pp. 135–145, 2014.
- [6] Gómez-Romero Pedro and S. Clément, *Functional Hybrid Materials*. Alemania: WILEY-VCH, 2004.
- [7] G. Kickelbick, "Hybrid Materials – Past, Present and Future.," *Hybrid Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 39–51, 2014.
- [8] G. Kickelbick, "Introduction to Hybrid Materials," in *Hybrid Materials: Synthesis Characterization and Applications*, WILEY-VCH, 2007, pp. 1–48.
- [9] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3559–3592, 2005.
- [10] A. Corma and H. Garcia, "Crossing the borders between homogeneous and heterogeneous catalysis: Developing recoverable and reusable catalytic

- systems,” *Top. Catal.*, vol. 48, no. 1–4, pp. 8–31, 2008.
- [11] M. Ferré, X. Cattoën, M. Wong Chi Man, and R. Pleixats, “Recyclable Silica-Supported Proline Sulphonamide Organocatalysts for Asymmetric Direct Aldol Reaction.,” *ChemistrySelect*, vol. 1, no. 21, pp. 6741–6748, 2016.
- [12] P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, and F. J. Romero-Salguero, “Periodic mesoporous organosilicas: From simple to complex bridges; A comprehensive overview of functions, morphologies and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 9, pp. 3913–3955, 2013.
- [13] L. Bourda, H. S. Jena, R. Van Deun, A. M. Kaczmarek, and P. Van Der Voort, “Functionalized periodic mesoporous organosilicas: From metal free catalysis to sensing,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 23, pp. 14060–14069, 2019.
- [14] S. H. Mir, L. A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa, and A. Khosla, “Review—Organic-Inorganic Hybrid Functional Materials: An Integrated Platform for Applied Technologies,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 8, pp. B3137–B3156, 2018.
- [15] M. Tsutomu, “Light Energy Conversion with Chlorophyll Monolayer Electrodes.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, pp. 6657–6665, 1978.
- [16] X. Hong, T. Ishihara, and A. V. Nurmikko, “Dielectric confinement effect on excitons in PbI₄-based layered semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 12, pp. 6961–6964, 1992.
- [17] D. Yu, C. Wang, and P. Guyot-Sionnest, “n-type conducting CdSe nanocrystal solids,” *Science (80-.)*, vol. 300, no. 5623, pp. 1277–1280, 2003.
- [18] J. Puga Lechuga, “Depósitos de óxido de Tántalo en Grafeno,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- [19] K. W. Böer and U. W. Pohl, *Interaction of Light with Solids 1 Continuum Model of Solid-Light Interaction*. 2015.
- [20] D. L. Sidebottom and D. L. Sidebottom, “Electrons: the free electron model,”

in *Fundamentals of Condensed Matter and Crystalline Physics*, 2012, pp. 201–217.

- [21] N. Garcia and A. Damask, *Physics for Computer Science Students*. 2012.
- [22] G. Farrera, “Conductores, Semiconductores Y,” 2010. [Online]. Available: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/_27503.pdf.
- [23] A. Molina-Sánchez, K. Hummer, and L. Wirtz, “Vibrational and optical properties of MoS₂,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 70, no. 4, pp. 554–586, 2015.
- [24] E. S. Kadantsev and P. Hawrylak, “Electronic structure of a single MoS₂ monolayer,” *Solid State Commun.*, vol. 152, no. 10, pp. 909–913, 2012.
- [25] F. WYPYCH and R. SCHOELLHORN, “1T-MoS₂, A New Metallic Modification of Molybdenum Disulfide.,” *ChemInform*, vol. 24, no. 3, 2010.
- [26] X. Li and H. Zhu, “Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications,” *J. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 33–44, 2015.
- [27] U. Krishnan, M. Kaur, K. Singh, M. Kumar, and A. Kumar, “A synoptic review of MoS₂: Synthesis to applications,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 128, pp. 274–297, 2019.
- [28] Z. Lin *et al.*, “Defect engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *2D Mater.*, vol. 3, no. 2, 2016.
- [29] A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine, “Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 24, pp. 1–4, 2011.
- [30] Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, and W. Tang, “First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (M=Mo, Nb, W, Ta; X=S, Se, Te) monolayers,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 11, pp. 2254–2260, 2011.
- [31] A. P. Nayak *et al.*, “Pressure-dependent optical and vibrational properties of monolayer molybdenum disulfide,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 1, pp. 346–353,

2015.

- [32] A. Molina-Sánchez and L. Wirtz, "Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 155413, pp. 1–8, 2011.
- [33] H. Komsa and A. V. Krasheninnikov, "Electronic structures and optical properties of realistic transition metal dichalcogenide heterostructures from first principles," *Phys. Rev. B*, vol. 085318, pp. 1–7, 2013.
- [34] K. Hong, H. Xian, G. Hu, and Y. Fu, "The Effect of Morphology on the Tribological Properties of MoS₂ in Liquid Paraffin," *Springer*, pp. 155–165, 2010.
- [35] J. Djamil *et al.*, "In situ formation of a MoS₂ based inorganic-organic nanocomposite by directed thermal decomposition," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 24, pp. 8918–8925, 2015.
- [36] H. J. Park, C. J. Park, J. Y. Kim, M. S. Kim, J. Kim, and J. Joo, "Hybrid Characteristics of MoS₂ Monolayer with Organic Semiconducting Tetracene and Application to Anti-Ambipolar Field Effect Transistor," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 38, pp. 32556–32566, 2018.
- [37] N. M. Aljamali, "Review in Azo Compounds and its Biological Activity," *Biochem. Anal. Biochem.*, vol. 04, no. 02, 2015.
- [38] C. C. Epley, K. L. Roth, S. Lin, S. R. Ahrenholtz, T. Z. Grove, and A. J. Morris, "Cargo delivery on demand from photodegradable MOF nano-cages," *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 15, pp. 4917–4922, 2017.
- [39] H. D. Liu *et al.*, "A photoswitchable organocatalyst based on a catalyst-imprinted polymer containing azobenzene," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 77, pp. 62539–62542, 2015.
- [40] L. H. He, G. M. Wang, Q. Tang, X. K. Fu, and C. Bin Gong, "Synthesis and characterization of novel electrochromic and photoresponsive materials based on azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid dialkyl ester," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 38, pp. 8162–8169, 2014.

- [41] W. C. Roentgen, "Phillips-Basic-XRD-Theory." Philips, p. 120, 1987.
- [42] V. Accordingly and I. Boxes, *Principles of X-ray Diffraction*. 2006.
- [43] S. Autor, "Difracción de rayos X," *Universidad de Cartagena*. [Online]. Available: https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf.
- [44] G. S. Bumrah and R. M. Sharma, "Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse," *Egypt. J. Forensic Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 209–215, 2016.
- [45] E. Upchurch *et al.*, "Principles and Techniques of Vibrational Spectroscopy and Autofluorescence Introduction: Optical and Vibrational Spectroscopy," *Recent Adv. Biotechnol.*, p. 25, 2016.
- [46] M. Hu, Z. Yao, and X. Wang, "Characterization techniques for graphene-based materials in catalysis," *AIMS Mater. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 755–788, 2017.
- [47] P. G. Zambonin and E. Desimoni, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Principles, Instrumentation, Data Processing and Molten Salt Applications," *Molten Salt Chem.*, pp. 425–445, 1987.
- [48] A. M. Vandenbroucke, "Abatement of Volatile Organic Compounds by Combined Use of Non-Thermal Plasma and Heterogeneous Catalysis," Gent University, 2015.
- [49] J. P. Blitz, "Diffuse Reflectance Spectroscopy Book.pdf," in *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, no. 5, I. John Wiley and Sons, Ed. 1998, pp. 185–219.
- [50] A. A. Kokhanovsky, "Physical interpretation and accuracy of the Kubelka-Munk theory," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 7, pp. 2210–2216, 2007.
- [51] K. F. A. Carolina, "Propiedades ópticas de polímeros aplicadas a pinturas decorativas," Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [52] A. B. Murphy, "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to

- photoelectrochemical water-splitting,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 14, pp. 1326–1337, 2007.
- [53] J. Tauc and A. Menth, “States in the gap,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 8–10, no. C, pp. 569–585, 1972.
- [54] J. Puga Lechuga, “Síntesis y Caracterización de sistemas fotocatalíticos basados en híbridos de Tantalos-Grafeno,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [55] C. Y. Tang and Z. Yang, “Transmission Electron Microscopy (TEM),” in *Membrane Characterization*, Elsevier B.V., 2017, pp. 145–159.
- [56] E. Mendoza, “Materiales híbridos con propiedades ópticas,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- [57] H. Jiang *et al.*, “2D Monolayer MoS₂-Carbon Interoverlapped Superstructure: Engineering Ideal Atomic Interface for Lithium Ion Storage,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 24, pp. 3687–3695, 2015.
- [58] A. Tumuluri, K. Lakshun Naidu, and K. C. James Raju, “Band gap determination using Tauc’s plot for LiNbO₃ thin films,” *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 6, no. 6 SPEC. ISS., pp. 3353–3356, 2014.
- [59] B. C. Windom, W. G. Sawyer, and D. W. Hahn, “A raman spectroscopic study of MoS₂ and MoO₃: Applications to tribological systems,” *Tribol. Lett.*, vol. 42, no. 3, pp. 301–310, 2011.
- [60] L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat, and J. C. Lassègues, “Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃ · xH₂O molybdenum trioxide hydrates,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 51, no. 8, pp. 1323–1344, 1995.
- [61] F. Anariba, U. Viswanathan, D. F. Bocian, and R. L. McCreery, “Determination of the structure and orientation of organic molecules tethered to flat graphitic carbon by ATR-FT-IR and Raman spectroscopy,” *Anal. Chem.*, vol. 78, no. 9, pp. 3104–3112, 2006.

- [62] F. Génin, F. Quilès, and A. Burneau, "Infrared and Raman spectroscopic study of carboxylic acids in heavy water," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 6, pp. 932–942, 2001.
- [63] J. Moulder, *The Handbook of X-Ray photoelectron Spectroscopy*, First Edit. United States of America: Perkin Elmer, 1993.
- [64] N. Savjani *et al.*, "Synthesis of Lateral Size-Controlled Monolayer 1H-MoS₂@Oleylamine as Supercapacitor Electrodes.," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 2, pp. 657–664, 2016.