

UCH-FC
DOC-Q
A 398
C. 4

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS



**NUEVOS MATERIALES A BASE DE SULFURO
DE RENIO**

Tesis Presentada A La Universidad de Chile

En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos

Para Optar Al grado De Doctor En Química

Por

JUAN ANTONIO ALIAGA ANCAVIL

Directores: Profesor Dr. Guillermo González Moraga, Profesor Dr. Gabriel Alonso-Núñez

Santiago, Chile

2016

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO

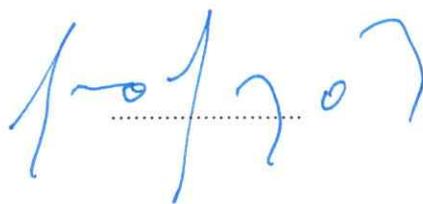
Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

JUAN ANTONIO ALIAGA ANCAVIL

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 28 de noviembre del 2016

Director de Tesis

Dr. Guillermo González Moraga, Universidad de Chile



Co-Director de Tesis

Dr. Gabriel Alonso Núñez, Universidad Nacional Autónoma de México

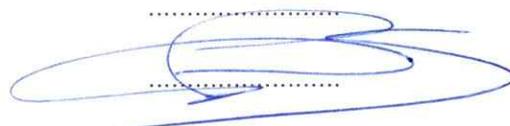
Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Paul Jara, Universidad de Chile (presidente)



Dr. Pedro Aguirre, Universidad de Chile

Dr. Sergio Moya, Universidad de Santiago de Chile



Dr. Gina Pecchi, Universidad de Concepción

.....

Biografía



Juan Antonio Aliaga Ancavil nació en Santiago de Chile en 1987, y desarrolló su pregrado en la Universidad de Chile, recibiendo su grado de Licenciado en Ciencias con mención en Química de dicha universidad el año 2012. Durante el desarrollo de su tesis doctoral realizó estancias de investigación en el Laboratorio de Ingeniería de Nanoestructuras en la Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada México, y en la División de Materiales Funcionales en el Instituto Real de Tecnología, Estocolmo Suecia. Actualmente se encuentra desarrollando labores de docencia en la Universidad Tecnológica Metropolitana e investigación en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Su línea de investigación incorpora la síntesis racional de dicalcogenuros de metales de transición, y el estudio estructural de ciertos invertebrados marinos.

AGRADECIMIENTOS

Al Profesor Guillermo González Moraga (Universidad de Chile), director de esta tesis por su apoyo e invaluable ayuda en el desarrollo de este trabajo. Al Profesor Gabriel Alonso-Núñez (Universidad Nacional Autónoma de México), co-director de esta tesis por su ayuda y amistad durante mi estadía en México. Y a los Profesores de la comisión: Dr. Paul Jara (Universidad de Chile), Dr. Pedro Aguirre (Universidad de Chile), Dr. Sergio Moya (Universidad de Santiago de Chile) y Dra. Gina Pecchi (Universidad de Concepción), por sus correcciones y sugerencias al desarrollo de este trabajo.

Publicaciones

Aliaga JA, Alonso-Núñez G, Zepeda T, Araya JF, Rubio PF, Bedolla-Valdez Z, Paraguay-Delgado F, Farías M, Fuentes S, González G. 2016. Synthesis of highly destacked ReS₂ layers embedded in amorphous carbon from a metal-organic precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids* 447: 29-34.

Aliaga JA, Araya JF, Lozano H, Benavente E, Alonso-Núñez G, González G. 2015. An easy one-pot solvothermal synthesis of poorly crystalline solid ReS₂/C microspheres. *Materials Chemistry and Physics* 151: 372–377.

Aliaga JA, Araya JF, Villarroel R, Alonso-Núñez G & González G. 2014. Rhenium and molybdenum poorly crystalline disulfides and their mesophases with hexadecylamine. *Journal of Coordination Chemistry* 67: 3884–3893.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Lista de abreviaturas	xiii
Nomenclatura	xiv
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvi
PRESENTACIÓN DEL TRABAJO	xvii
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN	
Fundamentos del estudio	1
Aspectos generales del elemento renio (Re)	2
Sulfuros de metales de transición	3
Síntesis de ReS_2	8
Síntesis racional de TMDC, diseño de nuevos catalizadores	13
Investigación propuesta	15
Hipótesis	15
Estrategias para la validación de la hipótesis	16
Objetivos	19
Objetivo general	19
Objetivos específicos	19
CAPÍTULO II	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
2.1 Materiales	20
2.2 Procedimientos de síntesis	21
Síntesis de ReS_2 a partir de un precursor de renio (0) en p-xileno	21
Síntesis de MoS_2 a partir de un precursor de molibdeno (0) en p-xileno e isopropanol	21
Síntesis de ReS_2 a partir de un precursor de renio (0) variando el solvente	21
Síntesis de ReS_2 a partir de un precursor de renio (0) en tolueno	22
Síntesis de un compuesto intercalado de $\text{ReS}_2@HDA$	22
Síntesis de ReS_2/C a partir de $\text{ReS}_2@HDA$	23
Síntesis de un compuesto intercalado de $\text{MoS}_2@HDA$	23
Síntesis de MoS_2/C a partir de $\text{MoS}_2@HDA$	23
Síntesis de ReS_2 a partir de un precursor de renio (IV) usando una sal metal-orgánica	23
Síntesis del precursor $(TBA)_2\text{ReCl}_6$	24
Síntesis de ReS_2/C a partir de una sal metal-orgánica de renio (VII) mediante síntesis sólido-gas	24
Síntesis del precursor $(TOA)\text{ReO}_4$	24

2.3 Caracterización	25
Análisis térmico (DTG, TG)	25
Difracción de rayos-X (XRD)	25
Espectroscopía foto-electrónica de rayos-X (XPS)	25
Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	25
Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)	26
Microscopía de transmisión electrónica de barrido (STEM)	26
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
2.4 Propiedades	27
Propiedades catalíticas en hidrot ratamiento:	
Hidrodesulfuración del 3-metil tiofeno	27

CAPÍTULO III

CARACTERIZACIÓN DE SULFURO DE RENIO A PARTIR DE UN PRECURSOR DE RENIO (0)

3.1 Caracterización estructural y morfológica de ReS ₂ /C obtenido en p-xileno	30
Difracción de rayos-X	30
Espectroscopía de energía dispersiva	32
Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	33
Espectroscopía Raman	34
Microscopía electrónica	35
3.2 Comparación estructural y morfológica de MoS ₂ y ReS ₂ obtenidos en p-xileno	37
Difracción de rayos-X	37
Microscopía electrónica	38
3.3 Efecto del solvente sobre la morfolo gía de ReS ₂	40
Microscopía electrónica	40
3.4 Caracterización de microesferas de ReS ₂ /C obtenidas en tolueno	42
Difracción de rayos-X	43
Microscopía electrónica	44
Espectroscopía foto-electrónica de rayos-X	47
3.5 Intercalación de un surfactante en ReS ₂	48
Difracción de rayos-X	49
Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	50
Microscopía electrónica	51
3.6 Efecto del surfactante en la calcinación de ReS ₂ @HDA	53
Difracción de rayos-X	54
Microscopía electrónica	54
3.7 Intercalación de un surfactante en MoS ₂	56
Difracción de rayos-X	57
3.8 Comentarios de resultados y comparación de materiales de MoS ₂ y ReS ₂	58
3.9 Discusión de resultados	61

CAPÍTULO IV	
CARACTERIZACIÓN DE ReS ₂ A PARTIR DE PRECURSORES DE RENIO (VII)	
4.1 Caracterización de ReS ₂ preparado vía hidrotermal con asistencia de TOAB	66
Difracción de rayos-X	66
Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	67
Microscopía electrónica	68
Espectroscopía foto-electrónica de rayos-X	71
4.2 Caracterización de ReS ₂ preparado vía hidrotermal en ausencia de un asistente orgánico	72
Difracción de rayos-X	72
Espectroscopía Raman	73
Microscopía electrónica	74
4.3 Caracterización de ReS ₂ obtenido vía hidrotermal a partir de un precursor metal-orgánico de renio (IV)	75
Difracción de rayos-X	75
Microscopía electrónica	76
Espectroscopía foto-electrónica de rayos-X	79
4.4. Caracterización de ReS ₂ obtenido vía sulfuración sólido-gas de un precursor metal-orgánico de renio (VII)	80
Difracción de rayos-X	80
Microscopía electrónica	81
Espectroscopía foto-electrónica de rayos-X	83
4.5 Caracterización del precursor (TOA)ReO ₄	85
Espectroscopía UV-visible	86
Análisis térmico	87
Difracción de rayos-X	88
4.6 Discusión de resultados	89
CAPÍTULO V	
ACTIVIDAD CATALÍTICA	
5.1 Actividad del ReS ₂ microesférico en la hidrodesulfuración del 3MT.	93
5.2 Discusión de resultados	98
CAPÍTULO VI	
DISCUSIÓN GENERAL	
	100
Capítulo VII	
CONCLUSIONES GENERALES	
	106
REFERENCIAS	
	109
APÉNDICE	
	117

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Reactivos y solventes utilizados	20
Tabla 3.1.	Composición elemental de Re, S, y C de ReS ₂ preparado vía solvotermal en p-xileno y calcinado a 800 °C.	32
Tabla 4.1	Composición elemental de ReS ₂ calcinado a 400 °C.	71
Tabla A.1.	Resumen de los materiales preparados, condiciones de síntesis y morfologías obtenidas	118

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Tendencia del número de publicaciones de ReS_2 en los últimos 20 años	1
Figura 1.2.	Clúster de sulfuro de renio indicando las unidades Re_4S_8 . En azul los átomos de renio y en amarillo los átomos de azufre	6
Figura 1.3.	Lámina de ReS_2 perpendicular al eje-c. En verde se indica la formación de paralelogramos de Re_4 extendidos de forma lineal.	7
Figura 1.4.	Representación de vdW de una lámina de ReS_2 :(a) perpendicular al plano (h00) y (b) perpendicular al plano (00l). Esferas en azul-renio, esferas en amarillo-azufre.	8
Figura 1.5.	Ejemplo de un nanotubo de ReS_2 . Adaptado desde referencia [41]	10
Figura 1.6.	Representación del proceso del proceso de formación de microesferas de MoS_2/C . Adaptado desde referencia [53]	12
Figura 3.1.	XRD de ReS_2 obtenido vía solvotermal en p-xileno: (a) a 180 °C y (b) calcinado a 800 °C.	31
Figura 3.2.	EDS de ReS_2 obtenido vía solvotermal en p-xileno: (a) a 180 °C y (b) calcinado a 800 °C.	32
Figura 3.3.	FT-IR de ReS_2 obtenido vía solvotermal en p-xileno: (a) a 180 °C y (b) calcinado a 800 °C.	34
Figura 3.4.	Raman de ReS_2 obtenido vía solvotermal en p-xileno: (a) a 180 °C y (b) calcinado a 800 °C.	35
Figura 3.5.	Micrografías de ReS_2 obtenido vía solvotermal en p-xileno: (a) SEM de muestra obtenida a 180 °C; (b) SEM de muestra calcinada a 400 °C; (c) SEM de la muestra calcinada a 800 °C; (d) SEM de muestra preparada a 180 °C, indicando detalle de una esfera quebrada; (e) TEM del borde de una microesfera obtenida a 180 °C; (f) TEM de la muestra calcinada a 800 °C.	36
Figura 3.6.	XRD de MoS_2 obtenido vía solvotermal: (a) a 180 °C y (b) calcinado a 800° C. El asterisco indica reflexiones asignables a MoO_3 .	38
Figura 3.7.	SEM de MoS_2 obtenidos a 180 °C en: (a) isopropanol y (b) p-xileno.	39
Figura 3.8.	SEM de ReS_2 preparado en: (a) isopropanol, (b) ciclohexano, (c) benceno, (d) tolueno.	41
Figura 3.9.	XRD de microesferas de ReS_2 sintetizadas en tolueno y calcinadas a: (a) 400 °C y (b) 800 °C.	43
Figura 3.10.	Micrografías SEM y TEM de ReS_2 microesférico preparado en tolueno y calcinado a 400 °C: (a) SEM de una vista general de las microesferas, (b) TEM de una microesfera, (c) TEM de un borde microesférico.	44
Figura 3.11.	TEM seleccionado para imagen de mapeo de rayos X del material calcinado a 400 °C, insertos indican: renio (verde), azufre (rojo) y carbono (azul).	45
Figura 3.12.	TEM de ReS_2 calcinado a 800 °C: (a) vista general de una microesfera;	46

	(b) borde de la microesfera; (c) detalle del apilamiento de láminas de ReS_2 ; (d) patrón de difracción de electrones.	
Figura 3.13	XPS de los electrones Re 4f de ReS_2 calcinado a: (a) 400 °C y (b) 800 °C.	47
Figura 3.14	XRD de ReS_2 @HDA preparado vía solvotermal a 180 °C en p-xileno.	49
Figura 3.15	FT-IR de ReS_2 @HDA preparado vía solvotermal a 180 °C en p-xileno.	51
Figura 3.16	TEM de ReS_2 @HDA obtenido a 180 °C en p-xileno. Inserto: patrón de difracción de electrones del material.	52
Figura 3.17	Compositos de ReS_2 @HDA: (a) SEM indicando morfología dendrítica; (b)-(c) AFM de la solución sonicada; (d) detalle de (c) y (e) análisis de la sección transversal de (d).	53
Figura 3.18	XRD del composito ReS_2 @HDA calcinado a: (a) 400 °C y (b) a 800 °C.	54
Figura 3.19	SEM del composito ReS_2 @HDA calcinado a 800 °C: (a) vista general y (b) detalle de defectos estructurales.	55
Figura 3.20	STEM de mono-láminas de ReS_2 calcinado a 400 °C: (a) vista general de un agregado en campo claro y (b) detalle del borde de una placa, en campo oscuro. La imagen insertada en (b) representa el patrón SAED del material.	56
Figura 3.21	XRD de MoS_2 @HDA obtenido en p-xileno: (a) a 180 °C y (b) calcinado a 800 °C.	58
Figura 3.22	Mecanismo de formación propuesto para microesferas de ReS_2 /C preparadas vía solvotermal.	64
Figura 4.1	XRD de ReS_2 preparado mediante la asistencia de TOAB y calcinado a 400°C.	66
Figura 4.2	Isoterma de adsorción-desorción de N_2 para una muestra de ReS_2 calcinada a 400°C. En negro adsorción y en rojo desorción.	67
Figura 4.3	Micrografías de ReS_2 preparado a 180°C: (a) SEM vista general del sólido; (b) STEM en campo claro del detalle del borde de una partícula; (c) STEM en campo oscuro del detalle del borde de una microestructura; (d) detalle de la figura (c) con mayor magnificación.	68
Figura 4.4	STEM de mono-láminas de ReS_2 : (a) vista general de un agregado en campo claro; (b) detalle de la Figura (a) en campo oscuro; (c)-(d) detalles de las estructuras de las mono-láminas. Inserto: FFT de la imagen (d).	69
Figura 4.5	EDS de ReS_2 calcinado a 400°C.	70
Figura 4.6	XPS de ReS_2 calcinado a 400°C: (a) niveles electrónicos 4f del renio y (b) niveles electrónicos 2p del azufre	71
Figura 4.7	XRD de ReS_2 preparado en ausencia de TOAB y calcinado a 800 °C en atmósfera de argón.	73
Figura 4.8	Raman de ReS_2 preparado en ausencia de TOAB y calcinado a 800 °C.	73
Figura 4.9	STEM de ReS_2 preparado en ausencia de TOAB: (a) vista general de aglomeración de hojuelas; (b) detalle de láminas apiladas en hojuelas;	74

	(c) detalle de una hojuela indicando distancia interlaminar; (d) patrón de difracción de electrones.	
Figura 4.10	XRD de ReS_2 obtenido vía hidrotermal: (a) a 180°C y (b) calcinado a 400°C .	76
Figura 4.11	Imágenes (a) SEM y (b) STEM de ReS_2 preparado a 180°C ; (c) detalle del borde de una microesfera en campo claro y (d) detalle de Figura (c) en campo oscuro.	77
Figura 4.12	STEM de ReS_2 calcinado a 400°C : (a) coalescencia de microesferas, (b) detalle de las láminas; (c) detalle de los planos (002) mostrando su distancia interplanar	78
Figura 4.13	XPS de ReS_2 calcinado a 400°C : (a) niveles electrónicos 4f del renio y (b) niveles electrónicos 2p del azufre.	79
Figura 4.14	XRD de ReS_2 obtenido vía sulfuración sólido-gas de la sal $(\text{TOA})\text{ReO}_4$.	81
Figura 4.15	ReS_2 obtenido vía sulfuración sólido-gas de $(\text{TOA})\text{ReO}_4$: (a) SEM de una vista general de las partículas; (b) STEM de borde de una partícula (Inserto: patrón difracción de electrones); (c) STEM de cristalitas apilados (Inserto: distancia interplanar de los cristalitas de ReS_2); (d) histograma de frecuencias de tamaño del plano basal.	82
Figura 4.16	EDS de ReS_2 obtenido usando $(\text{TOA})\text{ReO}_4$ como precursor.	83
Figura 4.17	XPS de los niveles electrónicos 4f del renio y 2p del azufre en el material de ReS_2/C obtenido	84
Figura 4.18	XPS de los niveles electrónicos del 1s del carbono en el material de ReS_2/C obtenido.	85
Figura 4.19	Comparación de los espectros de reflectancia difusa UV-vis de: (a) NH_4ReO_4 y (b) $(\text{TOA})\text{ReO}_4$	86
Figura 4.20	Curvas de pérdida de peso y derivada $d\text{TG}/dt$ para el precursor $(\text{TOA})\text{ReO}_4$	87
Figura 4.21	XRD de (a) NH_4ReO_4 y (b) $(\text{TOA})\text{ReO}_4$	88
Figura 4.22	Esquema de la estructura cristalina de la sal $(\text{TOA})\text{ReO}_4$ destacando el plano (011). En púrpura los iones ReO_4^- y en azul los cationes tetraalquilamonio.	89

Lista de abreviaturas

AFM (Atomic force microscopy): Microscopía de fuerza atómica.

CVD (Chemical Vapor Deposition): Deposición química de vapor

DSC (Differential Scanning Calorimetry): Calorimetría diferencial de barrido.

FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy): Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier.

HDA: Hexadecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{NH}_2$)

HDS: Hidrodesulfuración

HER (Hydrogen Evolution Reaction): Reacción de evolución de hidrógeno

JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards): Patrón estándar de difracción de polvo.

MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition): Deposición química de vapor organometálica.

PVD (Physical Vapor Deposition): Deposición física de vapor

SEM (Scanning Electron Microscopy): Microscopía electrónica de barrido

TBA (Tetrabutylammonium): Cation tetrabutilamonio

TEA (Tetraethylammonium): Cation tetraetilamonio

TG (Thermogravimetry): Termogravimetría

TMDC (Transition Metal Dichalcogenides): dicalcogenuros de metales de transición

TOA(Tetraoctylammonium): cation tetraoctilamonio

TOAB (Tetraoctylammonium Bromide): bromuro de tetraoctilamonio

XRD (X Ray Diffraction): difracción de rayos-X de polvos.

Nomenclatura

- ❖ La nomenclatura utilizada para la descripción de nanocompositos intercalados indica al anfitrión inorgánico a la izquierda de la arroba (@), y a la derecha de esta el compuesto huésped. $\text{ReS}_2\text{@HDA}$ indica una intercalación de hexadecilamina en una matriz de sulfuro de renio.
- ❖ La nomenclatura para describir la dispersión de láminas inorgánicas dentro de una matriz de carbono amorfo indica a la lámina inorgánica a la izquierda de la barra diagonal (/) y a la derecha de esta matriz orgánica. MoS_2/C indica un compuesto de láminas de MoS_2 embebidas en un medio carbonáceo.

RESUMEN

El trabajo realizado consistió en el estudio de la síntesis de materiales a base de sulfuro de renio (ReS_2) y el desempeño de una nueva nanoestructura en una reacción de hidrodesulfuración (HDS). Este estudio se basó en el diseño e implementación de nuevas estrategias de síntesis para ReS_2 y de los efectos de agentes orgánicos como directores de estructuras sobre las propiedades de los productos. Se sintetizaron compositos de ReS_2 con diferentes morfologías y arreglos laminares mediante el uso de precursores de renio en diferentes estados de oxidación, con un set de agentes sulfurantes y asistentes orgánicos. El diseño sintético incorporó la evaluación de ciertos fenómenos como el auto-ordenamiento de surfactantes, la formación de sales iónico-plásticas, y aglomeración de materia carbonácea, que están relacionados con la dirección estructural, tanto en la estructuración jerárquica como en la naturaleza de la lámina de ReS_2 .

Los productos obtenidos —caracterizados a través de técnicas cristalográficas, microscópicas, espectroscópicas y térmicas— corresponden a compositos a base de ReS_2 embebido en carbono amorfo. La estructura de los compuestos consiste en nanoláminas con tamaños de planos basales variables (desde 3 nm a 30 nm), pobremente apiladas a lo largo de su eje preferencial (de 1 a 10 láminas apiladas) y con diferentes grados de curvatura laminar. La morfología y naturaleza de las láminas de ReS_2 obtenidas en estos compositos pueden presentar un gran potencial como catalizadores heterogéneos en reacciones de HDS, dado que el desempeño de uno de los compositos obtenidos reveló una mejora en esta reacción comparada a los productos comerciales. Las estrategias de síntesis descritas abren el camino para la preparación de nuevos compositos de renio con propiedades regulables mediante la selección de las variables anteriormente indicadas.

ABSTRACT

The present work encompasses the study of the syntheses of ReS_2 -based materials, and the performance of a new ReS_2/C nanostructure in a HDS reaction. This study is based on the design and implementation of new syntheses strategies for ReS_2 materials and on the effect of organic agents, as structure-directors, on the products' properties.

ReS_2 composites involving different morphologies and laminar arrangements were synthesized through the use of rhenium precursors in different oxidation states, together with a set of sulfidizing agents and organic assistants. The synthetic design comprise the evaluation of certain phenomena like surfactant self-assembly, the formation of ionic-plastic salts, and the agglomeration of carbonaceous matter, which are related with a structural direction, including a hierarchical morphology as well as the nature of the ReS_2 layer.

The obtained products —characterized through crystallographic, microscopic, spectroscopic and thermic techniques— are revealed as composites of ReS_2 embedded in amorphous carbon. The composites' structures consists in poorly stacked (1 to 10 stacked layers) nanolayers with variable basal plane sizes (5 nm to 30 nm) and layered curvature. The morphology and nature of the ReS_2 layers obtained in these composites may present a good potential as heterogeneous catalysts in HDS reactions, as the performance of one of the obtained composited in this reaction revealed an improvement with respect to the commercial products. The described syntheses strategies open a path for the preparation of new rhenium composites, with tunable properties through the selection of the described variables.

PRESENTACION DEL TRABAJO

La presente tesis doctoral será presentada en siete capítulos. El capítulo I corresponde a una introducción de conceptos generales, antecedentes seleccionados de la química del sulfuro de renio, que permitirán formular la hipótesis y objetivos de este trabajo. El capítulo II concentra la metodología experimental empleada y los métodos de caracterización y evaluación de propiedades. Los capítulos III y IV presentan resultados y discusiones específicas para cada una de las dos tipos de síntesis estudiadas, que permiten desarrollar productos a base de sulfuro de renio con propiedades especiales en cuanto a la morfología y microestructura de los mismos. El capítulo V presenta un ensayo catalítico de un compuesto seleccionado en la reacción de hidrosulfuración del 3-metiltofeno. El capítulo VI entrega una discusión general y establece los criterios futuros para el desarrollo sintético del ReS_2 . El capítulo VII consigna las conclusiones más relevantes del trabajo realizado y sus potenciales implicancias dentro del campo. Por último, se entregan todas las referencias bibliográficas citadas además de un apéndice con información suplementaria.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Fundamentos del estudio. El objetivo principal de este trabajo de tesis ha sido la creación de conocimiento fundamental y aplicado en torno a la química del renio, particularmente a aquella del sulfuro de renio. El ReS_2 se considera un miembro más de los dicalcogenuros de metales de transición (Transition Metal Dichalcogenides = TMDC), y como tal se espera presente propiedades semejantes a la del sulfuro de molibdeno[1]. El interés en la química del ReS_2 , que se comenzó a estudiar en forma sistemática a partir de los años setenta [2], ha ido creciendo aceleradamente durante el último tiempo, particularmente en los dos últimos años (**Figura 1.1**). El estudio de Tongay y col. fue esencial para despertar el interés en este material, dado que ellos establecieron que el comportamiento del ReS_2 era totalmente diferente a los sulfuros laminares de la serie de transición[3].

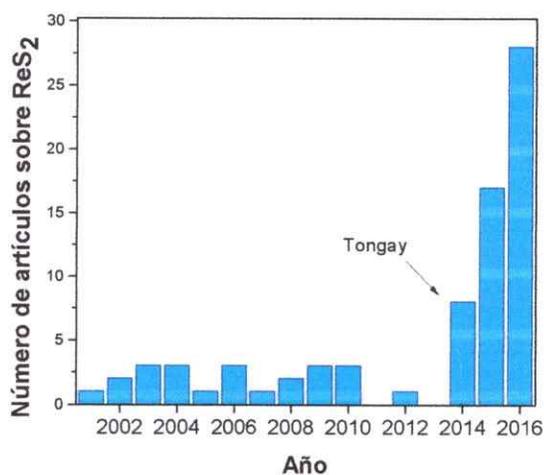


Figura 1.1. Tendencia del número de publicaciones de ReS_2 en los últimos 20 años

En este capítulo se revisan brevemente algunos aspectos de la química del ReS_2 , destacando entre otros la influencia de su estructura laminar altamente anisotrópica sobre las propiedades estructurales, electrónicas y catalíticas del mismo. Se revisa también lo conocido hasta el momento sobre síntesis de sulfuro de renio identificando aspectos no desarrollados para este compuesto en comparación al MoS_2 ; esto debido a que ambos sulfuros comparten propiedades fisicoquímicas y estructurales similares y, también al hecho que el MoS_2 es el compuesto más ampliamente estudiado entre los dicalcogenuros de metales de transición. Finalmente, se enuncia en forma también breve la contribución de este trabajo al conocimiento del sulfuro de renio y de sus aplicaciones.

Aspectos generales del elemento renio (Re). El renio es uno de los elementos más escasos de la corteza terrestre, con una concentración de 0.0004 ppm [1]. No existen menas de este metal para su extracción comercial, por lo que se obtiene principalmente como subproducto en procesos metalúrgicos de otros metales como cobre y molibdeno, siendo Chile uno de los principales productores de este elemento[4]. Anecdóticamente, se ha descrito la presencia de un mineral que presenta una composición de ReS_2 , descubierto en las Islas Kuriles siendo el primer ejemplo de una mineralización de renio macroscópica [5].

El renio, como elemento del grupo 7 del sistema periódico, se localiza entre los metales de transición tempranos y tardíos, generando por tanto compuestos que presentan propiedades intermedias entre sus congéneres extremos (por ejemplo entre Mo y Ru). La configuración electrónica del renio en su estado basal, $[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$, permite la formación de compuestos de renio en estados de oxidación desde $-III$ hasta $+VII$ (d^{10}

hasta d^0). En comparación con el molibdeno en los mismos estados de oxidación, el renio presenta un electrón de valencia adicional, lo cual explica que los compuestos de ambos metales con estequiometría y estructura similares presenten diferentes reactividades químicas[1]. La relación entre estos dos sulfuros puede entenderse considerando que la red cristalina del MoS_2 reducida, MoS_2^- , es isoelectrónica con la de los sulfuros binarios del grupo 7 como ReS_2 y TcS_2 [6].

Sulfuros de metales de transición. El ReS_2 al igual que el MoS_2 pertenecen a la familia de los TMDC con fórmula común MX_2 , donde M indica el metal de transición (M = Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Re) y X representa un calcógeno (S, Se, Te). Estos son compuestos laminares, en los que capas individuales X-M-X —generadas por uniones iónico-covalentes entre metal y el calcógeno— se presentan apiladas a lo largo del eje-c, unidas por fuerzas interlaminares de van der Waals (vdW)[6]. La exfoliación de estos materiales, originando partículas con pocas láminas e incluso láminas individuales, preserva en gran medida las propiedades del material en volumen y, además, conlleva a características adicionales debido a efectos de confinamiento[7].

Durante los últimos años, el interés en la química de los TMDC laminares ha crecido en forma acelerada. Ello, debido particularmente al desarrollo de la química del grafeno, donde se ha demostrado que el control de la dimensionalidad y del grado de apilamiento en un material laminar puede jugar un rol crucial en la determinación de las propiedades fundamentales de los mismos. En este sentido, las láminas de grafeno exhiben fenómenos de materia condensada exóticos, no observables en el grafito [8]. El rápido progreso de la química del grafeno, particularmente las metodologías para la preparación de mono-láminas, ha llevado a la exploración de otros materiales

bidimensionales, como el fósforo negro, nitruro de boro y los TMDC, entre otros [7, 9]. En particular, láminas individuales de TMDC, con estructuras laminares similares a la del grafito, han recibido atención significativa debido a que, además de ser abundantes en la naturaleza, algunos de ellos se comportan como semiconductores, presentando propiedades electrónicas modulables en una zona del espectro complementaria a la del grafeno[10].

En los últimos dos años se ha considerado al ReS_2 como un nuevo miembro de la familia de los TMDC, pero con propiedades especiales[11]. El ReS_2 tiene un comportamiento electrónico, óptico y vibracional que apunta hacia un marcado desacoplamiento entre sus láminas; esto implica que la estructura en multicapas se comportaría prácticamente como una mono-lámina[12, 13]. El *bandgap* del ReS_2 es directo ($E_g=1,5-1,6$ eV) tanto en multicapas (*bulk*) como en la mono-lámina[14]; también su espectro Raman no muestra dependencia al número de láminas apiladas, presentando además una energía de estabilización interlaminar 22 veces menor en comparación al MoS_2 [12, 13]. Esta última característica del ReS_2 en cuanto a su energía de estabilización interlaminar, explica en parte las observaciones descritas en la literatura acerca de la naturaleza amorfa o pobremente cristalina del ReS_2 en condiciones en que otros sulfuros ya presentan reflexiones de Bragg[15].

Los TMDC macroscópicos exhiben una amplia variedad de polimorfos y de politipos de apilamiento (un caso específico de polimorfismo). Los polimorfos más comúnmente encontrados son el 1T, 1T_d, 2H y 3R, cuyas abreviaciones significan trigonal, trigonal distorsionado, hexagonal y romboédrico respectivamente, y el dígito

indica el número de unidades X-M-X en la celda unitaria (número de láminas en la secuencia de apilamiento). El ReS_2 es distinto estructuralmente a los dicalcogenuros comunes o prototípicos, debido a que su estructura octaédrica distorsionada por enlaces Re-Re se propaga en zigzag a través del plano cristalino, lo que produce una distorsión de la estructura, la cual da lugar a propiedades particulares. Algunos autores han sugerido que las significativas diferencias en la estructura del ReS_2 en comparación al MoS_2 , por ejemplo, especialmente en la presencia de enlaces Re-Re, trae consigo diferencias en la estructura electrónica y una subsecuente mayor actividad catalítica derivada de la misma [16].

Hasta el momento no se han descrito polimorfos para el ReS_2 , aceptándose sólo la estructura trigonal distorsionada T_d . Sin perjuicio de lo anterior, existen diferentes opiniones respecto a la descripción cristalográfica del ReS_2 , lo que ha generado ciertas discrepancias en la indexaciones de los patrones de difracción de rayos-X[13, 17-22]. Estas diferencias de indexación radican en la existencia de dos politipos de apilamiento diferentes asignables a $1T_d\text{-ReS}_2$ y $2T_d\text{-ReS}_2$ [23, 24]. Las recientes investigaciones en espectroscopía Raman de ultra baja frecuencia muestran señales asignables a modos vibracionales interlaminares que indican un apilamiento en bicapas a lo largo del eje-c[25]. Este último argumento, reportado recientemente en la literatura, nos ha llevado basar nuestro estudio en la descripción cristalográfica propuesta por Lamfers y col.[24]; que describe una estructura del tipo $2T_d\text{-ReS}_2$. El cristal descrito por Lamfers y col. de ReS_2 está formado por cuatro átomos de Re^{4+} y ocho unidades de iones S^{2-} cristalográficamente independientes, como se observa en la **Figura 1.2**.

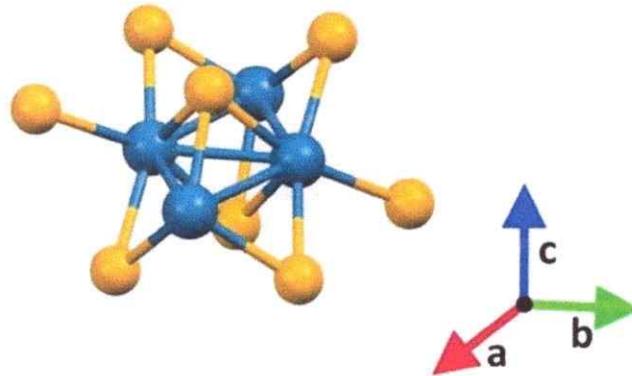


Figura 1.2. Clúster de sulfuro de renio indicando las unidades Re_4S_8 . En azul los átomos de renio y en amarillo los átomos de azufre.

En esta estructura, cada átomo de renio está coordinado a seis átomos de azufre en una geometría aproximadamente octaédrica, y cada pirámide trigonal de azufre está enlazada a tres átomos de renio. Cada átomo de Re-d^3 en la lámina de cationes está unido a tres vecinos mediante enlaces metal-metal generando paralelogramos Re_4 , con sus vértices agudos enlazados en una forma lineal y sus vértices obtusos unidos entre ellos dividiendo cada paralelogramo en dos triángulos que comparten uno de sus lados (**Figura 1.3**). Estos enlaces Re-Re tienen un efecto significativo en los desplazamientos relativos de los átomos de azufre en su empaque cuasi-hexagonal, aumentando la anisotropía de la lámina de ReS_2 en comparación a otros TMDC. La alta anisotropía de estas láminas y su celda unitaria característica llevan a un gran número de modos activos Raman (18), lo que contrasta con la estructura altamente simétrica del MoS_2 que presenta solamente 2 modos activos Raman[13].

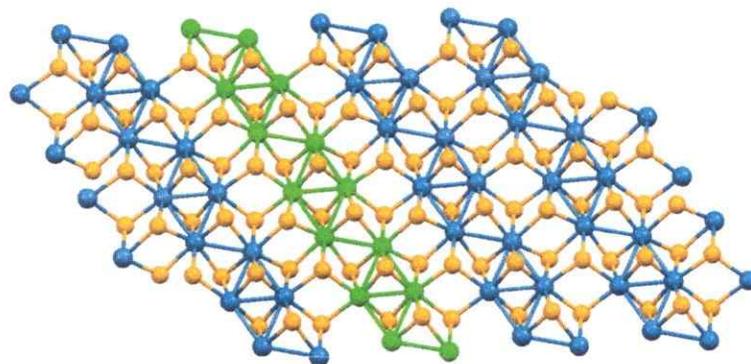


Figura 1.3. Lámina de ReS_2 perpendicular al eje-c. En verde se indica la formación de paralelogramos de Re_4 extendidos de forma lineal.

Los patrones de difracción de rayos-X de polvo del ReS_2 , al igual que los del MoS_2 , pueden ser fácilmente interpretados en términos de la forma e intensidad del pico (002), reflejando el estado de apilamiento laminar; mientras que el conjunto de picos a ángulos superiores ($2\theta > 30^\circ$) pueden proporcionar información acerca de la cristalinidad intralaminar. A diferencia del MoS_2 [26, 27], para el ReS_2 no existen estudios que modelen estructuralmente las láminas en función de la intensidad y ensanchamiento de estos picos. Sin embargo, el análisis del ensanchamiento y corrimiento de los picos muestra correspondencia con aquellos observados para MoS_2 . De esta forma, es posible interpretar las intensidades relativas, así como los corrimientos de los ángulos, como parámetros texturales del material para el ReS_2 , lo que se confirmará en este estudio utilizando microscopía de transmisión electrónica (TEM).

El promedio de tamaño de los planos basales y el apilamiento laminar son los parámetros a considerar para cuantificar la dispersión laminar en sistemas con aplicaciones catalíticas. La **Figura 1.4** presenta los planos más importantes en las

aplicaciones del ReS_2 . El plano basal (001) provee lubricidad y propiedades fotocatalíticas[28]. Este plano se considera inerte en reacciones de HDS para la mayoría de los TMDC; sin embargo algunos autores proponen que debido al carácter metálico de la estructura el plano basal del ReS_2 presenta cierta actividad catalítica, [16]. Por otra parte es totalmente aceptado que los bordes de los planos ($h00$) y ($0k0$) acomodan centros catalíticos en reacciones de catálisis heterogénea. De ello que el evitar la desaparición de estos planos (debido al apilamiento laminar) sea un objetivo primordial en el diseño de nuevas rutas para la síntesis racional de TMDC, en particular en el marco del modelo catalítico Rim-edge de Daage y col[29].

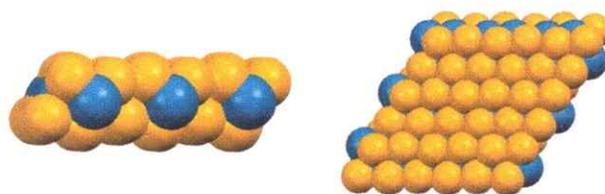


Figura 1.4. Representación de vdW de una lámina de ReS_2 :(a) perpendicular al plano ($h00$) y (b) perpendicular al plano (001). Esferas en azul-renio, esferas en amarillo-azufre.

Síntesis de ReS_2 . La síntesis de sulfuro de renio ha sido pobremente explorada en comparación a la de otros TMDC. Tradicionalmente la síntesis de este compuesto ha estado enfocada hacia aplicaciones catalíticas, especialmente hidrosulfuración (HDS), y ha involucrado métodos tales como la sulfuración en fase gas-sólido y reacciones en solución de precursores como $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, y cloruros (ReCl_4 , ReCl_5) y óxidos de renio (NH_4ReO_4 , Re_2O_7), generalmente dispersos sobre un soporte catalítico[30]. Además de la aplicación tradicional del ReS_2 en catálisis heterogénea, su

síntesis también se ha dirigido al diseño de marcadores tumorales[31], dispositivos optoelectrónicos[32-37] y recientemente hacia el diseño de electrocatalizadores en la reacción de evolución de hidrógeno (HER)[17] y a dispositivos de almacenamiento de energía, principalmente en el desarrollo de nuevos electrodos para baterías ion litio[38]. Dependiendo del tipo de aplicaciones se requieren materiales con diferentes características estructurales particulares involucrando por lo tanto diferentes estrategias de síntesis. Arbitrariamente podemos diferenciar los métodos de síntesis de alta energía (orientados hacia dispositivos opto-eléctricos) de aquellos de comparativamente baja energía (orientados hacia catálisis heterogénea, marcadores tumorales y dispositivos de almacenamiento de energía), los cuales se comentan brevemente en los párrafos siguientes.

Las síntesis de alta temperatura se orientan hacia la obtención de cristales extendidos y altamente orientados de ReS_2 obtenidos por métodos de deposición de vapor, como CVD y PVD[39]. El ReS_2 cristalino así obtenido ha permitido entender las particulares propiedades de transporte electrónico de las mono-lámina de ReS_2 , en una química análoga a la del grafeno[34]. Asimismo se ha logrado obtener otras formas alotrópicas del ReS_2 como fullerenos y nanotubos, principalmente por métodos de sulfuración directa, MOCVD e impregnación química sobre un nanotubo de carbono como soporte[22, 40, 41].

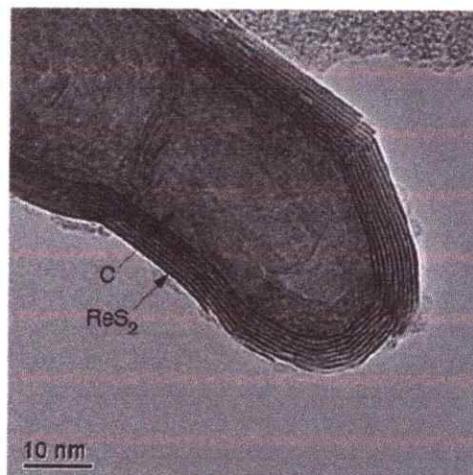


Figura 1.5. Ejemplo de un nanotubo de ReS_2 . Adaptado desde referencia[41].

Los materiales obtenidos por síntesis de bajas temperaturas en general comprenden desde sólidos amorfos a aquellos pobremente cristalinos, con tamaños de planos basales de ReS_2 y morfologías jerárquicas modulables. La síntesis de nanopartículas coloidales de ReS_2 suspendidas en etilenglicol se ha logrado a partir de la reacción de NaReO_4 con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, catalizada por HClO_4 , a temperatura ambiente. El precipitado es principalmente ReS_2 amorfo (en cuanto a su cristalinidad), y presenta una morfología esferoidal con tamaño promedio de partícula de 5.5 nm[31]. Estas características permiten que este tipo de nanoestructuras sea aplicable como marcadores en terapias anti cáncer [42, 43]. El sulfuro de renio amorfo rico en azufre se ha obtenido mediante la reacción de Re_2O_7 , con dimetilformamida (DMTF), usado como agente sulfurante, en tolueno y a temperatura ambiente[44].

Jacobsen y col. han sintetizado ReS_2 mediante la descomposición y sulfuración de tetratioperrenato de tetraetilamonio, $(\text{TEA})\text{ReS}_4$, con $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a 400°C , logrando un producto amorfo de alta área superficial ($>50\text{m}^2/\text{g}$) y alta actividad catalítica en

HDS[45]. Esta última síntesis de ReS_2 es la única en la cual el precursor de renio presenta un componente orgánico (catión TEA); sin embargo el efecto del carbono amorfo derivado de este componente, así como la estructura cristalina de estos precursores metal-orgánicos, no han sido interpretados desde un punto de vista estructural. Considerando esto último, nos parece interesante encarar un nuevo acercamiento a la síntesis de composites de ReS_2/C involucrando la sulfuración directa ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$) de una sal metal-orgánica voluminosa de renio; donde el aislamiento del catión orgánico pueda modular la reacción de sulfuración y la naturaleza de las láminas de ReS_2 .

Entre las estrategias de síntesis de baja temperatura, es importante destacar las síntesis de tipo solvotermal/hidrotermal, las cuales permiten la obtención de TMDC con morfologías exóticas y pobre cristalinidad. En este tipo de preparaciones los parámetros que determinan la naturaleza de los productos obtenidos involucran el tipo de precursor, solventes, así como la asistencia de agentes orgánicos. Esto principalmente debido a que las condiciones hidrotermales permiten la nucleación y crecimiento de ciertos planos cristalinos, que generalmente derivan en estructuras sin una orientación preferencial y con altas concentraciones de defectos estructurales[46].

La morfología microesférica en particular ha llamado la atención dada su versatilidad en aplicaciones tanto mecánicas[47, 48] como catalíticas [49]. La morfología microesférica se ha logrado mediante el uso de plantillas orgánicas[50] o por un proceso que involucra un carbonilo de metal de transición y un solvente coordinante. En este último caso, la síntesis de partículas microesféricas de sulfuros de Mo, Ru y Rh, en particular, ha involucrado la formación de una suspensión coloidal intermediaria

derivada de la interacción carbonilo/solvente[51, 52]. Esto queda claro en la síntesis de microesferas de MoS_2 , donde solo se han logrado obtener utilizando solventes coordinantes (i-propanol, n-butanol, etilenglicol, etc.) como se muestra en la **Figura 1.6**.

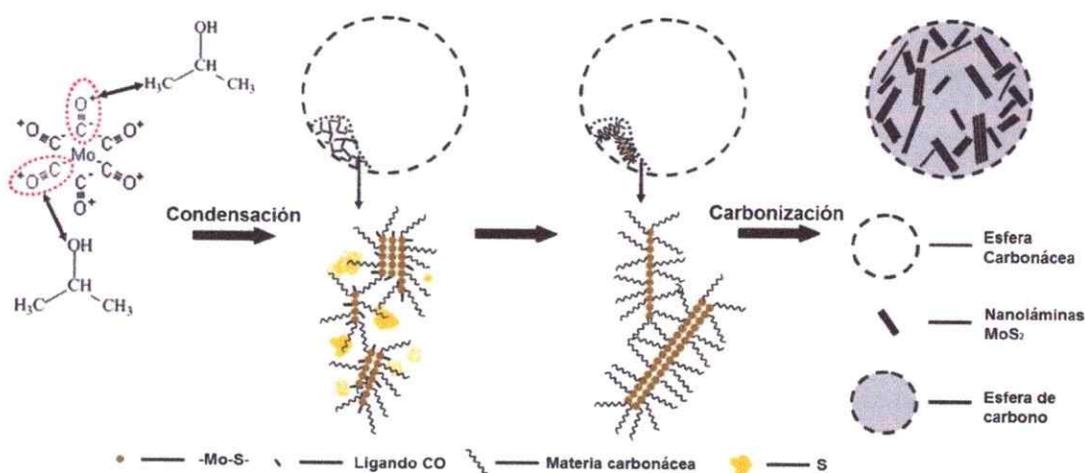


Figura 1.6. Representación del proceso del proceso de formación de microesferas de MoS_2/C . Adaptado desde referencia[53].

En cuanto a la síntesis de partículas microesféricas de sulfuro de renio se ha descrito solamente una aproximación, consistente en la reacción en solución de ReCl_4 o ReCl_5 con Li_2S en acetato de etilo como solvente[15]. En consideración a lo anterior, en este estudio se propuso el desarrollo de una nueva síntesis de ReS_2 microesférico vía ruta solvotermal, similar a la síntesis de sulfuros de Mo, Ru y Rh anteriormente mencionada[51-53], prestando particular atención al mecanismo de la estructuración esférica así como a los factores que la regulan. Un antecedente a considerar en esta nueva química del sulfuro de renio es el hecho que los clústeres de ReS_2 , con una disposición octaédrica de ligantes en torno al centro metálico, poseen un

comportamiento catalítico similar al del paladio y platino[54]. Esta similitud, particularmente en lo referente a la selectividad en la condensación de ciertas especies, se ha atribuido al hecho de que el átomo de renio, al aceptar densidad electrónica desde los ligantes azufre, se torna isoelectrónico con los metales del grupo del platino. Con el fin de dilucidar los procesos involucrados, así como los posibles mecanismos asociados a la formación de las microesferas de ReS_2/C , se desarrolló una serie de reacciones en las que sólo varió el solvente; ello, buscando determinar posibles sinergias entre el solvente y el precursor organometálico. Estos experimentos permiten establecer que el solvente juega un rol fundamental en la morfología del sulfuro de renio obtenido a partir del carbonilo de renio en condiciones solvotermales. Los experimentos aquí descritos muestran morfologías solvo-dependientes para el ReS_2 , que son completamente diferentes a aquellas de otros TMDC preparados vía reacción solvotermal [53].

Síntesis racional de TMDC, diseño de nuevos catalizadores. Una desventaja de los catalizadores laminares como el MoS_2 y el ReS_2 es que el número de sitios activos se ve limitado a los bordes de estas láminas. Entonces, para lograr una aplicación efectiva de estos dicalcogenuros, es necesario incrementar el número de sitios activos así como la comunicación entre las láminas y el substrato catalítico. Nuevas formas de mejorar la disposición de sitios activos se han logrado mediante diferentes estrategias de síntesis. Así por ejemplo, se ha desarrollado extensivamente una química para controlar el apilamiento, tamaño, defectos y carácter metálico de los TMDC en general. A nuestro mejor entender, estas estrategias de control estructural y electrónico no han sido desarrollados para el ReS_2 .

En general, la incorporación de carbono en la estructura inorgánica de los TMDC provoca cambios sensibles en sus propiedades estructurales y fisicoquímicas, las que logran, por ejemplo, mejorar la actividad catalítica[55, 56] y la conductividad eléctrica[57] de los compositos. La inserción de especies orgánicas entre los planos laminares ha mostrado ser una forma eficiente para evitar el apilamiento preferencial de TMDC laminares, y de exponer bordes activos (por ejemplo planos $(0k0)$ y $(h00)$) durante el crecimiento de los cristales. Las síntesis que incorporan la asistencia de agentes orgánicos, por ejemplo surfactantes, ha permitido resolver de cierta forma este problema. Dentro de este tipo de preparaciones es posible identificar metodologías que involucran la formación de una meso-fase, es decir que presentan patrones de difracción con picos a bajo ángulo[58], y los que no forman mesofases, donde el surfactante actúa como plantillas mejorando las propiedades texturales de los sólidos sintetizados[59].

INVESTIGACIÓN PROPUESTA

HIPÓTESIS

- Las similitudes y diferencias entre la química del ReS_2 y aquella del MoS_2 permitirán, por una parte, utilizar estrategias de síntesis análogas y, por otra, la exploración de nuevas estructuras con propiedades que respondan a las particularidades estructurales y electrónicas propias del renio.
- Las reacciones asistidas por agentes orgánicos ya sea surfactantes o cationes voluminosos obstaculizan el crecimiento de los cristales de ReS_2 , lo que permitirá la obtención de estructuras con tamaño regulable y ricas en defectos.
- La estabilización de ReS_2 pobremente estacado y de planos basales nanométricos traerá consigo un incremento en la actividad catalítica de estos nuevos materiales en HDS.

ESTRATEGIAS PARA LA VALIDACIÓN DE LA HIPÓTESIS

En el estudio de los sulfuros de metales de transición tradicionalmente se ha considerado que la química del disulfuro de renio debería ser similar a aquella del disulfuro de molibdeno, principalmente debido a que ambos compuestos tienen la misma composición, estado de oxidación, y naturaleza laminar, así como estructuras moleculares parecidas[1]. De ello se podría esperar que la reactividad química involucrada en diferentes métodos de preparación sea similar para ambos compuestos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, comparando especies con el metal en el mismo estado de oxidación, el renio siempre tiene un electrón de valencia más que el molibdeno. En el caso de la química molecular de los metales de transición una diferencia de sólo un electrón, que muchas veces puede incluso ser no-enlazante, puede ser menor. Sin embargo, ese exceso electrónico tiene mucha mayor importancia en sistemas extendidos, en general en los sólidos. No sólo las propiedades ópticas y eléctricas pueden ser influenciadas por la presencia de electrón, sino que también en ámbitos como la morfología de las partículas, y las propiedades de los productos como catalizadores heterogéneos. Conocer lo anterior constituye parte importante de la novedad científica de este trabajo. El descubrimiento de esto último parece ser el responsable del acelerado desarrollo de la química del sulfuro de renio de los últimos dos años.

En este contexto, nos pareció conveniente encarar el estudio de nuevos productos a base de ReS_2 tomando como modelo la experiencia existente sobre su análogo de molibdeno ampliamente estudiado durante varias décadas[6]. Esto, considerando principalmente los dos tópicos más investigados en la química del MoS_2 : compuestos de

intercalación y materiales con propiedades catalíticas. Un ejemplo de lo anterior son los experimentos descritos en el capítulo III, donde se muestra una nueva estrategia para la síntesis de ReS_2 pobremente cristalino vía un tratamiento solvotermal, comparando los resultados con aquellos obtenidos en forma paralela para el MoS_2 .

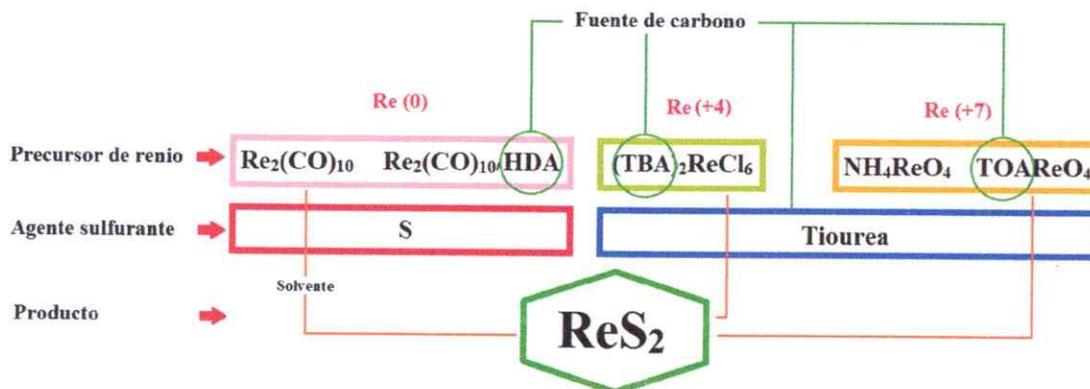
Entre las variables más generales e importantes a considerar para el diseño de una síntesis de TMDC se cuentan el precursor del metal, la fuente del calcogenuro o agente calcogenante, pero también el método de síntesis y las condiciones de reacción. En nuestro caso particular debemos también considerar la fuente de carbono.

Entre los compuestos de renio más conocidos se cuentan los óxidos cuyas propiedades dependen del estado de oxidación del elemento. Aquellos con el elemento en estado de oxidación más alto (+5, +6, +7) son óxidos ácidos mientras que aquellos en estados de oxidación +4 o menor tienen comportamiento típico de óxido metálico. Para los efectos de este trabajo consideramos esencialmente dos tipos de precursores: Un compuesto con el renio en su estado máximo de oxidación, Re(VII) , específicamente una sal de amonio del ion perrenato; y otro con el metal en estado de oxidación muy bajo, carbonilo de renio (0), $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Ambos compuestos electrónicamente muy estables, con una configuración de gas inerte en torno al metal. Sólo incidentalmente nos referiremos al uso de renio (IV) como precursor. Una variable importante para este trabajo es la fuente de carbono, no sólo por su naturaleza química sino que también por su volumen molecular. En el caso de las síntesis con el carbonilo de renio la principal fuente de carbono resultó ser el solvente orgánico. También se probó el utilizar para ello la adición de un surfactante neutro, la hexadecilamina (HDA). En el caso del precursor

de renio en altos estado de oxidación, la fuente de carbono fue el contra ión de la sal de perrenato utilizada.

En relación a los métodos de síntesis, en general privilegiamos la vía solvo- o hidrotermal por ser energéticamente más suave ($<180\text{ }^{\circ}\text{C}$) y, además, menos conocida en el campo de los compuestos de renio. Sin embargo, a fin de comparar resultados se utilizó también la reacción sólido-gas, método convencional que trabaja a temperaturas medianamente altas ($\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$). El solvente puede ser orgánico o agua, ello está generalmente determinado por el precursor, ciertamente que el uso de carbonilo de renio como precursor obliga a trabajar en un medio orgánico.

Independientemente de las variables utilizadas —análogamente a lo ya conocido para el MoS_2 — el producto consiste en ReS_2 . Sin embargo la textura, microestructura y en general la morfología del material resultante depende en nuestro caso de la estrategia y condiciones para la síntesis. Dentro de la complejidad del problema sugerimos algunos mecanismos plausibles para la formación de los productos de ReS_2 jerárquicamente microestructurados. La racionalización de estos resultados considerando el conocimiento existente sobre las propiedades estructurales y electrónicas del sulfuro de renio esperamos contribuyan a la síntesis racional de productos con propiedades catalíticas promisorias.



OBJETIVOS

Objetivo general. Contribuir al conocimiento fundamental de la química del renio mediante nuevas estrategias de síntesis y estudio de propiedades de nuevos materiales orgánico-inorgánicos a base de ReS_2 , orientados a entender los mecanismos involucrados en su formación, así como a establecer relaciones estructura/morfología y propiedades catalíticas de estos materiales.

Objetivos específicos

1. Síntesis de matrices laminares de ReS_2 usando aminas alifáticas y de cadena larga como directores de estructura utilizando un precursor organometálico.
2. Síntesis de micro- y nanoestructuras de ReS_2 mediante métodos solvotermiales.
3. Síntesis de materiales de ReS_2 pobremente cristalinos y ricos en defectos
4. Caracterización de los productos obtenidos
5. Evaluar propiedades catalíticas de productos seleccionados de materiales basados en ReS_2 .
6. Correlacionar aspectos estructurales y morfológicos con las propiedades de cada sistema.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los reactivos utilizados en cada síntesis se describen en la **Tabla 2.1**, todos estos corresponden a productos comerciales, y se utilizaron sin purificación previa.

Tabla 2.1 Reactivos y solventes utilizados.

Reactivo o solvente	Laboratorio	Pureza
Re ₂ (CO) ₁₀	Sigma-Aldrich	98 %
Mo(CO) ₆	Sigma-Aldrich	99.9 %
ReCl ₃	Sigma-Aldrich	-
K ₂ ReCl ₆	Sigma-Aldrich	99.9 %
NH ₄ ReO ₄	Sigma-Aldrich	99 %
ReS ₂	Alfa-Aesar	98.6 %
Azufre	Sigma-Aldrich	99.5 %
Tiourea	Sigma-Aldrich	99 %
H ₂ S (15%)/H ₂	Linde	-
Bromuro de tetraoctilamonio (TOAB)	Sigma-Aldrich	98 %
Bromuro de tetrabutylamonio (TBAB)	Sigma-Aldrich	98 %
Hexadecilamina (HDA)	Sigma-Aldrich	98 %
Agua desionizada	-	Resistividad: 18MΩ cm
Etanol	Merck	p.a
Acetona	Merck	p.a
p-xileno	Sigma-Aldrich	99 %
Tolueno	Sigma-Aldrich	99.8 %
Benceno	Sigma-Aldrich	99.8 %
Iso-propanol	Sigma-Aldrich	p.a
Hexano	Winkler	p.a
Éter etílico	Merck	p.a

2.2 Procedimientos de síntesis

Síntesis de ReS₂ a partir de un precursor de renio (0) en p-xileno. Para la obtención de ReS₂ microesférico se utilizó una razón molar 1:4; esto es 0.3 mmol de Re₂(CO)₁₀ y 6.0 mmol de azufre elemental dispersos en 8 mL de p-xileno como solvente. Esta mezcla se calentó a 180 °C durante 24 h en un reactor de 10 mL de acero recubierto con Teflón. El producto de reacción es un precipitado negro; este sólido se purificó posteriormente mediante la evaporación del solvente y con lavados sucesivos con acetona y éter etílico.

Síntesis de MoS₂ a partir de un precursor de molibdeno (0) en p-xileno e isopropanol. Para la obtención de MoS₂ microesférico se usa razón molar 1:2; esto es 0.7 mmol de Mo(CO)₆ y 1,4 mmol de azufre elemental dispersos en 8 mL de p-xileno como solvente. Esta mezcla se calentó a 180 °C durante 24 h en un reactor de acero recubierto con Teflón. El producto de reacción es un precipitado negro; este sólido se purificó posteriormente mediante la evaporación del solvente y lavados sucesivos con acetona y éter etílico. Este mismo procedimiento se llevó a cabo utilizando isopropanol como solvente, en las mismas condiciones de síntesis.

Síntesis de ReS₂ a partir de un precursor de renio (0) variando el solvente. Para evaluar el efecto del solvente en la sulfuración de Re₂(CO)₁₀ se realizaron una serie de reacciones utilizando en todas ellas 0,3 mmol de Re₂(CO)₁₀ y 6.0 mmol de azufre elemental dispersos en 8 mL del solvente, benceno, hexano, isopropanol, p-xileno o tolueno. Cada mezcla se calentó a 180 °C durante 24 h en un reactor de acero recubierto

con Teflón de 10 mL de capacidad. Todos los productos de reacción consistieron en un precipitado negro; estos sólidos se purificaron posteriormente con acetona y éter-etílico.

Síntesis de ReS_2 a partir de un precursor de renio (0) en tolueno. Para la obtención de ReS_2 microesférico se utilizó una razón molar 1:4; esto es 0.3 mmol de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ y 6,0 mmol de azufre elemental dispersos en 8 mL de tolueno como solvente. Esta mezcla se calentó a 180 °C durante 24 h en un reactor de 10 mL de acero recubierto con Teflón. El sólido obtenido es un precipitado negro, que se purificó posteriormente mediante la evaporación del solvente y con lavados sucesivos con acetona y éter etílico. El sólido se calcinó a 400 °C y 800 °C bajo atmosfera de argón a un flujo de 20 mL/min, en un horno horizontal, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Las temperaturas finales se mantuvieron durante 1.0 h. Este material se utilizó posteriormente para probar su desempeño en la hidrodesulfuración del 3-metiltiofeno.

Síntesis de un compuesto intercalado de $\text{ReS}_2@HDA$. Para la obtención de compositos $\text{ReS}_2@HDA$ se utilizó una razón molar 1:4:1; esto es, 0.3 mmol de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, 1.2 mmol de azufre elemental, y 0.3 mmol de hexadecilamina (HDA) dispersos en 8 mL de p-xileno como solvente. Esta mezcla se calentó a 180 °C durante 24 h en un reactor de acero recubierto con Teflón de 10 mL. El material obtenido es una suspensión oleosa estable, que se purificó posteriormente mediante la evaporación del solvente y con lavados sucesivos con acetona y éter etílico.

Síntesis de ReS_2/C a partir de $\text{ReS}_2@\text{HDA}$. El sólido de ReS_2 intercalado por HDA se calcinó a 400 °C y 800 °C bajo atmosfera de argón a un flujo de 20 mL/min, en un horno horizontal, en una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Las temperaturas finales se mantuvieron durante 3.0 h.

Síntesis de un compuesto intercalado de $\text{MoS}_2@\text{HDA}$. Para la obtención de MoS_2/HDA se utilizó una razón molar 1:2:1; esto es 0.7 mmol de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 1.4 mmol de azufre elemental, y 0.7 mmol de hexadecilamina (HDA) dispersos en 8 mL de p-xileno como solvente. Esta mezcla se calentó a 180 °C durante 24 h en un reactor de acero recubierto con Teflón de 10 mL. El material obtenido corresponde a un precipitado negro, este fue lavado posteriormente con acetona y éter-etílico.

Síntesis de MoS_2/C a partir de $\text{MoS}_2@\text{HDA}$. El sólido de MoS_2 intercalado por HDA se calcinó a 800 °C bajo atmosfera de argón a un flujo de 20 mL/min, en un horno horizontal, en una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Las temperaturas finales se mantuvieron durante 0.5 h.

Síntesis de ReS_2 a partir de un precursor de renio (IV) usando una sal metal-orgánica. Para la obtención de ReS_2 a partir de un precursor de renio (IV) se utilizó una razón molar 1:4; esto es 0.3 mmol de $(\text{TBA})_2\text{ReCl}_6$ y 6.0 mmol de azufre elemental dispersos en 8 mL de p-xileno como solvente. Esta mezcla se calentó a 180 °C durante 24 h en un reactor de 10 mL de acero recubierto con Teflón. El producto de reacción es un precipitado negro; este sólido se purificó posteriormente mediante la evaporación del

solvente y lavados sucesivos con acetona y éter etílico. Para esta reacción fue imposible utilizar una sal de tetraoctilamonio debido a que no se logró un producto de pureza adecuada.

Síntesis del precursor $(TBA)_2ReCl_6$. 6,0 mm de hexaclororenato de potasio (IV), K_2ReCl_6 , disueltos en 30 mL de agua se agregaron a una disolución de 1.2 mmol de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) disuelto previamente en 10 mL de agua a 70 °C. Inmediatamente se formó un precipitado verde por reacción de intercambio iónico. El producto, lavado con agua y etanol, se secó a temperatura ambiente.

Síntesis de ReS_2/C a partir de una sal metal-orgánica de renio (VII mediante síntesis sólido-gas). Para obtener sulfuro de renio, el precursor se descompuso térmicamente en una atmósfera reductora: se colocó $(TOA)ReO_4$ en un reactor tubular, se calentó a 400 °C a 2 °C/min bajo un flujo de H_2S (15%) en gas hidrógeno y se mantuvo bajo esas condiciones por cuatro horas. Luego, se dejó enfriar la muestra de forma natural hasta temperatura ambiente.

Síntesis del precursor $(TOA)ReO_4$. 6.0 mmol de perrenato de amonio NH_4ReO_4 disuelto en agua (30 mL) se añadieron a 6.0 mmol de bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) previamente disuelto en una solución de 10 mL de agua y 5 ml de etanol a 70°C. Se formó inmediatamente un precipitado blanco de $(TBA)ReO_4$ por reacción de intercambio iónico; el producto se lavó con agua destilada y se dejó secar al aire, a temperatura ambiente.

2.3 Caracterización

Análisis térmico (DTG, TG). El estudio del comportamiento térmico de los compuestos obtenidos se realizó mediante análisis DTG y TG en el instrumento Q600 TA. La muestra se calentó bajo una atmósfera de helio a una velocidad de 10°C/min hasta 800°C en un intervalo de temperatura ambiente hasta 800°C.

Difracción de Rayos-X (XRD). Los patrones de difracción del polvo de rayos X (XRD) se obtuvieron mediante un difractómetro de polvo Philips X'pert MPD operando a 30 mA y 40 kV, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($k = 1.54060 \text{ \AA}$) en un rango de 1.7° a 70° con un paso de 0.02° y un tiempo de paso de 1.0 s a temperatura ambiente.

Espectroscopía fotón electrónica de rayos-X (XPS). Los espectros XPS de los materiales de sulfuro se realizaron en un sistema compuesto SPECS GmbH personalizado, utilizando un analizador hemisférico PHOIBOS 150 WAL y una fuente de rayos X μ -FOCUS 500. Todos los datos se obtuvieron utilizando mediante un monocromador de rayos-X Al $\text{K}\alpha$ (1486.6 eV, 110 W), energía de paso de 50 eV y un modo de lente de alta intensidad.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). Los espectros se registraron en un espectrógrafo infrarrojo SPECTRUM 100 FT-IR Perkin Elmer en un rango de medición de 4000-350 cm^{-1} con un ajuste de longitud de onda de 0.1 cm^{-1} a

1600 cm^{-1} , resolución espectral: 0.4 cm^{-1} , utilizando muestras diluidas en KBr en forma de pastillas.

Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis). Los espectros de reflectancia difusa se registraron con un espectrofotómetro CARY 300 SCAN (VARIAN) en un rango de longitudes de onda 200-800 nm a temperatura ambiente.

Microscopía de transmisión electrónica de barrido (STEM). Se realizó microscopía de transmisión electrónica de barrido y espectroscopía dispersión de energía de rayos X (EDS) utilizando un microscopio electrónico JEOL 2000FS operando a 200kV.

Microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se obtuvieron en un microscopio electrónico JEOL JIB 4500 operado a 15 kV.

2.4 Propiedades

Propiedades catalíticas en hidrotratamiento: Hidrodesulfuración del 3-metiltiofeno.

La hidrodesulfuración del 3-metiltiofeno se realizó en fase vapor usando un reactor de flujo de cama fija (15 mm ID) recubierto en una manta calefactora. El reactor se cargó con 100 mg de catalizador diluido en 1g de SiC. Antes de realizar las pruebas catalíticas, los catalizadores se secaron bajo un flujo de N₂ a 50 mL min⁻¹ a 150 °C por 0.5 h. La reacción se realizó a presión atmosférica a diferentes temperaturas en el rango 280-340 °C. La saturación de hidrogeno con 3-metiltiofeno se obtuvo mediante burbujeo de hidrógeno (70 mL min⁻¹) en un contenedor de 3-metiltiofeno líquido a 20 °C (a la concentración molar típica de 3-metiltiofeno saturado a 0°C). En cada experimento, las condiciones de equilibrio se alcanzaron después de 1 h bajo flujo. Los productos de reacción se analizaron usando un cromatógrafo de gases (Agilent-7820, FID) equipado con una columna DB-1 (30 metros de longitud).

CAPÍTULO III

CARACTERIZACIÓN DE ReS_2 A PARTIR DE UN PRECURSOR DE RENIO (0)

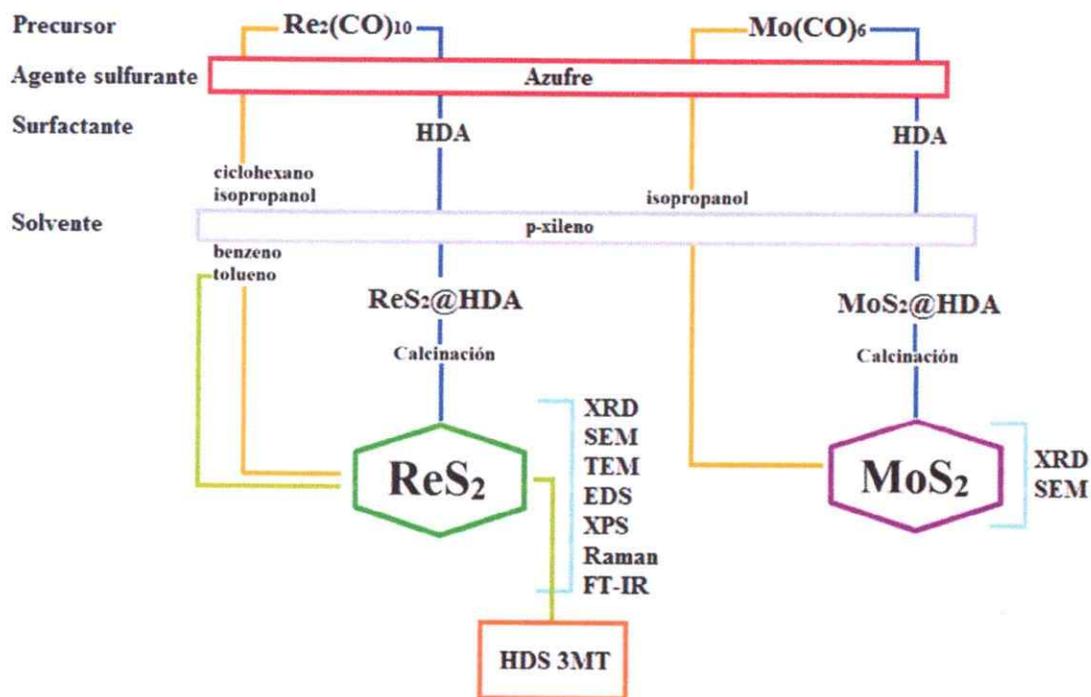
Este trabajo de tesis busca esencialmente estudiar el efecto de las condiciones de preparación de sulfuro de renio sobre sus propiedades morfológicas y estructurales. En ese contexto, lo descrito en este capítulo se realizó intentando obtener conocimiento sobre: (i) una nueva forma para preparar ReS_2 específicamente a partir de un precursor de Re en estado de oxidación cero, siguiendo una ruta similar a las ya informadas para MoS_2 ; (ii) la tendencia del ReS_2 para intercalar especies anfífilas en comparación con el ya bien conocido comportamiento del MoS_2 ; y (iii) la posibilidad de utilizar los compuestos intercalados para obtener láminas nanoestructuras de ReS_2/C .

En este capítulo se describe la caracterización de microesferas de ReS_2/C obtenidas en alto rendimiento a través de una ruta solvotermal de un paso (sección 3.1). Esta síntesis involucra la sulfuración de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ con azufre elemental, utilizando p-xileno como solvente. En orden a obtener conocimiento del mecanismo conducente a la estructuración esferoidal del sulfuro de renio y su validez para otros TMDC, se sintetizó sulfuro de molibdeno a partir del mismo tipo de precursor y bajo idénticas condiciones de reacción (sección 3.2). Como una forma de investigar la importancia del medio en la morfología de los productos, la misma reacción se realizó en varios solventes diferentes (benceno, ciclohexano, isopropanol, tolueno) (sección 3.3). Adicionalmente, se

prepararon microesferas de ReS_2/C usando tolueno como solvente para evaluar su desempeño en HDS (Sección 3.4).

Complementando lo anterior, se estudió también la síntesis de ReS_2 en presencia de hexadecilamina (HDA) (secciones 3.5-3.6); esto permitió además comparar el comportamiento de los sulfuros de renio y molibdeno frente a la intercalación de especies anfífilas, y así evaluar su potencial uso como precursores de sulfuros altamente exfoliados (sección 3.7). Como parte de las conclusiones de lo descrito en este capítulo, se sugiere además un posible mecanismo para la estructuración microesférica del ReS_2/C .

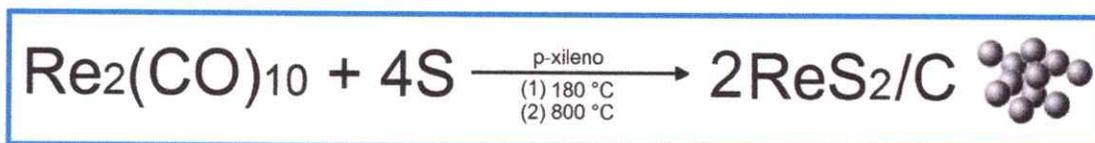
El esquema siguiente describe en forma gráfica las principales variables involucradas en lo descrito en este capítulo.



3.1 Caracterización estructural y morfológica de ReS₂/C obtenido en p-xileno

Se preparó ReS₂ pobremente cristalino mediante una reacción de descarbonilación oxidativa de carbonilo de renio con azufre elemental, bajo condiciones solvotermales usando p-xileno como solvente. El ReS₂ se obtiene en forma de arreglos microséricos definidos.

El esquema siguiente consigna los principales precursores, productos y condiciones de reacción utilizado en la síntesis solvotermal de ReS₂/C en p-xileno. En los párrafos siguientes se describen la caracterización y propiedades estructurales y morfológicas de los productos, tal como se obtienen de la reacción hidrotermal (180 °C) así como de aquellos obtenidos tras un tratamiento de templado (800 °C) en atmosfera de argón.



Difracción de rayos-X. Los patrones XRD del ReS₂ preparado solvotermalmente en p-xileno a 180 °C y del mismo producto tras su calcinación a 800 °C se muestran en la **Figura 3.1** Ambos perfiles son típicos de compuestos de ReS₂ de baja cristalinidad. Como se observa en la **Figura 3.1a**, el sólido obtenido a 180 °C presenta dos picos de difracción ensanchados centrados en 2θ=14° y en 2θ=33°. Este perfil de XRD es indicativo de fases amorfas de ReS₂[31]. La **Figura 3.1b** muestra el patrón de difracción

del sólido calcinado a 800 °C en atmosfera de argón; en este patrón se observa un mayor número de picos de difracción de mayor intensidad relativa en $2\theta=12.9^\circ$, 32.7° , 43.4° , 48.7° , y 58.1° , indexables a los planos (002), (200), (006), (030), y (220) de la estructura cristalina del ReS_2 triclinico (JCPDS 89-0341). El pico ensanchado y sobresaliente (002) es indicativo de un pobre apilamiento a lo largo del eje-c así como de cierto grado de desorden de las hojuelas de ReS_2 . Este producto al ser comparado con el ReS_2 cristalino, presenta un corrimiento a bajo ángulo del pico (002), que corresponde a una expansión de la distancia interplanar de aproximadamente un 13 %. El origen de este cambio estructural puede atribuirse a posibles defectos de apilamiento o a la curvatura de las láminas de ReS_2 en arreglos estructurales de morfología esférica [50].

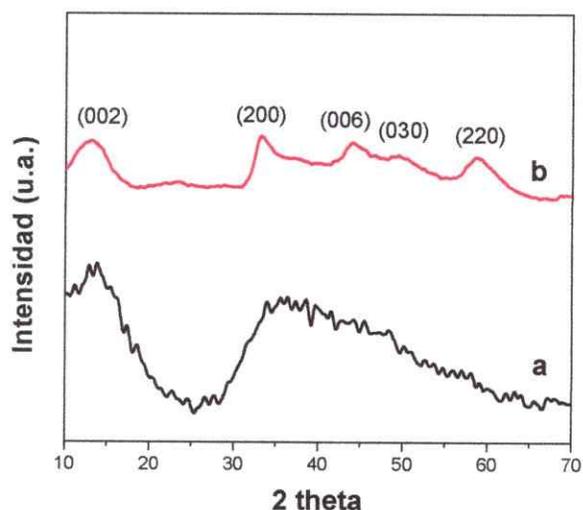


Figura 3.1. XRD de ReS_2 obtenido vía solvotermal en p-xileno: (a) a 180 °C y (b) calcinado a 800 °C.

La variación de la distancia del plano (002), asociada al templado de la muestra, es significativa en comparación a las variaciones informadas en la literatura para otros

TMDC; por ejemplo el MoS_2 generalmente muestra expansiones de ese plano menores al 10%[50]. Este resultado es consistente con las bajas interacciones de van der Waals entre las láminas de ReS_2 en el sólido (18 meV)[13].

Espectroscopía de energía dispersiva. La relación S/Re para la muestra preparada en p-xileno y la cantidad relativa de carbono en los productos obtenidos se determinaron por análisis EDS. La **Figura 3.2** muestra una relación S/Re de 2.91 para la muestra preparada a 180 °C y una relación de 1.59 para el producto de calcinación. La concentración de carbono en estas microesferas disminuye durante el proceso de calcinación desde 9.8 a 4.5 % en masa (**Tabla 3.1**). La baja relación S/Re para el producto calcinado puede ser explicada por el reemplazo de azufre por carbono, un hecho típico en dicalcogenuros de metales de transición preparados en ambientes ricos en carbono[56].

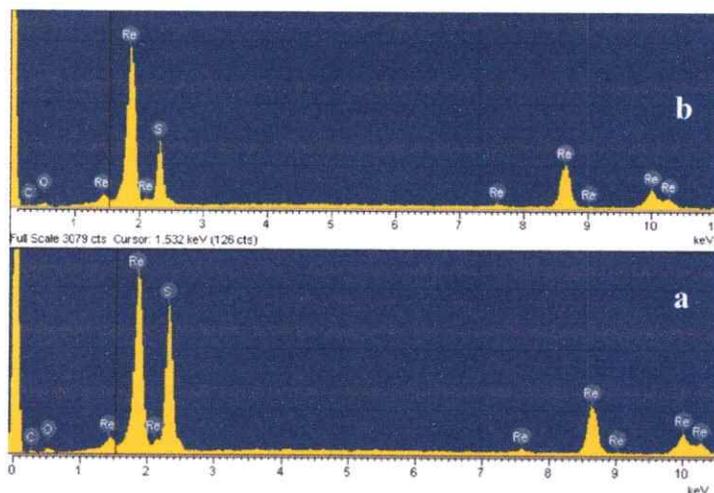


Figura 3.2 EDS de ReS_2 obtenido vía solvotermal en p-xileno: (a) a 180 °C y (b) calcinado a 800 °C.

Tabla 3.1 Composición elemental de Re, S y C, de ReS₂ preparado vía solvotermal en p-xileno y calcinado a 800 °C.

Compuesto	S/Re	C/Re
ReS _{2,91} /C 180°C	2.91	2.66
ReS _{1,59} /C 800°C	1.59	0.98

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. La naturaleza química de la materia carbonácea de las microesferas preparadas en p-xileno se investigó por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). Los espectros de las microesferas obtenidas a 180 °C y de su producto de calcinación a 800 °C se muestran en la **Figura 3.3**. En la muestra obtenida directamente de la autoclave se detectaron bandas características del producto de polimerización del p-xileno (poli-p-xilileno); específicamente en 1496 cm⁻¹ una banda correspondiente al estiramiento carbono-carbono arílico; en 1020 cm⁻¹, vibraciones de deformación de los hidrógenos arílicos; dos bandas de baja intensidad en 2923 cm⁻¹ y 2860 cm⁻¹ para el estiramiento C-H alifático; y una banda en 1445 cm⁻¹ correspondiente a un modo de deformación C-H₂ [60]. La banda ancha en la región 1000-1200 cm⁻¹, observada tanto en la muestra obtenida directamente de la autoclave como en su producto de calcinación, corresponde al solapamiento de bandas atribuidas a especies carbonáceas, incluyendo algunas bandas asociadas al poli-p-xilileno[61]. En la muestra obtenida directamente de la autoclave se detectan además dos bandas anchas, cercanas a 1936 cm⁻¹ y 2021 cm⁻¹, las cuales son características para complejos de renio tricarbonílicos, remanentes del proceso de descarbonilación oxidativa[62]. En la muestra calcinada estas bandas se encuentran ausentes, indicando la completa descarbonilación del precursor de renio[53, 62]. Las

señales escasamente visibles entre 1500 y 1600 cm^{-1} se pueden asignar a estiramientos asimétricos C=O y C-O-C de los grupos éster asociados a los productos de oxidación del polímero formado; estas bandas desaparecen durante el proceso de calcinación. La naturaleza de la materia carbonácea presente en las microsferas preparadas a 180 $^{\circ}\text{C}$, que sería mayoritariamente polimérica, se explicaría por la reticulación (crosslinking) de especies poliméricas producidas por descomposición del solvente aromático. Esta materia polimérica podría actuar como surfactante, envolviendo a las láminas de ReS_2 durante la organización de las microsferas.

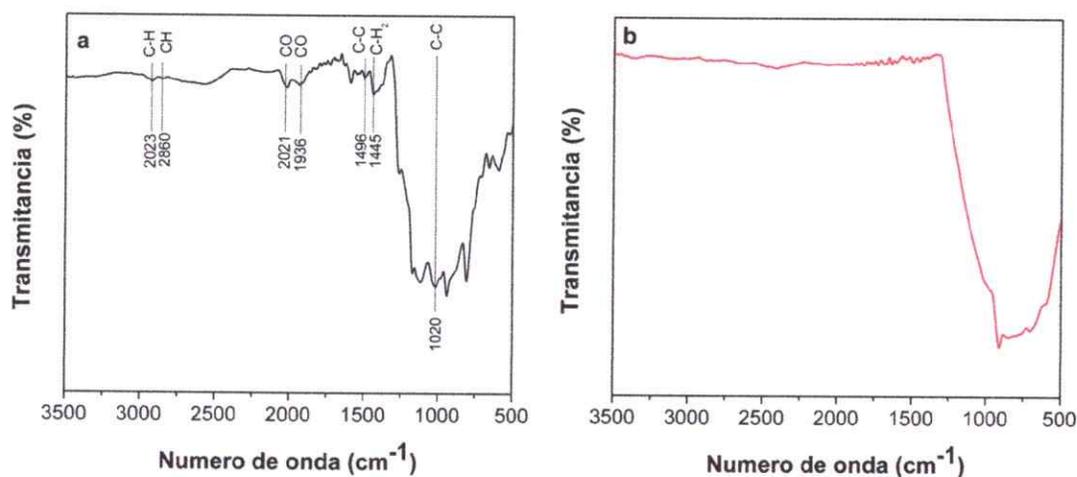


Figura 3.3. FT-IR de ReS_2 obtenido vía solvotermal en p-xileno: (a) a 180 $^{\circ}\text{C}$ y (b) calcinado a 800 $^{\circ}\text{C}$.

Espectroscopía Raman. La formación de ReS_2 en las muestras se corroboró mediante espectroscopía Raman. La **Figura 3.4** muestra los espectros Raman de las muestras preparadas en p-xileno antes y después del templado. La formación de ReS_2 en la muestra calcinada se confirma por la presencia de las señales características en 157 cm^{-1}

y 212 cm^{-1} asignadas a modos vibracionales del tipo E_g y A_g , correspondientes a las vibraciones de las láminas de ReS_2 dentro y fuera del plano, respectivamente. Estos resultados concuerdan con aquellos recientemente publicados por Tongay y col.[13].

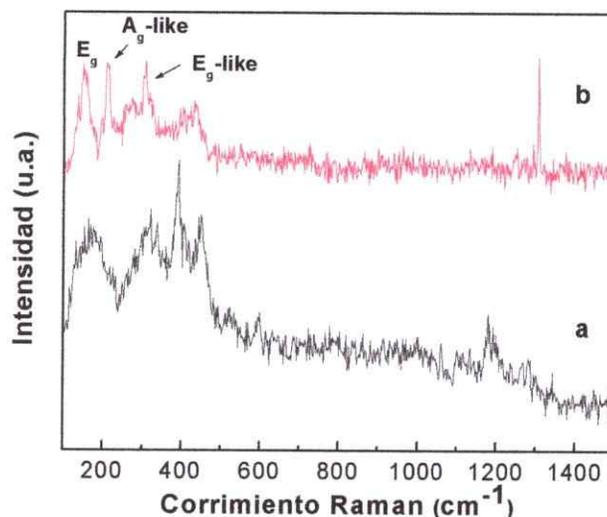


Figura 3.4. Raman de ReS_2 obtenido vía solvotermal en p-xileno: (a) a 180°C y (b) calcinado a 800°C .

Microscopía electrónica. Las imágenes SEM de la **Figura 3.5** muestran que la formación de microesferas es prácticamente cuantitativa. El producto consiste enteramente de esferas discretas y lisas, con diámetros en el rango $0.4 - 2.8\ \mu\text{m}$ y un promedio de $1.4\ \mu\text{m}$. Durante el proceso de calcinación a $400\ ^\circ\text{C}$ las microesferas conservan su forma y tamaño; sin embargo en el tratamiento a $800\ ^\circ\text{C}$ las esferas tienden a perder integridad estructural, encogiéndose ligeramente en el proceso; esto se explica principalmente debido a la pérdida de materia carbonácea y al crecimiento de los planos basales de los cristalitos de ReS_2 . El análisis de una esfera quebrada (**Figura 3.5d**) indica que el interior es estructuralmente homogéneo y denso, sin estratificación interna,

lo que descarta una disposición interna radial o concéntrica de las láminas de ReS_2 . Como se evidencia en la micrografía TEM (**Figura 3.5e**), las microesferas de ReS_2/C extraídas directamente de la autoclave tienen una microestructura densa con bordes abiertos y bien definidos. La micrografía TEM de la microesfera calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 3.5f**) muestra claramente que en ese proceso se produce un crecimiento de las láminas de ReS_2 . Se detectan además cristalitas pobremente apilados, sin una orientación preferencial dentro de la microesfera, que muestran la curvatura de algunas láminas.

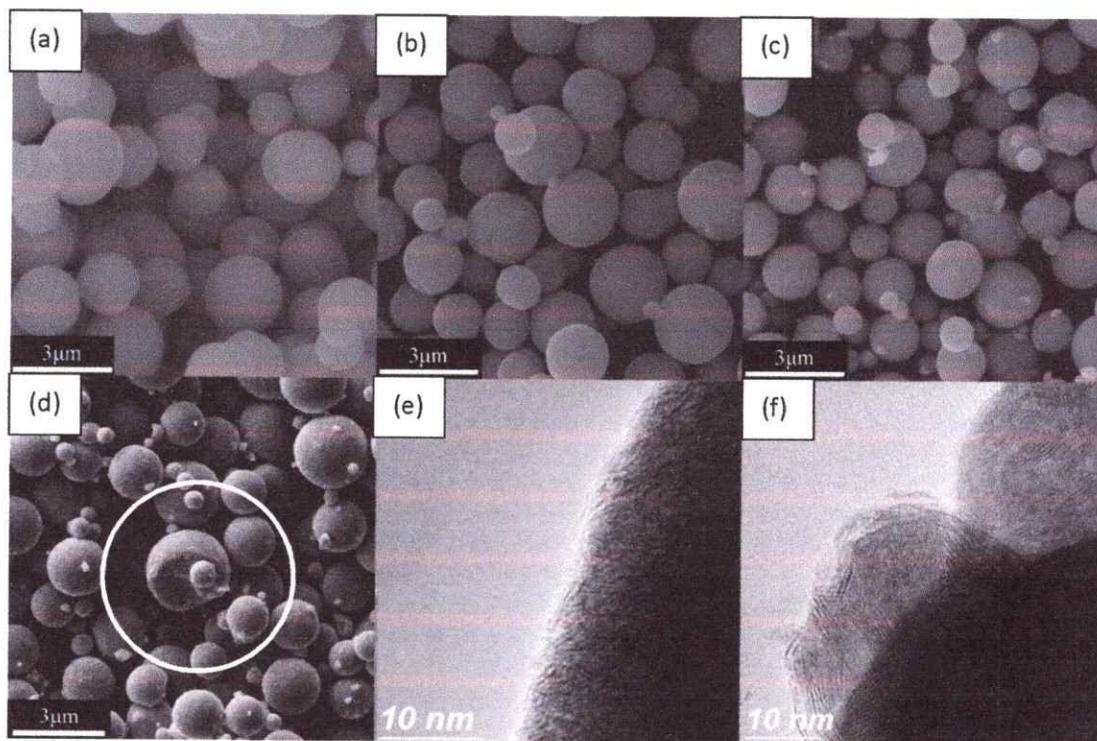
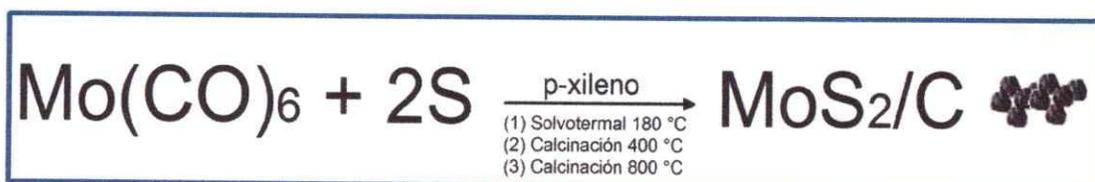


Figura 3.5. Micrografías de ReS_2 obtenido vía solvotermal en p-xileno: (a) SEM de muestra obtenida a $180\text{ }^\circ\text{C}$; (b) SEM de muestra calcinada a $400\text{ }^\circ\text{C}$; (c) SEM de muestra calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$; (d) SEM de muestra preparada a $180\text{ }^\circ\text{C}$, indicando detalle de una microesfera quebrada; (e) TEM del borde de una microesfera obtenida a $180\text{ }^\circ\text{C}$; (f) TEM de la muestra calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 Comparación estructural y morfológica de MoS₂ y ReS₂ obtenidos en p-xileno

Entre los dicalcogenuros de metales de transición laminares, el sulfuro de molibdeno es el elemento más representativo de esta familia de compuestos, siendo por lo tanto el más estudiado entre su congéneres. Al comienzo de este trabajo se estableció que la química del sulfuro de renio sería esencialmente análoga a la del sulfuro de molibdeno. En ese contexto pareció interesante contrastar las propiedades morfológicas de los sulfuros de Mo y Re preparados ambos por el mismo método y condiciones. Esto especialmente cuando la formación de microsferas de MoS₂ había sido previamente informada en la literatura[53]. En ese contexto se realizó la preparación solvotermal de MoS₂ consignada en el esquema siguiente.



En los párrafos siguientes se describe la caracterización estructural y morfológica del MoS₂ obtenido, así como un análisis morfológico comparativo de ambos sulfuros.

Difracción de rayos-X. Los patrones XRD de las muestras de MoS₂ preparado solvotermalmente en p-xileno a 180 °C, así como del producto tras su calcinación a 800 °C por 0.5 h se muestran en la **Figura 3.6**. El perfil del difractograma mostrado en la

Figura 3.6a corresponde a MoS₂ amorfo y se observa un pico ensanchado cercano a $2\Theta = 40^\circ$, además de dos picos ensanchados en aproximadamente $2\Theta = 33^\circ$ y 58° , indexables a los planos (100) y (110) del 2H-MoS₂, respectivamente[59]. La reflexión de baja intensidad cercana a $2\Theta = 14,4^\circ$, es indicativa de un bajo apilamiento del plano (002). En la **Figura 3.6b** se muestra el perfil XRD de la muestra calcinada a 800 °C en una atmósfera de argón durante 0.5 h. Se observa una reflexión de Bragg (002) más intensa, correspondiente a MoS₂ apilado. Todos estos picos son indexables al 2H-MoS₂ cristalino, con reflexiones de Bragg (002), (100), (103), (105), (110) y (008). El corrimiento de un 1.55 % del pico (002) a bajo ángulo, con respecto al 2H-MoS₂ cristalino, es indicativo de cierta tensión y plegamiento de las láminas[63].

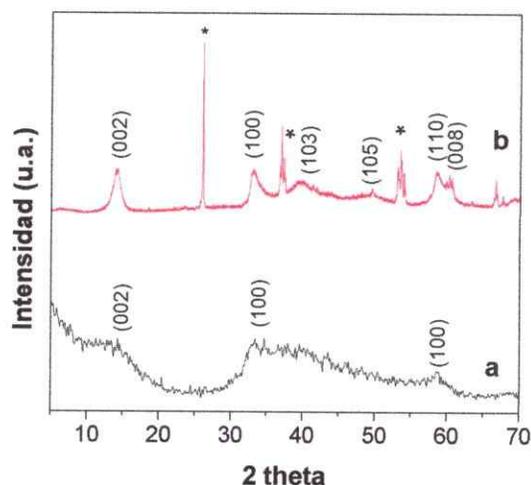


Figura 3.6. XRD de MoS₂ obtenido vía solvotermal en p-xileno: (a) a 180 °C y (b) calcinado a 800° C. El asterisco indica reflexiones asignables a MoO₃.

Microscopía electrónica. Las imágenes SEM de la **Figura 3.7** muestran MoS₂ obtenido utilizando i-propanol y p-xileno. La **Figura 3.7a** muestra microesferas sólidas de MoS₂ con tamaños en el rango de 200-500 nm, mientras que la **Figura 3.7b** muestra agregados

granulares de MoS₂ con tamaños entre 150 y 300 nm. Estos resultados indican que la formación de MoS₂ microesférico presenta rutas de estructuración aparentemente opuestas a la del ReS₂, donde claramente se observa que el p-xileno no forma estructuras esféricas en MoS₂ pero si en ReS₂.

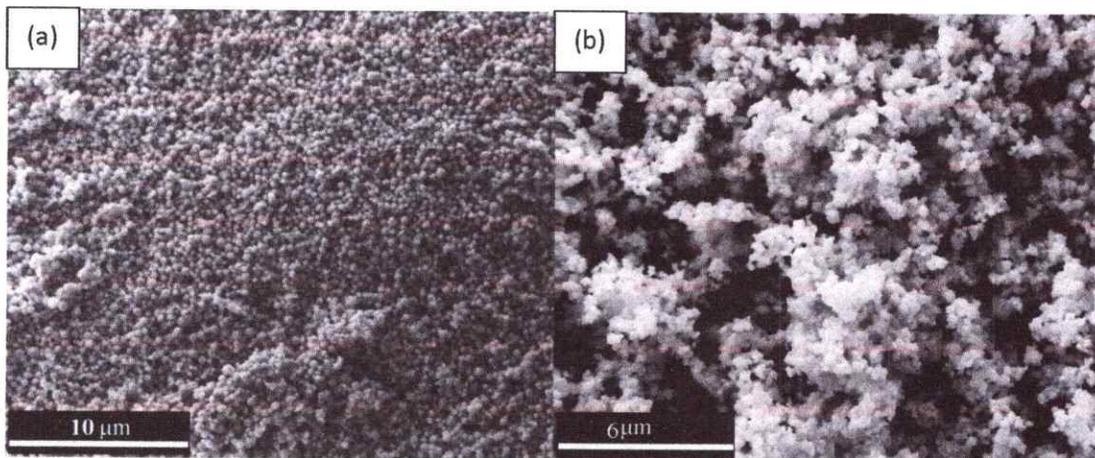


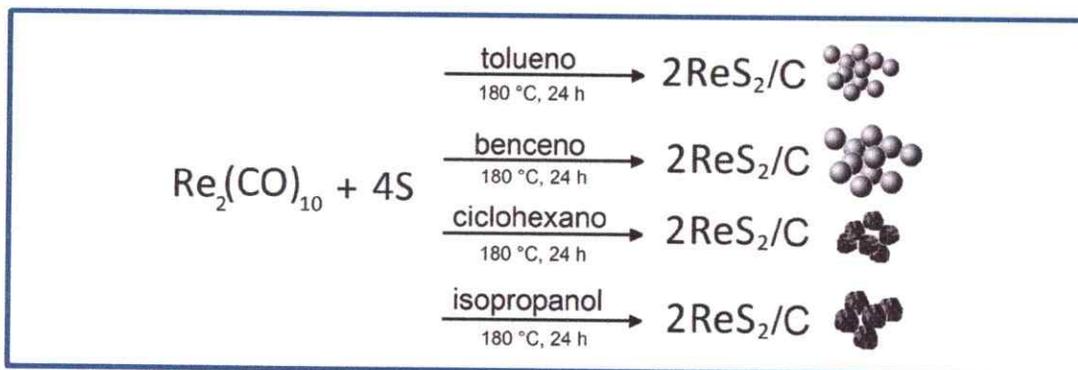
Figura 3.7. SEM de MoS₂ obtenido a 180 °C en: (a) isopropanol y (b) p-xileno

Se ha informado en la literatura que la morfología esférica en el MoS₂ preparado solvotermalmente es producida por la agregación y condensación de materia carbonácea durante la reacción solvotermal. El mecanismo propuesto para la estructuración microesférica consiste en la interacción de un solvente coordinante (por ejemplo: i-propanol, n-butanol, etilenglicol) con los grupos carbonilos del metal, mediante una reacción de condensación alcohólica[53]. La formación de un coloide de materia carbonácea permite la formación de las microesferas a través de un mecanismo de LaMer[64]. Cuando esa reacción se realiza en un solvente no coordinante, como el p-xileno, no se produce condensación con los grupos carbonilos y por lo tanto no se

alcanza una concentración de materia carbonácea suficiente para formar el coloide necesario para estructurar microesferas. Ello explicaría la morfología tipo grano del MoS₂ obtenido en este trabajo, en concordancia con trabajos reportados anteriormente[65] (**Figura 3.7b**).

3.3 Efecto del solvente sobre la morfología de ReS₂

De acuerdo a lo analizado en la sección anterior, la morfología esférica del sulfuro de renio obtenido por descarbonilación oxidativa del carbonilo de renio con azufre vía solvotermal, estaría fuertemente influenciada por el solvente utilizado en la reacción. Por ello resultó interesante estudiar esa misma reacción en otros solventes, específicamente benceno, ciclohexano, i-propanol, p-xileno y tolueno. Como se consigna en el esquema siguiente, las reacciones se realizaron en forma idéntica a la reacción en p-xileno descrita en la primera sección de este capítulo. Como se describe en el párrafo siguiente el análisis morfológico comparativos de los productos se realizó utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM).



Microscopía electrónica. Las imágenes SEM de las microesferas preparadas en diferentes solventes se muestran en la **Figura 3.8**. Es evidente que la morfología de los

productos depende de la naturaleza química de los solventes empleados. Cuando se utilizan solventes aromáticos se obtienen solo partículas microesféricas, discretas y uniformes. El conteo de al menos 300 partículas, indica valores promedio de diámetro de $0.79 \mu\text{m}$ y $1.31 \mu\text{m}$ preparados usando tolueno y benceno.

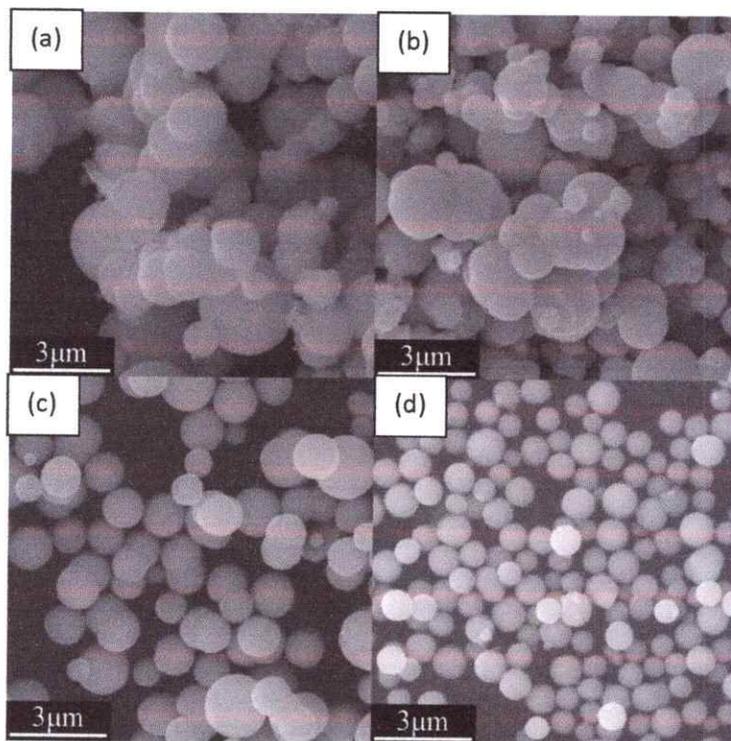


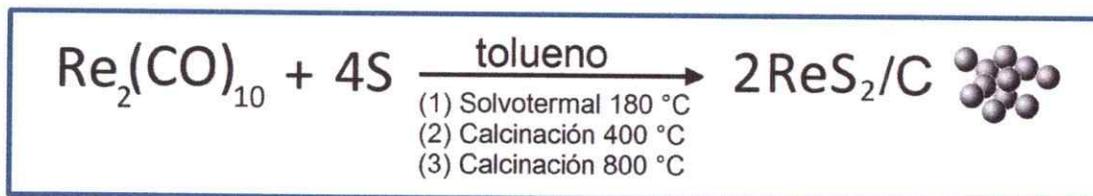
Figura 3.8 SEM de ReS_2 preparado en: (a) isopropanol, (b) ciclohexano, (c) benceno, (d) tolueno.

Por otro lado, el uso de solventes no aromáticos (isopropanol, ciclohexano) genera principalmente morfologías botroidales, y sólo una pequeña cantidad de microesferas discretas (**Figura 3.8a-b**). La formación de algunas partículas microesféricas en isopropanol (**Figura 3.8a**) podría ser explicada de acuerdo al mecanismo propuesto por Tao y col. de forma análoga a la formación de MoS_2

microesférico[53]. En contraste con lo anterior, la síntesis usando ciclohexano produjo principalmente granos cuasi-esféricos y aglomerados botroidales (**Figura 3.8b**). De este último ejemplo podemos inferir que la cantidad de materia carbonácea derivada de la reorganización del ciclohexano es insuficiente para la estructuración de un arreglo esférico, resultando una colección de partículas no uniformes.

3.4. Caracterización de microesferas de ReS_2/C obtenidas en tolueno

De acuerdo a los resultados descritos en la sección anterior, la preparación de compositos de sulfuro de renio (ReS_2/C) con morfología esférica resulta mejor cuando se utilizan solventes aromáticos. Así, en los tres casos estudiados, p-xileno (sección 3.1), benceno, y tolueno (sección 3.2) se obtienen partículas esféricas lisas y muy regulares con un excelente rendimiento. Sin embargo el tamaño medio y su distribución para las partículas obtenidas son diferentes. Dada la potencialidad de este tipo de productos como catalizadores, este trabajo contempla también la realización de pruebas preliminares de la actividad catalítica de productos seleccionados (Capítulo V). Considerando la monodispersión, y el menor tamaño de las microesferas de ReS_2/C preparado utilizando tolueno como solvente, se procedió a caracterizar detalladamente este producto, para evaluar posteriormente su desempeño en una reacción de HDS.



Difracción de rayos-X. En la **Figura 3.9** se muestran los patrones de XRD de los productos de calcinación a 400 °C y a 800 °C de las microesferas de ReS₂ sintetizadas usando tolueno. Las microesferas calcinadas a 400 °C muestran un patrón de difracción típico de un producto amorfo, desplegando principalmente sólo dos picos de difracción y ambos muy ensanchados (**Figura 3.9a**).

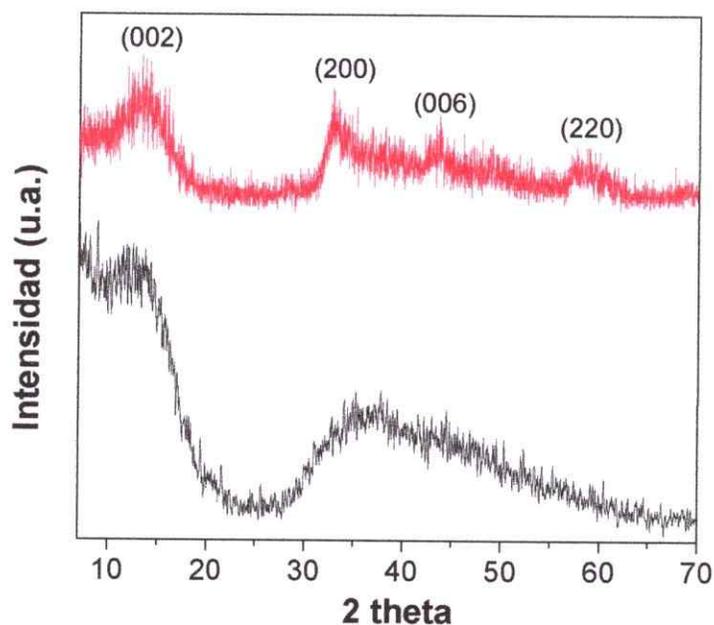


Figura 3.9 XRD de microesferas de ReS₂ sintetizadas en tolueno y calcinadas a: (a) 400 °C y (b) 800 °C.

El primer pico se ubica en la región de bajo ángulo ($2\theta = 14^\circ$) y el segundo se encuentra entre 30° y 60° en 2θ . El plano (002) característico del ReS₂ en $2\theta = 14.5^\circ$ se

encuentra ensanchado, lo que indica cristalitas con un bajo apilamiento laminar en su dirección preferencial. La colección de reflexiones ubicadas entre $2\theta = 30^\circ$ y 60° no se encuentra bien resuelta, lo cual es característico de dominios nano-cristalinos[31]. La muestra tratada a 800°C en atmosfera de argón muestra un aumento en su cristalinidad a consecuencia del crecimiento de sus planos basales, así como al apilamiento de las láminas a lo largo del eje preferencial del ReS_2 (**Figura 3.9b**). Este patrón de difracción es consistente con el del ReS_2 triclinico (JCPDS 89-0341)[24]. Las reflexiones anchas entre $2\theta = 30^\circ$ a 60° pueden ser asignadas a los planos (200), (006), (030) y (220).

Microscopía electrónica. La **Figura 3.10** muestra imágenes SEM y TEM de las microesferas calcinadas a 400°C . La **Figura 3.10a** muestra que estas esferas son mayoritariamente discretas y de superficie suave con un diámetro promedio de $0.79\ \mu\text{m}$.

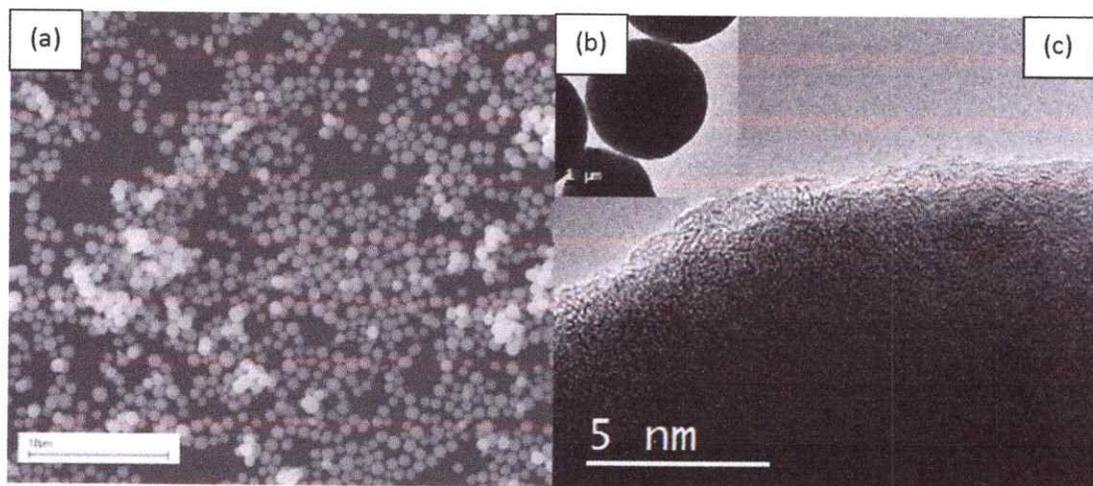


Figura 3.10 Micrografías SEM y TEM de ReS_2 microséférico preparado en tolueno y calcinado a 400°C : (a) SEM de una vista general de las microesferas, (b) TEM de una microesfera, (c) TEM de un borde microséférico.

La **Figura 3.10b** muestra que el material es compacto y perfectamente esférico con bordes bien definidos; la naturaleza de esos bordes se puede observar por TEM, como se ilustra en la **Figura 3.10c**. Esta imagen muestra que el borde de la microesferas es abierto, componiéndose de pequeñas láminas de ReS_2 orientadas de forma aleatoria hacia su superficie. La distribución de renio, azufre y carbono obtenida mediante espectroscopía EDS se presenta en la **Figura 3.11**.

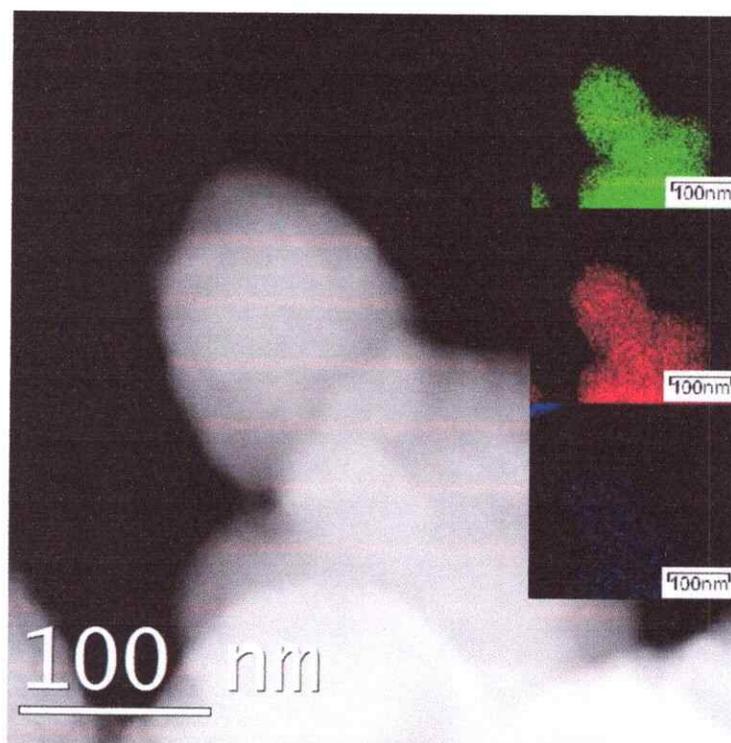


Figura 3.11. TEM seleccionado para imagen de mapeo de rayos X del material calcinado a 400 °C, insertos indican: renio (verde), azufre (rojo) y carbono (azul).

El mapeo por rayos X indica un alto porcentaje de renio (verde) y azufre (rojo) en la microesfera, mientras que el carbono (azul) se encuentra en baja proporción. También se puede observar que el carbono se encuentra distribuido homogéneamente dentro de la microesfera, estructurando la fase inorgánica. La proporción elemental S/Re medida para el catalizador tratado a 400 °C es de 2.46, presentando un exceso de azufre con respecto al valor teórico para el ReS_2 . En el caso del sólido tratado a 800 °C se encontró un valor de S/Re= 2.015 el cual corresponde a ReS_2 . La **Figura 3.12** muestra micrografías TEM de las microesferas calcinadas a 800°C, revelando detalles morfológicos y nanoestructurales de los agregados de ReS_2/C .

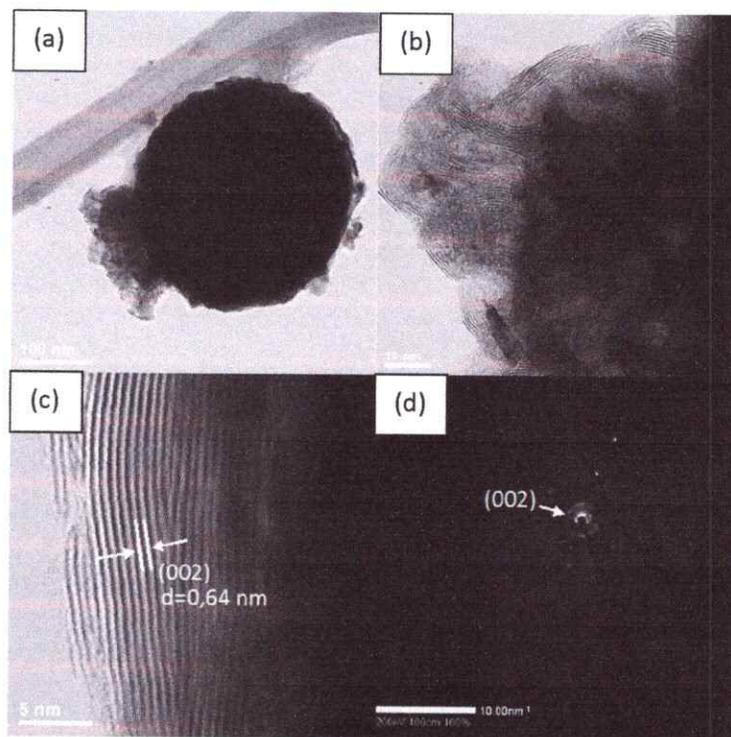


Figura 3.12. TEM de ReS_2 calcinado a 800 °C: (a) vista general de una microesfera; (b) borde de la microesfera; (c) detalle del apilamiento de láminas de ReS_2 ; (d) patrón de difracción de electrones.

Los defectos estructurales, como dislocaciones en los bordes de las láminas, generalmente inducen una heterogeneidad del espaciamiento a lo largo del eje-c (**Figuras 3.12a-b**). Esto se observa claramente al medir las distancias interplanares en diferentes posiciones de la micrografía, encontrándose distancias interlaminares variables entre 0.56 a 0.7 nm. La red cristalina muestra distancias entre planos acorde con el espaciamiento al plano (002) del ReS₂ cristalino (**Figura 3.12c**) y al patrón de difracción de electrones (**Figura 3.12c**)[17, 38, 66].

Espectroscopía foto-electrónica de rayos-X. La **Figura 3.13** muestra los espectros foto-electrónicos de rayos X del renio en las microesferas calcinadas a 400 °C y 800 °C en atmosfera de Ar. En las **Figuras 3.13a-b** se observan los dobletes característicos del Re⁺⁴ en el ReS₂, correspondientes a los electrones Re 4f_{7/2} con una energía de enlazamiento de 42.1 eV (**Figura 3.13a**) y 42.3 eV (**Figura 3.13b**)[67].

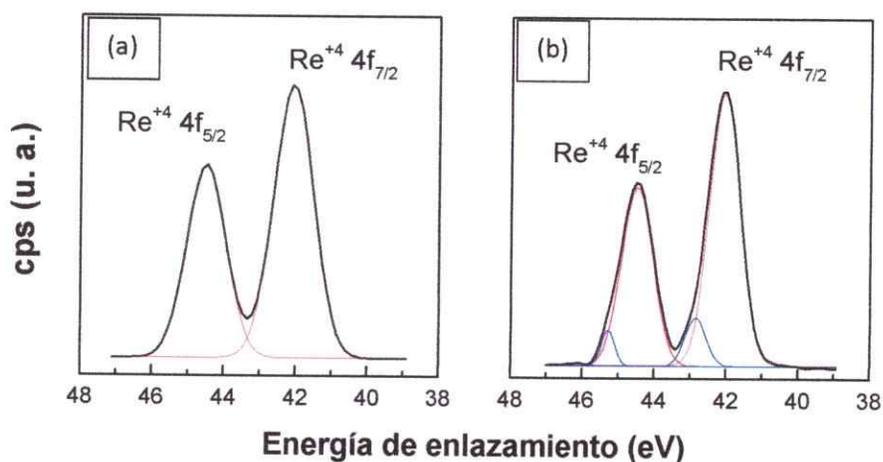


Figura 3.13. XPS de los electrones Re 4f de ReS₂ calcinado a: (a) 400 °C y (b) 800 °C.

En el ajuste de las curvas aparece además una componente menor de la emisión del Re $4f_{7/2}$ en 42.86 eV, que se puede atribuir a ReO_3 .

3.5 Intercalación de un surfactante en ReS_2

De acuerdo a lo analizado en la secciones anteriores, la morfología esférica del sulfuro de renio obtenido por descarbonilación oxidativa del carbonilo renio con azufre vía solvotermal estaría fuertemente influenciada por el solvente utilizado en la reacción. Por ello se consideró interesante investigar el efecto que tiene el agregar al medio de reacción una especie anfifílica, específicamente la hexadecilamina que se espera compita con el solvente en cuanto a modular el efecto sobre la morfología así como sobre el contenido de carbono del producto. Debido a eso se considera importante conocer el comportamiento del ReS_2 en condiciones de formar compuestos de intercalación (una química relevante en el caso del MoS_2), así como la potencialidad de los nanocompositos $\text{ReS}_2@\text{HDA}$ para generar compositos $1\text{T}_d\text{-ReS}_2/\text{C}$.

En esta sección se describe un nuevo acercamiento a la obtención de productos constituidos por mono-láminas de $1\text{T}_d\text{-ReS}_2/\text{C}$ basado en la descomposición térmica de un precursor $\text{ReS}_2@\text{HDA}$. Este acercamiento involucra en primer lugar la síntesis de $\text{ReS}_2@\text{HDA}$ mediante la sulfuración de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ por azufre elemental en presencia de HDA (esquema siguiente), utilizando p-xileno como solvente, así como su posterior calcinación. A fin de comparar el comportamiento del ReS_2 con su análogo de molibdeno, se realizó el mismo proceso utilizando $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Asimismo, se discute la influencia del surfactante en los patrones de organización de las estructuras resultantes.



Difracción de rayos-X. El patrón XRD para el compuesto ReS_2 en presencia de HDA se ilustra en la **Figura 3.14**. Este patrón de difracción presenta sólo una reflexión de Bragg en $2\theta = 2.9^\circ$ correspondiente al plano (001). La distancia interlamina de 30.4 \AA observada es compatible con la intercalación de HDA entre los espacios interlaminares del ReS_2 [58]. La naturaleza de este compuesto puede ser entendida en una primera aproximación como mono-láminas de ReS_2 flanqueadas en sus planos basales por el auto-ensamblaje de una monolamina (SAM) de la HDA. El análisis del ensanchamiento de la reflexión (001) mediante la ecuación de Scherrer mostró que el ancho promedio del cristal corresponde aproximadamente al apilamiento de dos mono-láminas de ReS_2 flanqueadas por HDA, lo que es indicativo de la formación de cristalitas de $\text{ReS}_2@ \text{HDA}$ con extremadamente baja orientación preferencial.

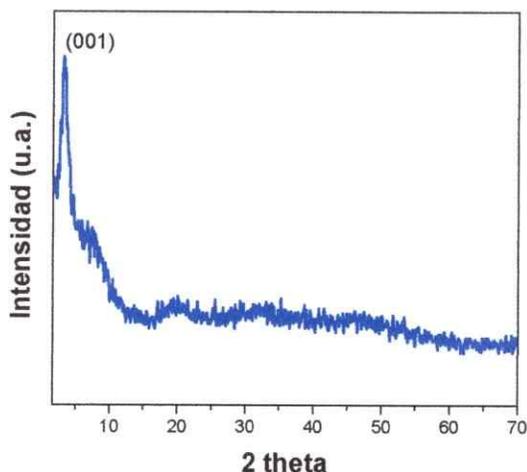


Figura 3.14. XRD de $\text{ReS}_2@ \text{HDA}$ preparado vía solvotermal a 180°C en p-xileno.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. La Figura 3.15 muestra el espectro FT-IR de $\text{ReS}_2@\text{HDA}$. Se identifican dos bandas características de los modos de vibración de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos CH_2 de la cadena hidrocarbonada de la amina en 2851 y 2922 cm^{-1} respectivamente. Las frecuencias de vibración de los modos de estiramiento para las cadenas hidrocarbonadas son extremadamente sensibles al orden conformacional de las mismas, por lo que el corrimiento de estas bandas respecto al surfactante libre (1 a 3 cm^{-1}) indica la intercalación de un huésped en la matriz. Además, el ensanchamiento de esas bandas indica que la HDA está formando un arreglo bidimensional entre las láminas de ReS_2 . Las vibraciones de estiramiento N-H con diferentes grados de asociación generan una banda ancha de baja intensidad, que se observa en el rango de 3500 a 3000 cm^{-1} , mientras que la vibración de plegamiento del mismo enlace se observa en 1636 y 901 cm^{-1} . La vibración de estiramiento amina C-N se observa en 1092 cm^{-1} . Las bandas con picos intensos en 719 cm^{-1} y en 1465 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales de balanceo y tijeeteo para CH_2 [70]. La anchura de las bandas de absorción encontradas está relacionada con la rotación libre de la cola alquílica del surfactante al interior de la matriz inorgánica[71].

Además de las señales encontradas para la HDA, que confirman la formación del composito orgánico-inorgánico, también se detectó una serie de bandas que concuerdan con el espectro del poli-p-xilileno (PPX) descrito en la literatura[60]. La vibración de estiramiento C-C del anillo aromático se observa en 1454 cm^{-1} y las vibraciones de deformación del anillo en el plano y fuera del plano se detectan en 608 y 500 cm^{-1} respectivamente. Las frecuencias de deformación C-H del anillo aromático, dentro y

fuera del plano, se observan en 1030 y 804 cm^{-1} respectivamente. Asimismo, el espectro muestra dos picos bien definidos en 2023 y 1911 cm^{-1} que son asignables al tricarbonilo de renio, producto de una descarbonilación incompleta[72].

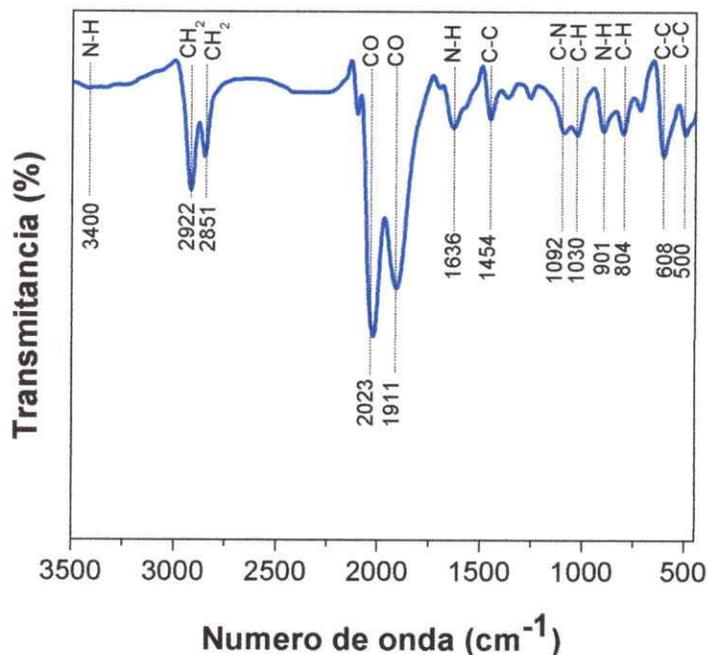


Figura 3.15. FT-IR de $\text{ReS}_2\text{@HDA}$ preparado vía solvotermal a 180°C en p-xileno

Microscopía electrónica. Como se evidencia en la micrografía TEM (**Figura 3.16**), la estructura corresponde a un sólido mayormente amorfo, con un arreglo aleatorio de nano-láminas de ReS_2 con tamaños inferiores a 3 nm. El patrón de difracción de electrones (inserto **Figura 3.16**) corrobora el carácter amorfo del compuesto intercalado, debido a la ausencia de planos cristalinos definidos.

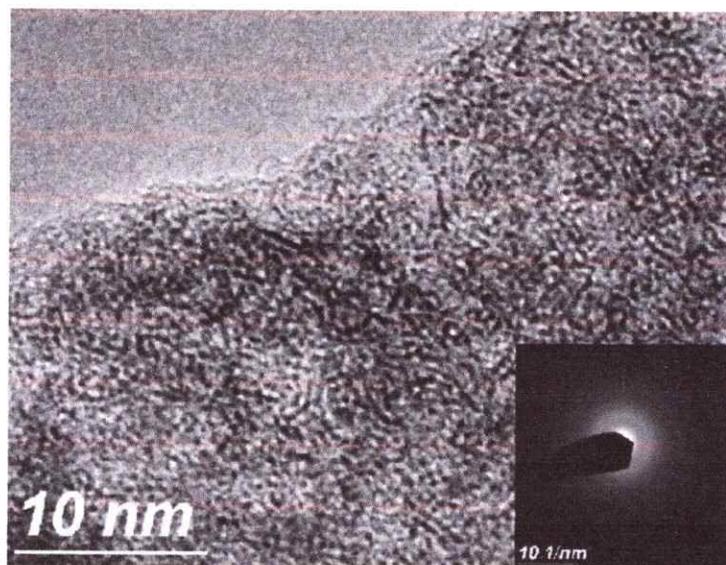


Figura 3.16. TEM de $\text{ReS}_2@\text{HDA}$ obtenido a $180\text{ }^\circ\text{C}$ en p-xileno. Inseto: patrón de difracción de electrones del material.

La **Figura 3.17a** muestra la imagen SEM de una gota de la suspensión coloidal de $\text{ReS}_2@\text{HDA}$ secada a temperatura ambiente y sin sonicación, en la cual se observa el depósito de un coloide granular sin una morfología aparente. Un análisis mediante microscopía de fuerza atómica (**Figuras 3.17b-f**) indica que este coloide granular está compuesto de aglomerados esféricos en disposiciones cilíndricas discretas, con diámetros cercanos a $0.4\text{ }\mu\text{m}$ y $1.0\text{ }\mu\text{m}$ de longitud.

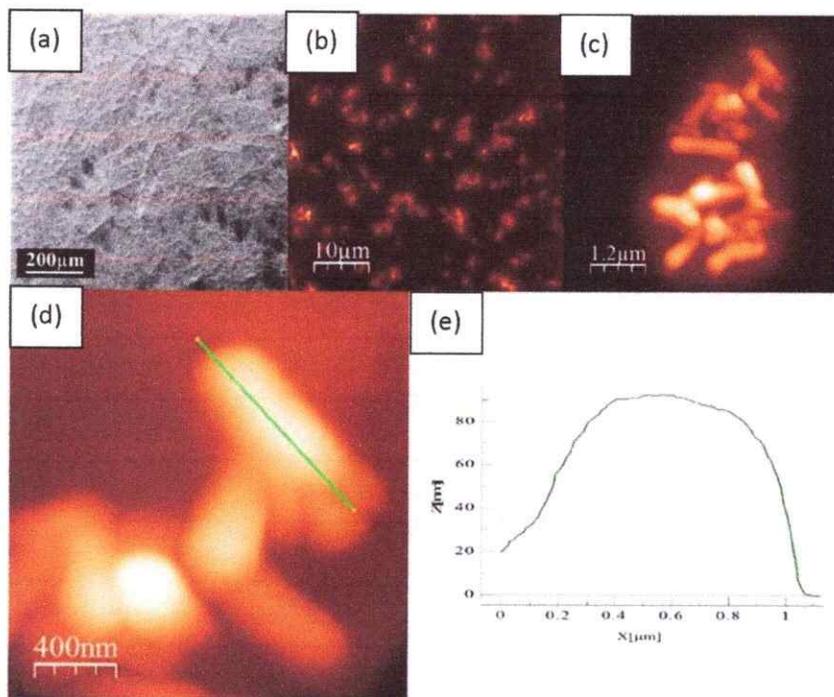
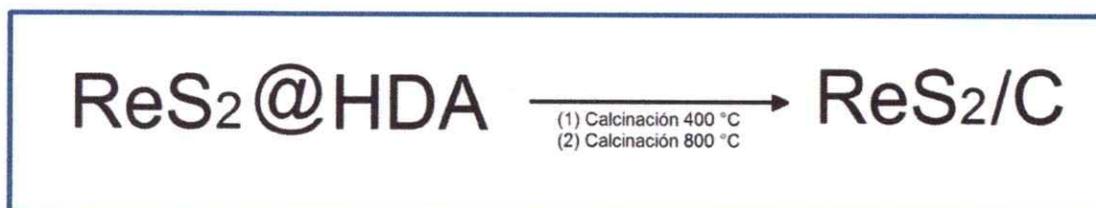


Figura 3.17 Compositos de $\text{ReS}_2@\text{HDA}$: (a) SEM indicando morfología dendrítica; (b)-(c) AFM de la solución sonicada; (d) detalle de (c) y (e) análisis de la sección transversal de (d)

3.6. Efecto del surfactante en la calcinación de $\text{ReS}_2@\text{HDA}$

Los experimentos descritos a continuación corresponden, como se consigna en el esquema siguiente, a investigar un eventual rol de la HDA como fuente de carbono en compuestos calcinados. Aquí se trata entre otros de averiguar si el rol de la amina como director de estructuras laminares deja algún vestigio interesante tras el tratamiento térmico



Difracción de rayos-X. Los patrones de difracción de la **Figura 3.18** corresponden al compuesto $\text{ReS}_2\text{@HDA}$ calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$. Ambos patrones revelan una estructura amorfa de ReS_2 con señales ensanchadas en $2\Theta=14^\circ$, 33° y 58° . La práctica ausencia del pico (002), alrededor de $2\Theta=14.5^\circ$, tras el tratamiento térmico, indica que la incorporación de HDA en el compuesto previene la cristalización de este durante el tratamiento térmico[73]. Este fenómeno se atribuye a la incorporación de carbono amorfo proveniente de la termólisis de la HDA, que se inserta entre las láminas de ReS_2 .

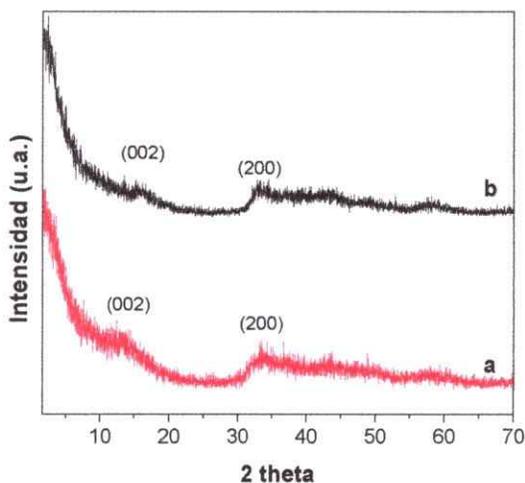


Figura 3.18 XRD del compuesto $\text{ReS}_2\text{@HDA}$ calcinado a: (a) $400\text{ }^\circ\text{C}$ y (b) $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Microscopía electrónica de barrido. Las imágenes SEM de la **Figura 3.19** muestra el compuesto $\text{ReS}_2\text{@HDA}$ calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$. Estos materiales conservan la morfología tipo placa del compuesto intercalado; sin embargo tienden a perder integridad estructural, desarrollando bordes rugosos y poros en la superficie, consistentes con la remoción de los productos de descomposición de HDA.

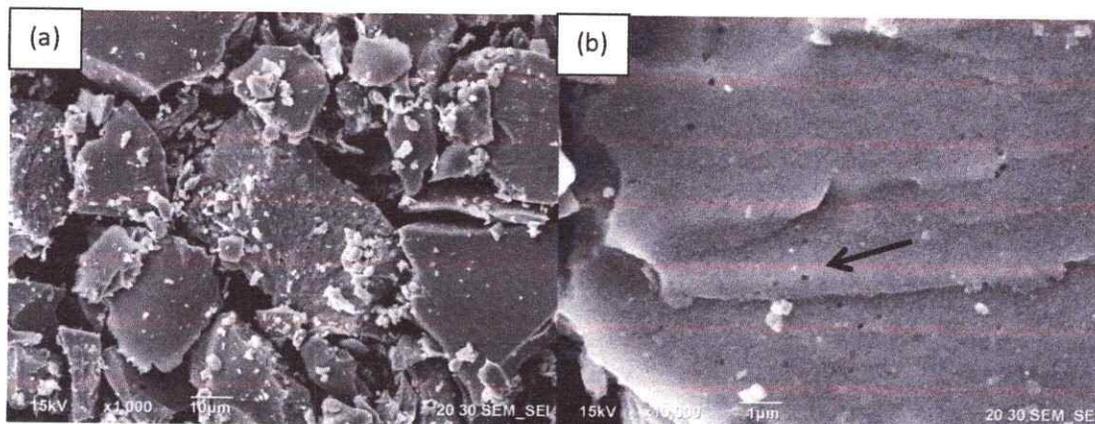


Figura 3.19 SEM del material $\text{ReS}_2\text{@HDA}$ calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$: (a) vista general y (b) detalle de defectos estructurales.

La **Figura 3.20** muestra imágenes STEM en campo claro y campo oscuro del $\text{ReS}_2\text{@HDA}$ calcinado en atmosfera inerte a $400\text{ }^\circ\text{C}$. La **Figura 3.20a** muestra una imagen en campo claro de una aglomeración de láminas de ReS_2 dispersas sobre carbono amorfo. La imagen STEM en campo oscuro de la **Figura 3.20b** confirma el arreglo aleatorio de estas mono-láminas, que presentan cierta curvatura y tamaños basales de $3.3 \pm 0.8\text{ nm}$. En esta figura se observa que las láminas de ReS_2 se encuentran dispersas en el carbono amorfo generado por la termólisis de HDA. El patrón de difracción de electrones (inserto **Figura 3.20b**) muestra un espaciamiento de 0.27 nm , correspondiente al plano (200). La ausencia del anillo correspondiente al plano (002) indica que las láminas de ReS_2 son cristalográficamente independientes y no poseen un orden o apilamiento preferencial. Estas observaciones son consistentes con el pico ensanchado de la reflexión (200) y la ausencia del pico (002) en el patrón de XRD (**Figura 3.18**). La caracterización por microscopía STEM también permitió realizar espectroscopía EDS para analizar la composición química de los agregados. Las placas

obtenidas a 400 °C muestran una relación S/Re de 1.9 cuyo valor es cercano a la estequiometría del disulfuro de renio.

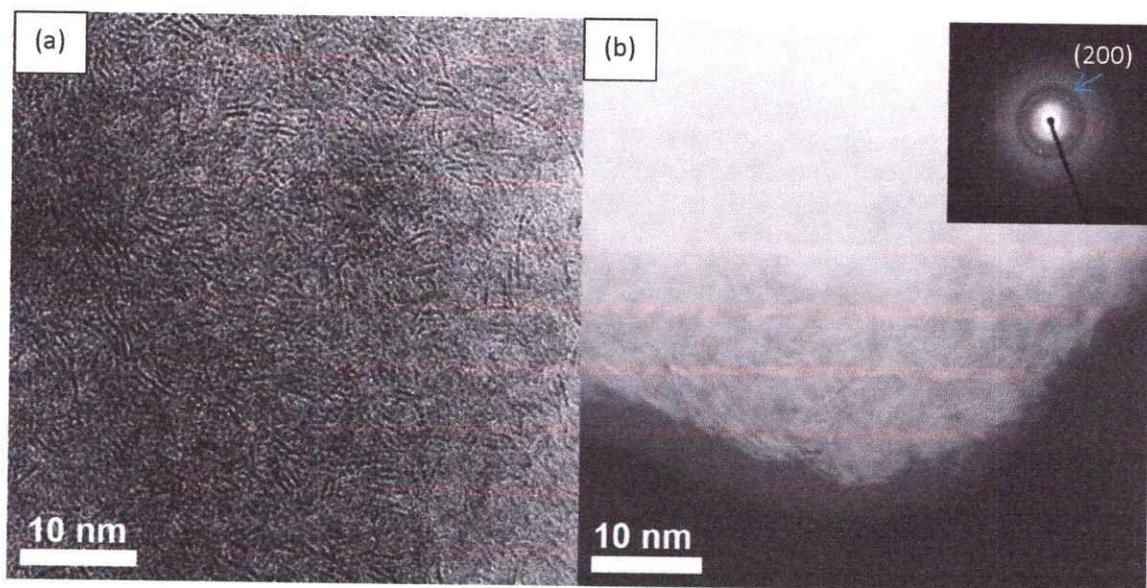
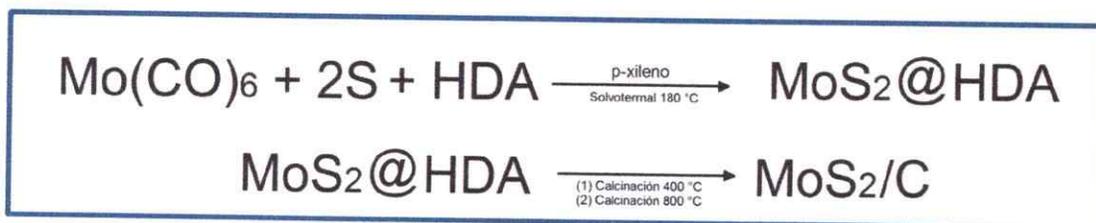


Figura 3.20. STEM de mono-láminas de ReS_2 calcinadas a 400°C: (a) vista general de un agregado en campo claro y (b) detalle del borde de una placa, en campo oscuro. La imagen insertada en (b) representa el patrón SAED del material.

3.7 Intercalación de un surfactante en MoS_2

Con el propósito de comparar el comportamiento del compuesto $\text{ReS}_2@HDA$ con su homólogo de molibdeno, se preparó este último utilizando la misma reacción y en iguales condiciones a las utilizadas para obtener el derivado de renio. El producto obtenido se sometió después a tratamiento térmico para el obtener el compuesto MoS_2/C . Ambos procesos se consignan en el esquema siguiente.



Difracción de rayos-X. Los patrones de XRD de MoS₂@HDA preparado vía solvotermal en p-xileno a 180 °C y del mismo producto tras su calcinación a 800 °C se muestran en la **Figura 3.21**. Ambos perfiles son típicos de compuestos de MoS₂ pobremente cristalinos, mostrando una mayor cristalinidad que sus análogos de renio (**Figura 3.14**). Como se observa en la **Figura 3.21a**, el sólido intercalado presenta dos reflexiones a bajo ángulo en 2θ = 2.61 y 7.97°, correspondientes a los planos (001) y (003) del MoS₂, respectivamente. De estos podemos inferir una distancia interlaminar de 33.8 Å, el cual es similar al de MoS₂ intercalado por aminas alquílicas obtenido por un método en estado sólido[58]. El análisis del ensanchamiento del máximo de intensidad de la reflexión (001) mediante la ecuación de Scherrer mostró que el ancho promedio del cristal corresponde aproximadamente al apilamiento de veinte mono-láminas de MoS₂ flanqueadas por HDA, contrastando con el bajo apilamiento de los cristales de ReS₂@HDA mencionado anteriormente. La **Figura 3.21b** muestra el patrón de difracción del MoS₂@HDA calcinado a 800 °C en atmósfera de argón. En este patrón se observa la pérdida de las reflexiones (001) y (003) y la aparición de un mayor número de picos de difracción indexables a los planos (002), (100), (103) y (110) del 2H-MoS₂ (JCPDS 37-1492). El pico (002) se presenta ancho y con baja intensidad, indicativo de un bajo apilamiento a lo largo del eje-c, característico de granos con pocas láminas apiladas sin una orientación preferencial[57]. El corrimiento a bajo ángulo de este pico,

de aproximadamente un 8% con respecto a la fase cristalina de 2H-MoS₂, se puede asociar a la inserción de especies carbonáceas derivadas de la descomposición de la amina entre las láminas inorgánicas.

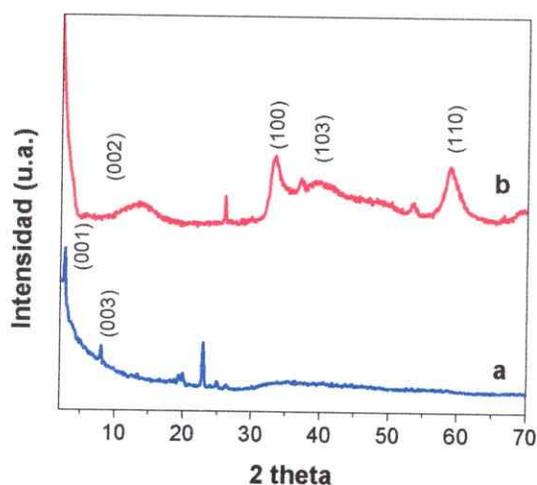


Figura 3.21. XRD de MoS₂@HDA obtenido en p-xileno: (a) a 180 °C y (b) calcinado a 800 °C.

3.8 Comentarios de resultados y comparación de materiales de MoS₂ y ReS₂

Las peculiaridades del nanocomposito ReS₂@HDA descritas aquí indican que el procedimiento utilizado para su separación influye en la morfología del sólido resultante. Una evaporación ambiental del solvente lleva a una morfología cilíndrica de las partículas que se dispersan como laminas muy delgadas, mientras que una evaporación del solvente (vacío activo) produce partículas laminares típicas de este tipo de nanocompositos. Estos resultados pueden ser entendidos en una primera aproximación al considerar dos aspectos fundamentales en estos sistemas; esto es,

diferencias en la estructura electrónica de ambos sulfuros y las propiedades anfífilas de la hexadecilamina. Recientemente Tongay y col. reportaron un análisis comparativo acerca de las estructuras electrónicas del MoS₂ y del ReS₂ en particular [13]. En el 2H-MoS₂ la lámina está formada por unidades de MoS₆ en las que el metal presenta una coordinación trigonal prismática, mientras que en el ReS₂ el metal tiene una coordinación octaédrica, pero distorsionada debido a la formación de un enlace Re-Re entre unidades adyacentes ReS₆. Esto último indica una distribución electrónica diferente, que conlleva una polaridad menor dentro de la lámina de ReS₂ que conduciría a una minimización de las interacciones de vdW entre las láminas en una extensión tal que lleva a un comportamiento del ReS₂ en el seno del sólido, similar al de una monolámina[13].

Energías reticulares pequeñas y un alto grado de desorden observados para el ReS₂@HDA y su producto de calcinación (ReS₂/C) concuerdan con la interacción mínima entre las láminas observadas para ReS₂ en volumen[3]. Por una lado, la baja polaridad dentro de las láminas de ReS₂ también hace que la interacción con donantes (HDA) sea relativamente débil. Por ello, en estos sistemas debe también considerarse la auto-agregación del surfactante en el medio de reacción y la formación de especies carbonáceas complejas derivadas de la polimerización del solvente. El comportamiento micelar de surfactantes simples como el HDA puede ser descrito en forma razonablemente satisfactoria tomando en cuenta las dimensiones moleculares efectivas de la molécula de surfactante en el medio; por ejemplo usando el parámetro de empaque crítico R ($R=v/(a_0 l_c)$), donde v es el volumen de la cadena de hidrocarburo, a₀ es el área óptima de la cabeza y l_c es la longitud crítica de la cadena[74]. Las especies anfífilas

lineales con valores de R cercanos a 1 (geometría efectiva de forma cilíndrica) en general tienden a formar agregados laminares, mientras que aquellas de forma cónica (valores de R mayores o menores que 1) tienden a formar agregados con diferentes grados de curvatura. El valor de R para HDA, que en el agua es cercano a 1, se reduce drásticamente en un medio no polar debido a la solvatación de la cadena de hidrocarburo; por ello se espera que en p-xileno el surfactante forme micelas inversas. Por lo tanto es muy probable que la reacción del carbonilo metálico con azufre ocurra dentro de esas micelas. En el caso del ReS_2 la baja polaridad y la escasa habilidad de apilamiento de este compuesto impiden la segregación del solvente desde la amina, permaneciendo las micelas inversas sin alteración. Por lo tanto el sulfuro encapsulado en tales agregados permanece como una suspensión estable en el medio de reacción. Sin embargo durante el proceso de secado bajo vacío activo, el solvente es forzado a evaporarse de la suspensión, induciendo un incremento de la concentración del surfactante y un aumento del valor del parámetro de empaquetamiento crítico que finalmente permite la formación de un nanocomposito laminar. Esto lleva a un sólido que es similar al derivado de molibdeno, pero con un mayor grado de desorden. Una evaporación lenta del solvente a presión atmosférica, como la que ocurrió en la formación de las láminas delgadas parece estabilizar una situación intermedia, en la cual se forman micelas del surfactante casi cilíndricas. Estos agregados podrían actuar como plantillas para generar los nanocompositos con morfología tubular.

De lo anterior se desprende que la descarbonilación oxidativa solvotermal de los carbonilos de renio con azufre, usando p-xileno como solvente, es una estrategia apropiada para obtener el disulfuro correspondiente. Aunque los productos no

correspondan a fases puras, tengan estequiometrias imprecisas y/o produzcan compositos con especies carbonáceas no bien definidas, ellos tienen la propiedad de encontrarse siempre como disulfuros laminares pobremente cristalinos.

3.9 Discusión de resultados

La primera y principal contribución del trabajo descrito en este capítulo consistió en desarrollar un nuevo método para obtener sulfuro de renio. Esto es, una síntesis basada en la descarbonilación oxidativa del carbonilo de renio con azufre realizada bajo condiciones solvotermales que genera micropartículas esféricas de sulfuro de renio pobremente cristalino, disperso en una matriz de carbono. El método es experimentalmente fácil y razonablemente eficiente, así como también selectivo en cuanto a la pureza morfológica del producto. Sin embargo la composición del producto deja ver que se trata de un proceso complejo, cuya comprensión implica obtener información sobre el origen del material carbonáceo que contiene el producto, así como acerca del mecanismo que lleva a la formación de partículas con una esfericidad cuasi-perfecta. La simplicidad química del sistema, carbonilo de renio y azufre, apunta a una participación activa del solvente en la reacción. En consideración a lo anterior se implementaron una serie de estudios con la intención de contribuir al esclarecimiento de esas interrogantes. Entre ellos, el análisis FT-IR de los productos de la reacción en p-xileno, efecto del solvente sobre la morfolología de los productos, comparación de la morfolología de los productos de renio, y el efecto de la presencia del anfifílico HDA en el medio de reacción.

Las condiciones oxidativas de la reacción de descarbonilación, junto al contenido de carbono en el producto, sugieren que en esta síntesis la principal fuente de carbono proviene del solvente. Esto se ve ratificado por la composición de la materia carbonácea en el composito preparado en p-xileno, determinada por espectroscopía IR, que muestra indicios de formación de poli-xilileno durante la reacción. De acuerdo a ello, durante el proceso de síntesis el solvente participaría en reacciones y/o acoplamientos intra o inter moleculares para generar especies condensadas que finalmente llevan al proceso de carbonización observado. Lo anterior estaría indicando que el carbonilo metálico, o alguno de los intermediarios generados durante la síntesis, estarían catalizando la polimerización del solvente mediante la formación catalítica de enlaces C-C. Esta hipótesis es respaldada por el hecho de que los complejos de carbonilo de renio son ampliamente usados como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica, activando los enlaces C-H en compuestos aromáticos con carbonos sp^3 y sp^2 poco reactivos[75]. Por lo tanto el precursor carbonílico o sus intermediarios podrían promover la polimerización del p-xileno.

Por otra parte, los estudios sobre el efecto del solvente descritos en la sección 3.2 mostraron que la obtención de fases morfológicamente uniformes, que contienen casi únicamente partículas microesféricas y discretas, sólo es posible en solventes aromáticos (por ejemplo p-xileno, benceno o tolueno). Ello no ocurre cuando se utilizan solventes como isopropanol y ciclohexano. Estos resultados están en línea con el mecanismo de polimerización de compuestos aromáticos propuesto en el párrafo anterior.

Finalmente, es interesante discutir los resultados obtenidos cuando la descarbonilación oxidativa con azufre en p-xileno se realiza en presencia del surfactante

HDA. En este caso se obtienen composites laminares que se podrían considerar como compuestos de intercalación del ReS_2 en los que el surfactante se encuentra flanqueando las láminas del ReS_2 , aunque siempre con un grado de apilamiento muy bajo. En este caso la morfología del sólido no es esférica sino que forma laminillas delgadas. Estos resultados ratifican plenamente las hipótesis planteadas en los párrafos anteriores, especialmente aquella que explica que la esfericidad del producto proviene de un efecto de plantilla o de dirección de estructura gatillado por agregados supramoleculares generados por una polimerización parcial del solvente aromático. La presencia de un anfílico poderoso como la HDA impide fácilmente la formación de esos agregados, anulando la capacidad de las especies macromoleculares aromáticas para modular la morfología del composite ReS_2/C . De acuerdo a lo anterior, el mecanismo de formación de las microsferas de ReS_2/C en condiciones solvotermales involucraría una fase intermediaria coloidal orgánica-inorgánica. En esta fase los cristales de ReS_2 quedarían dispersos en una red de materia carbonácea coloidal originada principalmente por la polimerización del solvente. Estas especies poliméricas generarían el andamiaje basal de la estructura esférica.

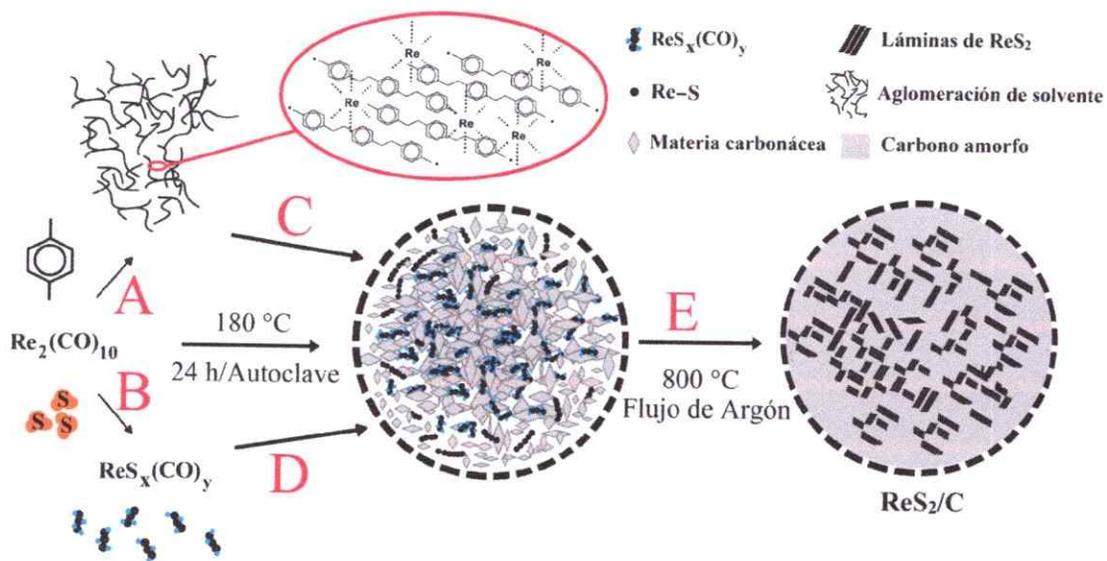


Figura 3.22. Mecanismo de formación propuesto para microsferas de ReS_2/C preparadas vía solvotermal: (A) polimerización del solvente/condensación de materia carbonácea; (B) descarbonilación oxidativa; (C) descomposición/fuente de carbono amorfo; (D) pérdida de CO, fuente de materia carbonácea;(E) carbonización.

CAPÍTULO IV

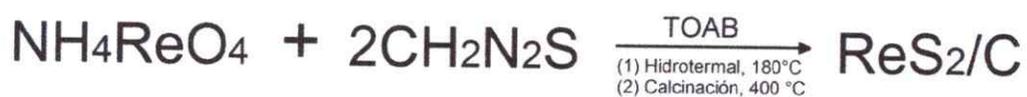
CARACTERIZACIÓN DE ReS_2 A PARTIR DE PRECURSORES DE RENIO (VII)

En el presente capítulo se describe la caracterización de ReS_2 preparado utilizando precursores de renio en el estado de oxidación +7 y diferentes fuentes de carbono. Esto con el propósito de identificar los factores que determinan el crecimiento cristalino de las láminas de ReS_2 . En esta investigación se considera la caracterización de los materiales obtenidos a través de: (i) sulfuración hidrotermal de perrenato de amonio asistido por un catión orgánico (secciones 4.1-4.2); (ii) sulfuración hidrotermal en el que el intermediario fuese óxido de renio (IV), ReO_2 obtenido a partir de un cloruro de renio (ReCl_6^{2-}) (sección 4.3) y (iii) la sulfuración sólido-gas de un precursor metal-orgánico de renio (VII) (sección 4.4).

Con el fin de realizar lograr una mayor comprensión de los fenómenos involucrados en las preparaciones de ReS_2 utilizando un metal-orgánico de renio (VII) voluminosos descritos en este capítulo, se consideró pertinente complementar el contenido de este con un breve estudio de las propiedades del precursor $(\text{TOA})\text{ReO}_4$ que se describe en la sección 4.5.

4.1 Caracterización de ReS₂ preparado vía hidrotérmal con asistencia de TOAB

Se preparó de ReS₂/C mediante una reacción de sulfuración de perrenato de amonio usando tiourea como agente sulfurante, bajo condiciones hidrotérmal. El ReS₂/C obtenido consiste en mono-láminas de 1T_d-ReS₂ en un arreglo espacial aleatorio.



Difracción de rayos -X. La **Figura 4.1** ilustra el patrón XRD de la muestra calcínada a 400 °C. En el difractograma solo es posible distinguir picos ensanchados y débiles, centrados aproximadamente en $2\theta = 33^\circ$, 44° y 57° . Las reflexiones observadas corresponden a los planos (200), (006), y (220) del ReS₂ (JPDC-89-0341).

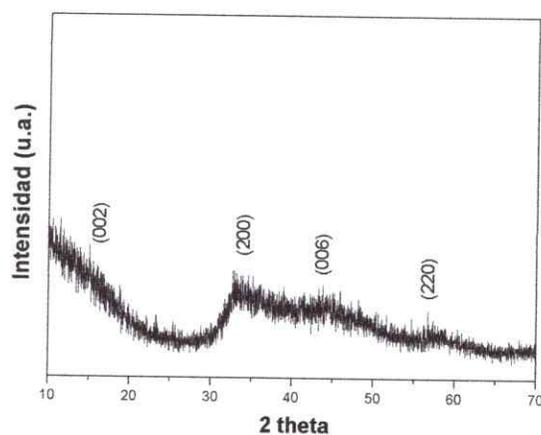


Figura 4.1. XRD de ReS₂ preparado mediante la asistencia de TOAB y calcínado a 400°C.

La ausencia del pico de difracción (002) ubicado en $2\theta = 14.5^\circ$ indica un apilamiento laminar prácticamente nulo a lo largo del eje-c. Ese tipo de perfiles de difracción son característicos de sistemas laminares que no logran crecer en sus tres dimensiones [76],77].

Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Considerando el alto grado de desorden que sugieren los difractogramas recién analizados, se consideró interesante en este caso conocer el área específica superficial del material. La curva de adsorción-desorción del ReS_2/C obtenido a 400°C corresponde a una curva de tipo IV (**Figura 4.2**). El área superficial específica del ReS_2/C resultó ser $87\text{ m}^2/\text{g}$; este valor de área superficial es comparable a los obtenidos por Dever y col. [78] para un MoS_2 preparado por métodos solvotermales. El componente orgánico mismo, así como los productos de su descomposición durante el tratamiento térmico, dispersan las láminas de ReS_2 evitando su apilamiento; esto trae consigo un aumento considerable de área superficial, en comparación a otros sulfuros de renio preparados por otros métodos[79].

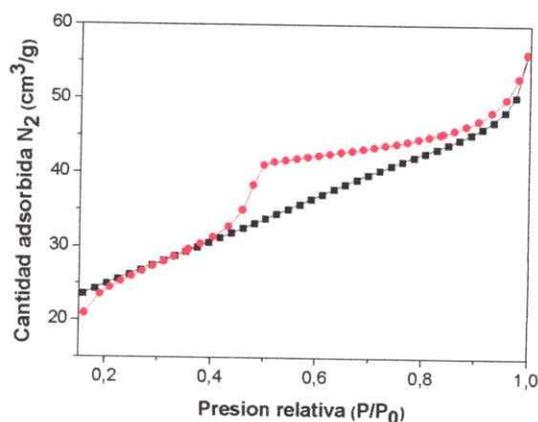


Figura 4.2. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 para una muestra de ReS_2 calcinada a 400°C . En negro adsorción y en rojo desorción

Microscopía electrónica. La **Figura 4.3** muestra imágenes SEM y STEM del ReS_2/C obtenido directamente de la autoclave ($180\text{ }^\circ\text{C}$). La morfología de la muestra consiste principalmente en placas micrométricas recubiertas de partículas granulares (**Figura 4.3a**). Las imágenes STEM en campo claro (**Figura 4.3b**) y STEM en campo oscuro (**Figura 4.3c-d**) indican que la estructura corresponde a un sólido amorfo distribuido de forma isotrópica, sobre cuya superficie se evidencia la formación de clústeres nanométricos de ReS_2 . La diferencia de contraste en los bordes observada en la **Figura 4.3c** indica la presencia de materia carbonácea recubriendo los clústeres de ReS_2 .

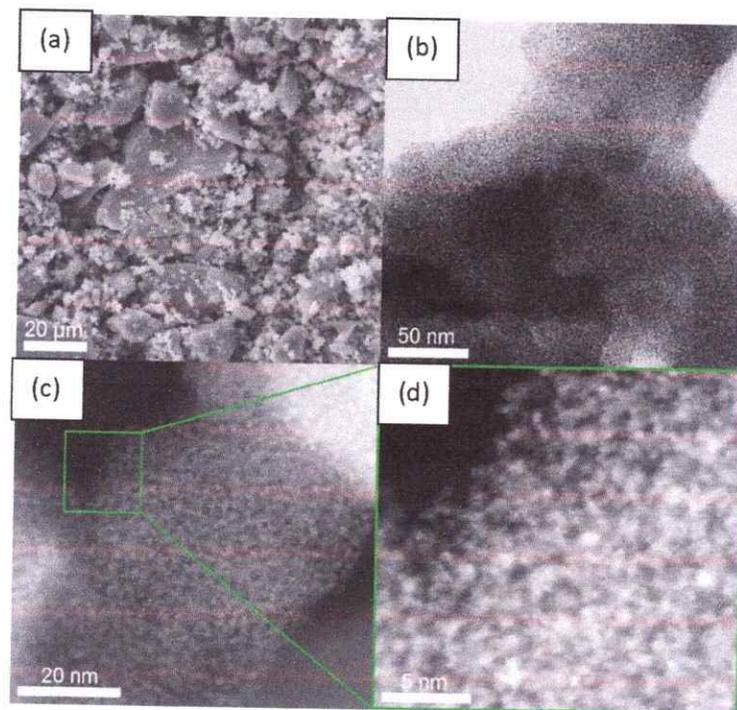


Figura 4.3. Micrografías de ReS_2 preparado a 180°C : (a) SEM vista general del sólido; (b) STEM en campo claro del detalle del borde de una partícula; (c) STEM en campo oscuro detalle del borde de una microestructura; (d) detalle de la figura (c) con mayor magnificación.

La **Figura 4.4** muestra imágenes STEM de ReS_2/C calcinado en atmósfera inerte a $400\text{ }^\circ\text{C}$. En la **Figura 4.4a** se observa una vista general de una aglomeración de láminas de ReS_2/C . La imagen STEM en campo oscuro de la **Figura 4.4b** muestra la formación de un arreglo aleatorio de mono-láminas con tamaños basales de $4.22 \pm 1.39\text{ nm}$, que presentan una cierta curvatura. Se puede también observar que las láminas se encuentran dispersas en el carbono generado por la descomposición del componente orgánico durante el tratamiento térmico.

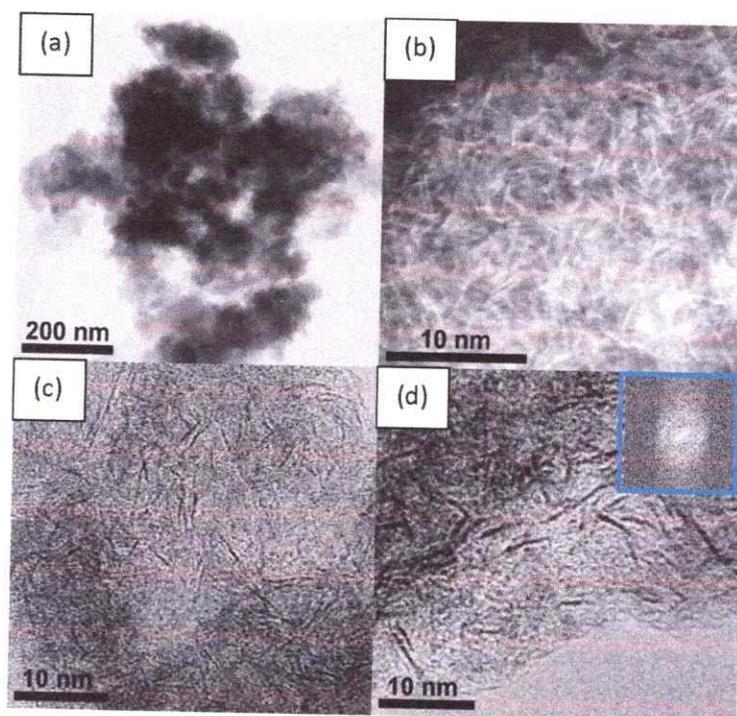


Figura 4.4 STEM de mono-láminas de ReS_2 : (a) vista general de un agregado en campo claro; (b) detalle de la Figura (a) en campo oscuro; (c)-(d) detalles de la estructura de las mono-láminas. Inserto: FFT de la imagen (d)

La inserción de carbono entre las láminas de ReS_2 estaría evitando el apilamiento a lo largo del eje-c, encontrándose desde una a tres mono-láminas apiladas por partícula

(Figuras 4.4 b-c). La transformada de Fourier de la imagen con resolución atómica muestra un espaciamiento de 0.27 nm correspondiente al plano (200) (inserto **Figura 4.4.d**); el plano característico (002) del ReS_2 no se observa en estos patrones, indicando la práctica ausencia de apilamiento de sus láminas. Los resultados indican que los granos están compuestos principalmente de mono-láminas de ReS_2 , existiendo sólo una mínima proporción de hojuelas multilaminares. Estas observaciones son consistentes con el pico ensanchado de la reflexión (200) y la ausencia del pico (002) en el patrón de XRD. La caracterización por microscopía electrónica permitió también analizar la composición química de los agregados mediante espectroscopía EDS. La **Figura 4.5** muestra el espectro EDS de una muestra del producto obtenido a 400 °C. Como se consigna en la **Tabla 4.1**, la relación S/Re tiene un valor de 1.9 que es cercano a la estequiometría del disulfuro de renio; el porcentaje en masa de carbono y oxígeno en estas partículas es de un 14.32 % y 4.48 % respectivamente.

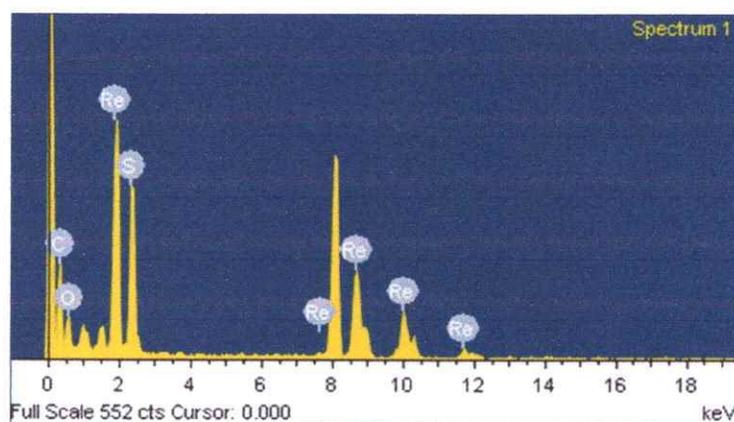


Figura 4.5 EDS de ReS_2 calcinado a 400°C.

Tabla 4.1. Composición elemental de ReS₂ calcinado a 400 °C

	Composición elemental (% atómico)				
	C	O	Re	S	S/Re
ReS ₂ 400°C	49.18	11.50	13.56	25.75	1.90

Espectroscopía foto-electrónica de rayos-X. La composición elemental en la superficie de las nano-láminas de ReS₂ embebidas en carbono se determinó mediante espectroscopía XPS. La **Figura 4.6a** muestra los fotoelectrones 4f del renio, distinguiéndose el doblete característico 4f_{7/2} y 4f_{5/2} con señales en 42.1 eV y 44.7 eV, respectivamente. Las energías de enlazamiento de los electrones correspondientes a esos picos son características para el renio en estado de oxidación +4 en el ReS₂. En la **Figura 4.6b** se muestra la sección del espectro XPS correspondiente a los fotoelectrones 2p del azufre. Se distinguen dos picos que corresponden a los niveles electrónicos 2p_{3/2} y 2p_{1/2} del azufre. La ubicación de esas señales, un máximo en 162.4 eV y un hombro en 163.7 eV indica la presencia de azufre S⁻² enlazado al renio, corroborando la formación del ReS₂[67].

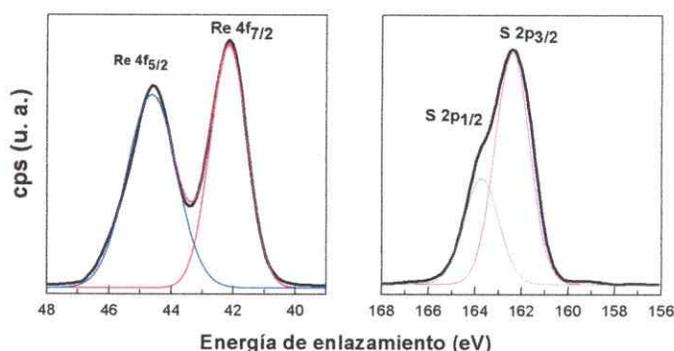
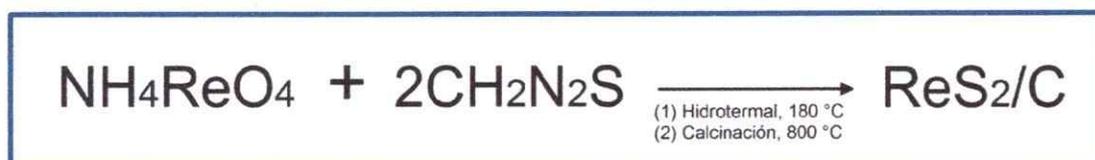


Figura 4.6. XPS de ReS₂ calcinado a 400 °C: (a) niveles electrónicos 4f del renio y (b) niveles electrónicos 2p del azufre.

4.2 Caracterización de ReS₂ preparado vía hidrotermal en ausencia de un asistente orgánico

Con el fin de corroborar el efecto de la sal de tetraoctilamonio en el crecimiento de las láminas, se efectuó la misma reacción descrita en los párrafos anteriores, pero sin TOAB, consignada en el esquema siguiente.



Difracción de rayos-X. En la **Figura 4.7** se muestra el patrón de difracción del producto de calcinación a 800 °C de ReS₂ obtenido a partir del perrenato de amonio mediante la sulfuración hidrotermal usando tiourea como fuente de azufre. El difratograma de la muestra cuatro señales ensanchadas características de sólidos pobremente cristalinos, centradas en $2\theta = 14.3^\circ$, 32.5° , 44.4° , y 57.6° , que corresponderían a los planos (002), (200), (006) y (220) del ReS₂ (JCPDC 89-0341) La alta intensidad relativa de la reflexión (002) indica cierto grado de apilamiento laminar en eje-c. Este resultado contrasta claramente con los anteriormente descritos para síntesis en presencia de TOAB como asistente orgánico.

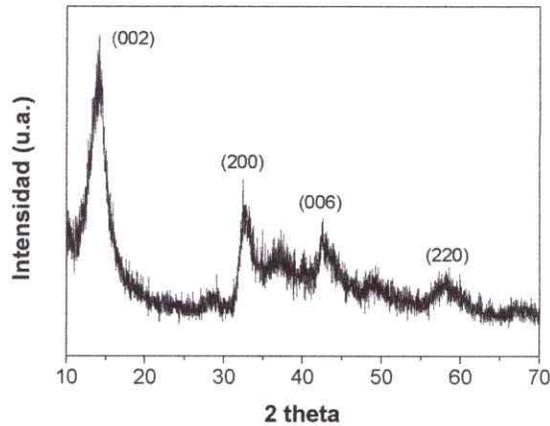


Figura 4.7. XRD de ReS_2 preparado en ausencia de TOAB y calcinado a 800°C .

Espectroscopía Raman. La **Figura 4.8** muestra el espectro Raman de la muestra después del templado a 800°C . La formación de ReS_2 en la muestra calcinada se confirma por la presencia de las señales características en 161 cm^{-1} y 211 cm^{-1} asignadas a modos vibracionales del tipo E_g y A_g , correspondientes a las vibraciones de las láminas de ReS_2 dentro y fuera del plano, respectivamente. Estos resultados concuerdan con aquellos recientemente publicados[13, 38].

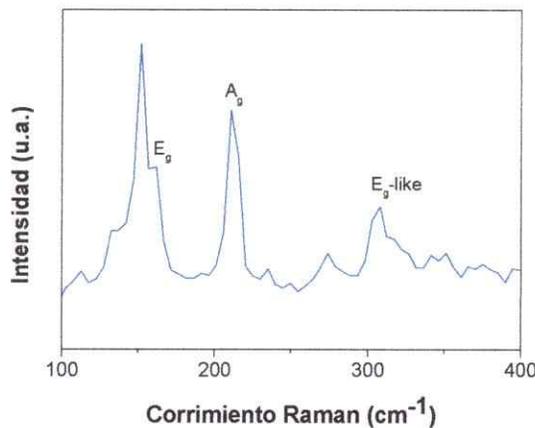


Figura 4.8. Raman de ReS_2 preparado en ausencia de TOAB y calcinado a 800°C .

Microscopía electrónica. En la **Figura 4.9a** se observa una vista general de una aglomeración de hojuelas (varias láminas apiladas) de ReS_2/C , orientadas de forma aleatoria. La imagen STEM de la **Figura 4.9b** muestra que estas hojuelas se componen de hasta 8 láminas apiladas; mientras que la **Figura 4.9c** presenta un detalle de esas láminas, donde se observa una distancia promedio de 0.64 nm, confirmando la formación de los planos (002) típicos del ReS_2 . Esta orientación cristalina es corroborada por el patrón de difracción de electrones de la **Figura 4.9d**.

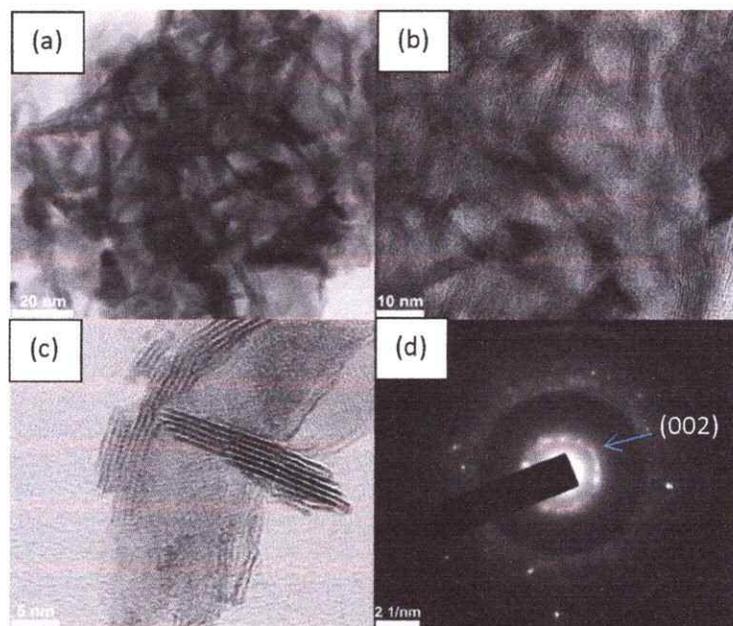


Figura 4.9 STEM de ReS_2 preparado en ausencia de TOAB: (a) vista general de aglomeración de hojuelas; (b) detalle de láminas apiladas en hojuelas; (c) detalle de una hojuela indicando distancia interlaminar; (d) patrón de difracción de electrones.

4.3 Caracterización de ReS₂ obtenido vía hidrotérmal a partir de un precursor metal-orgánico de renio (IV)

Como se analizará en la discusión de los resultados de este capítulo las reacciones de sulfuración de compuestos de Re(VII) se pueden comprender asumiendo la formación de Re₂O₇ [80] que es un óxido molecular. Con el fin de analizar la incidencia de las características del óxido intermediario en el crecimiento de las láminas de ReS₂, se estimó conveniente utilizar como precursor que origine óxido de renio (IV), cuyas características estructurales son las típicas de óxidos básicas; esto es con estructuras tridimensionales. En ese contexto se realizó la reacción hidrotérmal de sulfuración de hexaclororeinato (IV) de tetrabutiamonio, (TBA)₂ReCl₆, con tiourea consignada en el esquema siguiente.



Difracción de rayos-X. Los patrones de difracción de la muestra obtenida directamente de la autoclave y de su producto de calcinación, a 400 °C durante 3.0 h en atmósfera de argón, se muestran en la **Figura 4.10**. La muestra sin calcinar (**Figura 4.10a**) presenta dos picos anchos y de baja intensidad centrados en aproximadamente $2\theta = 10^\circ$ y 39° , característicos de TMDC amorfos[31]. La señal ancha cercana a $2\theta \sim 10^\circ$ (8.83Å), puede ser interpretada como producto de la inserción de material orgánico en los espacios

interlaminares del ReS_2 nanocristalino, por ejemplo de especies nitrogenadas volátiles y/o materia carbonácea derivados de la descomposición del catión tetrabutilamonio ($160^\circ\text{-}180^\circ\text{C}$) y de la tiourea[73]. Los difractogramas son similares a los observados en la síntesis hidrotermal de sulfuro de molibdeno asistida por líquidos iónicos, donde el aumento de las distancias interplanares se atribuye a la inserción de especies orgánicas entre las láminas de MoS_2 [81]. La muestra calcinada a 400°C muestra mayor cristalinidad (**Figura 4.10b**); se observan picos centrados en $2\Theta = 14^\circ$, 33° y 44° que corresponden a los planos (002), (200) y (006) del ReS_2 [24]. La señal ancha y de baja intensidad correspondiente al plano (002) cercana a $2\Theta = 14^\circ$ indica un pobre apilamiento laminar a lo largo de su eje preferencial, distintivo de fases pobremente cristalinas con orientación aleatoria de los cristalitas[15].

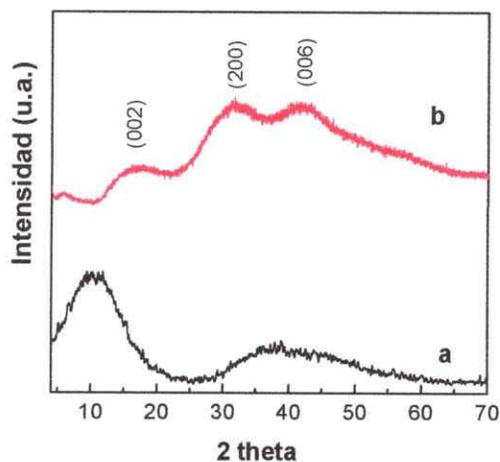


Figura 4.10 XRD de ReS_2 obtenido vía hidrotermal: (a) a 180°C y (b) calcinado a 400°C .

Microscopía electrónica. La **Figura 4.11** muestra imágenes SEM y STEM de la muestra obtenida directamente de la autoclave. La **Figura 4.11a** muestra una micrografía SEM del producto que apunta a una morfología no homogénea, consistente en aglomerados botroidales, granos y, en menor proporción, microesferas discretas con diámetros en el rango 0.1 – 5 μm , con promedio de 0.91 μm . Las **Figuras 4.11b y 4.11c** muestran imágenes STEM en modo campo claro de un cúmulo de partículas y del detalle de un borde de una microesfera respectivamente; ambas imágenes indican la formación de clústeres de ReS_2 distribuidos homogéneamente en la partícula. Un detalle de la **Figura 4.11c** se presenta en la **Figura 4.11d** en campo oscuro; la diferencia de contraste en los bordes en estas dos imágenes indica la presencia de materia carbonácea.

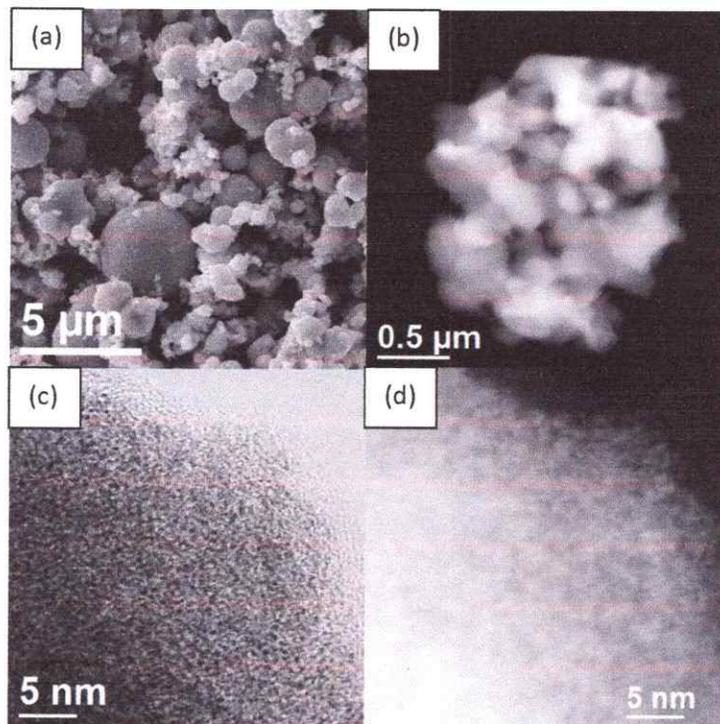


Figura 4.11. Imágenes (a) SEM y (b) STEM de ReS_2 preparado a 180°C ; (c) detalle del borde de una microesfera en campo claro y (d) detalle de la Figura (c) en campo oscuro.

La **Figura 4.12** muestra las imágenes SEM y STEM de las microesferas calcinadas a 400°C. La **Figura 4.12a** muestra una coalescencia de microesferas sólidas; esto indicaría que la formación de los aglomerados continua después de la formación de las microesferas. En la **Figura 4.12b** se puede observar el detalle de un borde de una microesfera. El borde de la estructura aparece definido por la formación de láminas extendidas y con cierta curvatura. La distancia interlaminar obtenida a partir de las imágenes STEM ilustradas en la **Figura 4.12c** es de 0.66 nm, confirmando la formación de los planos (002) típicos del ReS₂ (**Figura 4.12d**).

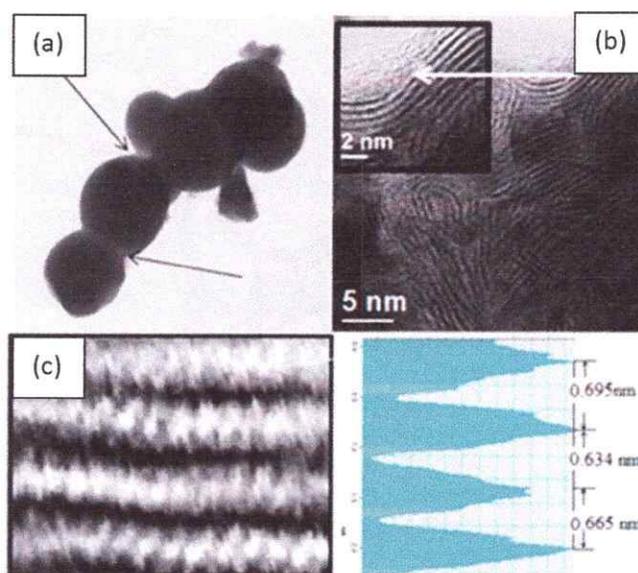


Figura 4.12. STEM de ReS₂ calcinado a 400°C: (a) coalescencia de microesferas; (b) detalle de las láminas; (c) detalle de los planos (002) mostrando su distancia interplanar.

La cuantificación elemental de las microesferas se realizó mediante EDS. Los resultados indican que en la muestra preparada a 180 °C la relación S/Re tiene un valor de 2.72, mientras que en su producto de calcinación S/Re es 1.94, muy cercano a la relación estequiométrica del ReS₂. La relación atómica C/Re alcanza un valor de 3.66, lo

que indica que la descomposición térmica del grupo TBA contribuye significativamente al contenido de carbono en el producto final.

Espectroscopía foto-electrónica de rayos-X. La **Figura 4.13** muestra los espectros XPS del ReS_2 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$. La **Figura 4.13a** muestra el rango del espectro correspondiente a los niveles electrónicos 4f del renio. En este espectro se distingue claramente el doblete $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ con señales en $41,7\text{ eV}$ y $44,1\text{ eV}$, respectivamente. La ubicación de estos picos corresponde al renio en su estado de oxidación del renio en el ReS_2 (+4)[82]. Los picos correspondiente a los niveles electrónicos 2p del azufre se muestran en la **Figura 4.13b**. Se distinguen claramente señales de los niveles electrónicos $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ con máximos en $162,1\text{ eV}$ y $163,4\text{ eV}$, respectivamente. El pico $2p_{1/2}$ del azufre cercano a 162.4 eV es indicativo de la presencia de azufre S^{-2} enlazado al renio, corroborando la formación del ReS_2 [67].

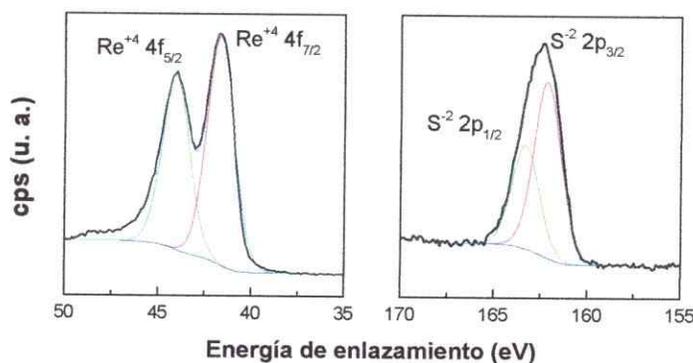
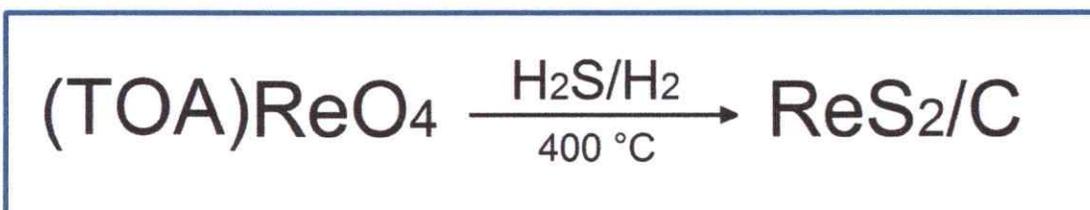


Figura 4.13. XPS de ReS_2 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$: (a) niveles electrónicos 4f del renio y (b) niveles electrónicos 2p del azufre.

4.4. Caracterización de ReS₂ obtenido vía sulfuración sólido-gas de un precursor metal-orgánico de renio (VII)

En esta sección se describe un nuevo enfoque para la síntesis de un compuesto de ReS₂/C pobremente cristalino. Al igual que en los experimentos descritos en la sección anterior, el precursor es un compuesto de renio (VII) con un componente orgánico voluminoso, el perrenato de tetraoctilamonio (TOA). Sin embargo tanto el tipo de reacción como el agente sulfurante y el medio de reacción son diferentes. Como se ilustra en el esquema de reacción siguiente, esta vez se trata de una sulfuración gas-sólido en que el precursor de renio (TOA)ReO₄ sólido es tratado con una mezcla gaseosa de sulfuro de hidrógeno e hidrogeno molecular (H₂S/H₂) a 400 °C.



Con el fin de lograr una mayor comprensión de los fenómenos involucrados en las preparaciones de ReS₂ utilizando como precursores compuestos metal-orgánico de renio (VII) voluminosos descritos en este capítulo, se consideró pertinente complementar el contenido de esta sección con un breve estudio de las propiedades del precursor.

Difracción de rayos-X. El patrón XRD del producto de reacción obtenido de la descomposición térmica del (TOA)ReO₄ bajo una atmosfera de H₂S/H₂ se muestra en la **Figura 4.14.**

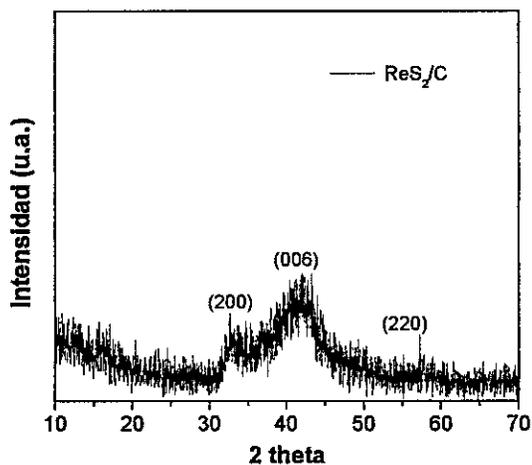


Figura 4.14. XRD de ReS_2 obtenido vía sulfuración sólido-gas de la sal $(\text{TOA})\text{ReO}_4$.

El difractograma muestra dos picos de difracción ensanchados y de baja intensidad centrados en $2\theta = 33^\circ$ y 44° , los cuales pueden ser asignados a las reflexiones de Bragg (200) y (006) del ReS_2 (JCPDS 89-0341). La notoria ausencia de la reflexión (002) en $2\theta = 14,5^\circ$ señala un grado de apilamiento extremadamente en el eje-c del ReS_2 , un hecho característico de las estructuras que se encuentran mayormente como monoláminas [83].

Microscopía electrónica. Como se aprecia en la **Figura 4.15a**, el producto de la reacción sólido-gas de $(\text{TOA})\text{ReO}_4$ con $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, tras ser calcinado a 400°C , está compuesto por granos micrométricos irregulares, con tamaños entre 0.1 y $2.0\ \mu\text{m}$. Un análisis más cercano por imágenes STEM en campo claro indica que los granos están formados por una aglomeración de hojuelas nanométricas, pobremente apiladas y con orientación aleatoria (**Figura 4.15b**). El patrón de difracción de electrones inserto en la **Figura 4.15b** muestra un anillo con un radio correspondiente a la distancia interplanar del plano (002). En la **Figura 4.15c** se corrobora esta distancia mediante la medición de

una hojuela de varias láminas apiladas, con una distancia interplanar de 0,62 nm (inserto en **Figura 4.15c**).

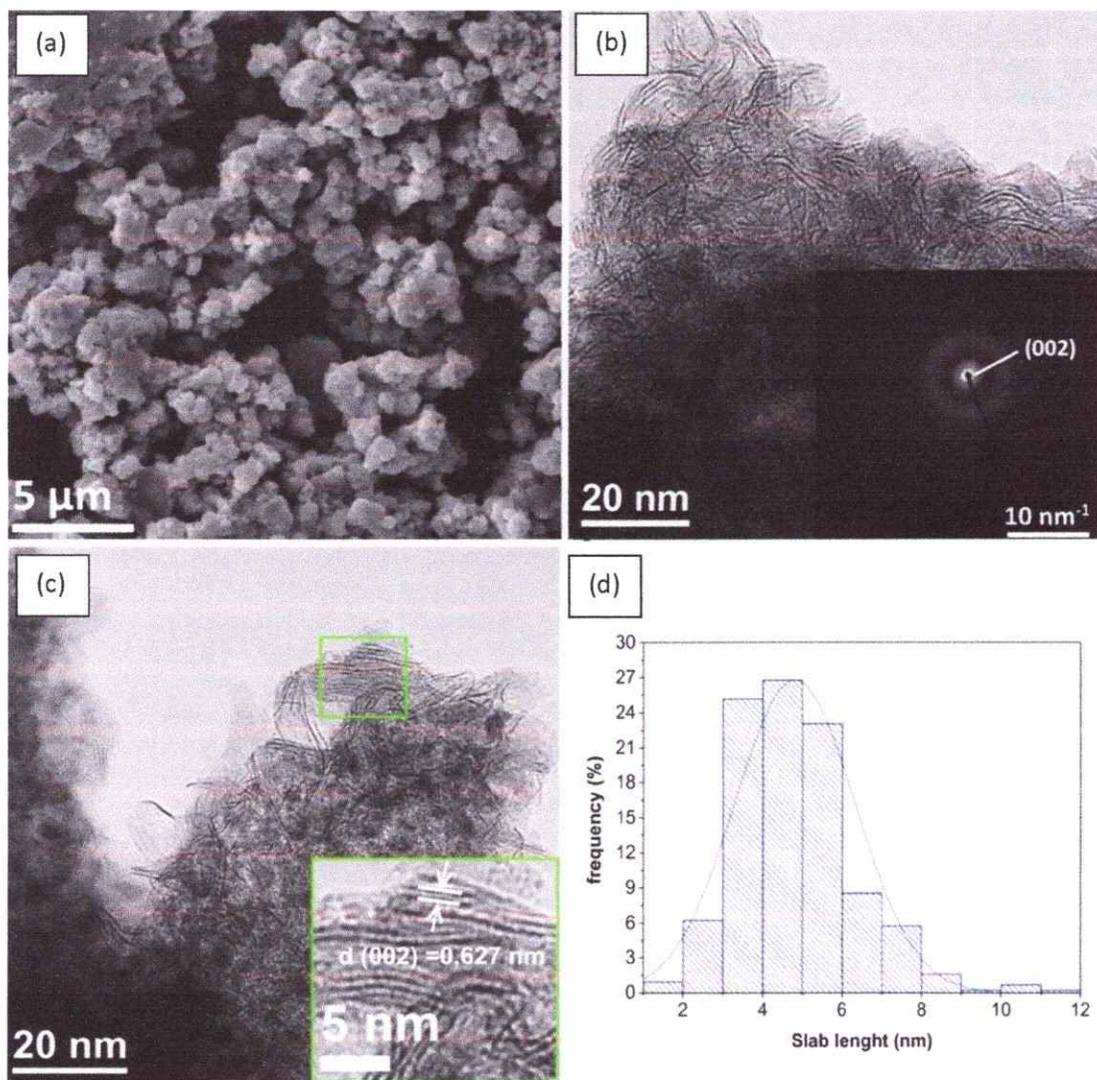


Figura 4.15. ReS_2 obtenido vía sulfuración sólido-gas de $(\text{TOA})\text{ReO}_4$: (a) SEM de una vista general de las partículas; (b) STEM del borde de una partícula (Inserto: patrón difracción de electrones); (c) STEM de cristalitas apilados (Inserto: distancia interplanar de los cristalitas de ReS_2); (d) Histograma de frecuencias del tamaño del plano basal.

La longitud del plano basal se obtuvo a través de análisis estadístico, considerando 400 láminas tomadas de diferentes lugares de las imágenes de STEM. Los planos basales de las láminas muestran en promedio aproximadamente $4.81 \text{ nm} \pm 1.52 \text{ nm}$ de longitud (**Figura 4.15d**). El espectro EDS del compuesto de ReS_2/C obtenido tras la sulfuración sólido-gas se indica en la **Figura 4.16**. La muestra revela la presencia de renio, azufre, carbono y oxígeno; el análisis entrega una relación S/Re aproximadamente de 1:1.55 con un contenido atómico de carbono y oxígeno de aproximadamente 35.2% y 31.4%, respectivamente.

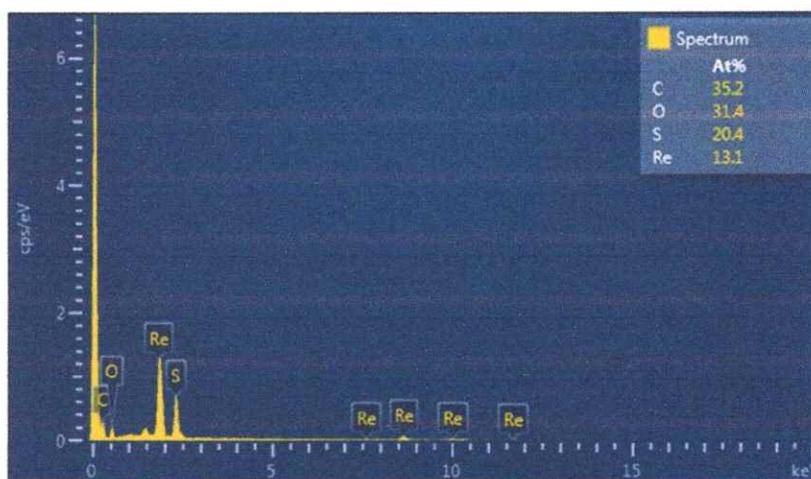


Figura 4.16. EDS de ReS_2 obtenido usando $(\text{TOA})\text{ReO}_4$ como precursor

Espectroscopía foto-electrónica de rayos-X. La **Figura 4.17a** muestra los niveles electrónicos 4f del renio, distinguiéndose el doblete $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ con señales en 41.9 eV y 44.3 eV, respectivamente. La ubicación de estos picos indica la formación de Re^{+4} , característico para el ReS_2 . Sin embargo, el espectro de renio revela también la presencia de otros electrones Re-4f foto-generados con energías de enlazamiento relativas más

altas. Tres dobletes adicionales que se observan en la deconvolución de la curva de renio indican la presencia de óxidos en la superficie de la muestra; esto es, emisiones correspondientes a electrones $Re\ 4\ f_{7/2}$ de las especies ReO_2 (43.5 eV), ReO_3 (45.7 eV) y Re_2O_7 (46.6 eV) [84, 85]. La **Figura 4.17b** muestra rango del espectro XPS asociado a los niveles electrónicos 2p del azufre, distinguiéndose los picos de los niveles electrónicos $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ con máximos en 163.9 eV y 162.7 eV, respectivamente. El pico $2p_{1/2}$ del azufre cercano a 162.7 eV es indicativo de la presencia de azufre S^{-2} enlazado al renio, lo que está en línea con la formación del ReS_2 [67]. Además, en este espectro aparece una emisión asignable a sulfato (169.2 eV). A su vez, el espectro de carbono (**Figura 4.18**) muestra la forma típica de materiales los carbonáceos, donde es posible identificar emisiones asignables a varios grupos orgánicos: aromático C=C (284 eV), alifático C-C(285 eV) y carbono hidroxilo C-O (286.1 eV) [86].

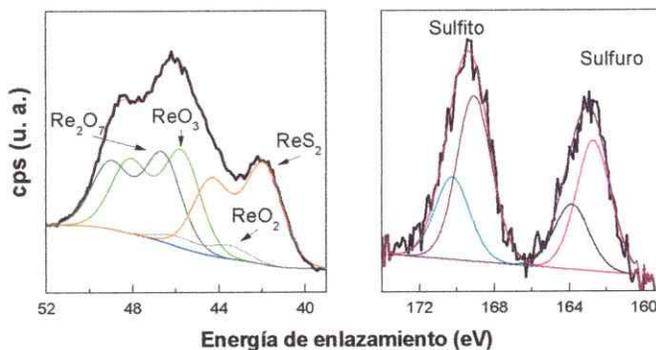


Figura 4.17. XPS de los niveles electrónicos 4f del renio y 2p del azufre en el material de ReS_2/C obtenido.

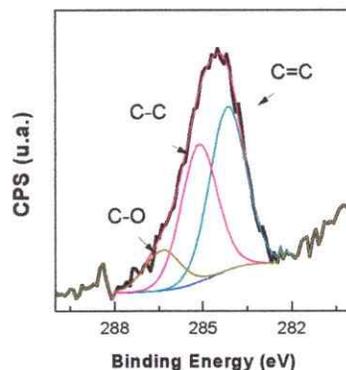
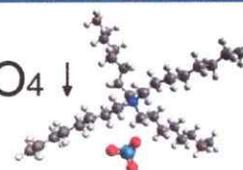


Figura 4.18 XPS de los niveles electrónicos 1s del carbono en el material de ReS_2/C obtenido

4.5 Caracterización del precursor $(\text{TOA})\text{ReO}_4$

En esta sección se describen las propiedades del nuevo precursor el renio, $(\text{TOA})\text{ReO}_4$, utilizado en los experimentos en ambas secciones de este capítulo. Como se ilustra en el esquema de reacción siguiente, este producto se obtiene por una reacción de intercambio iónico de perrenato de amonio con bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) en agua.



El $(\text{TOA})\text{ReO}_4$ es un precursor muy especial en cuanto además de ser la fuente de renio en un estado de oxidación (VII), es también un excelente precursor para la formación de material carbonáceo. Lo anterior nos permite conjugar dos efectos importantes en la modulación de la morfología de los compositos ReS_2/C .

Espectroscopía UV-visible. La **Figura 4.19** muestra los espectros de reflectancia difusa del NH_4ReO_4 y del $(\text{TOA})\text{ReO}_4$. Ambos espectros muestran una banda de absorción que proviene de las unidades de ReO_4^- . En el perrenato de amonio esta banda está centrada en alrededor de 275 nm (**Figura 4.19a**), mientras que en el derivado de octilamonio aparece centrada a 251 nm (**Figura 4.19b**), mostrando un corrimiento hipsocrómico significativo. Este cambio de energía se puede atribuir a diferentes grado de aislamiento y distorsión de las unidades ReO_4^- en ambas especies [87].

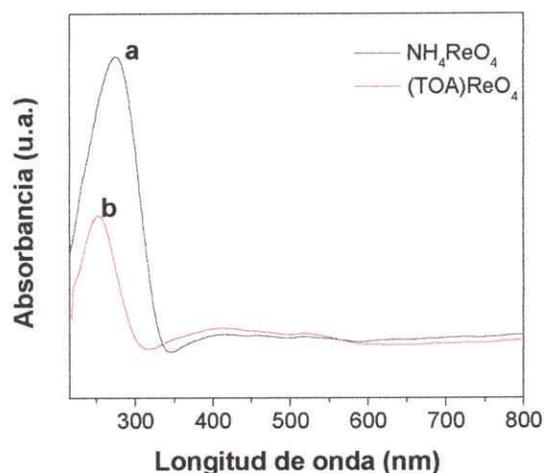


Figura 4.19 Comparación de los espectros de reflectancia difusa UV-vis de (a) NH_4ReO_4 y (b) $(\text{TOA})\text{ReO}_4$

Análisis térmico. La **Figura 4.20** muestra las curvas TGA-DTG del precursor (TOA)ReO₄. Se aprecia una pérdida de peso de 2% en el intervalo de 190 - 260 °C, la cual corresponde a la evaporación de impurezas volátiles atrapadas en el material. La segunda y más importante pérdida de peso de 64.9% (teórico 65.1 % en peso) observada en el intervalo de 270 - 370 °C se asigna a la descomposición térmica del ion tetraoctilamonio; esta descomposición en un solo paso concuerda con los resultados reportados por Alonso y col [88]. La pérdida de peso en el rango de 350 - 450 °C corresponde a la sublimación de Re₂O₇, derivado de la deshidratación termal del ácido perrenico generado por la presencia de agua y por la formación concomitante de especies volátiles de renio como ReO₃. El sólido remanente corresponde a ReO₂ residual [89].

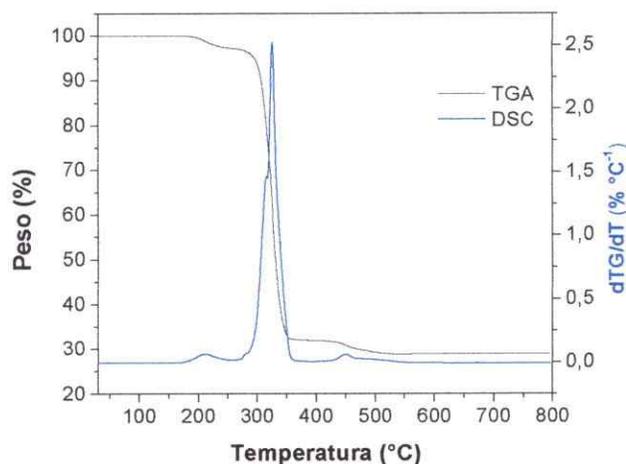


Figura 4.20. Curvas de pérdida de peso y derivada dTG/dt para el precursor (TOA)ReO₄.

Difracción de rayos-X. La **Figura 4.21** muestra el patrón XRD de perrenato de amonio (**Figura 4.21a**) y de perrenato de tetraoctilamonio sintetizado (**Figura 4.21b**). Los difractogramas indican que (TOA)ReO₄ cristaliza en una estructura de scheelita similar a la de NH₄ReO₄ reportada por Swaison y col[90], pero mucho más expandida; esto último debido al gran tamaño del catión tetraoctilamonio. Los picos de difracción (**Figura 4.21b**) pueden ser indexados a una estructura tetragonal pura de grupo espacial I41/a, con parámetros de celda de a=b=17,971 Å y c= 37,337 Å ($\alpha=\beta=\gamma=90$). Aunque ambas sales de perrenato tienen una estructura cristalográfica similar, en el perrenato de tetraoctilamonio la conectividad entre las unidades perrenato resulta bastante peculiar. Esto se puede visualizar en el esquema de la **Figura 4.22**, donde la estructura de la sal metal-orgánica se representa resaltando el plano preferencial (011).

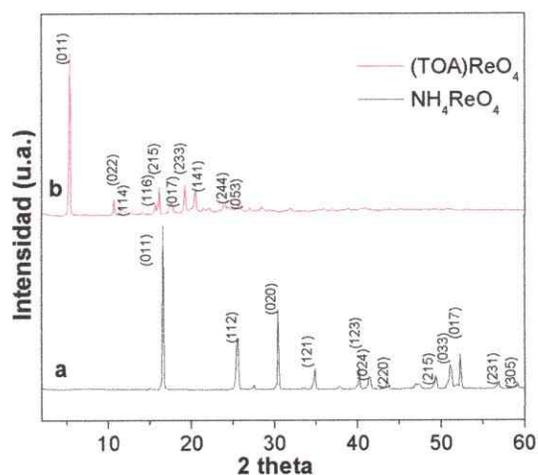


Figura 4.21. XRD de (a) NH₄ReO₄ y (b) (TOA)ReO₄

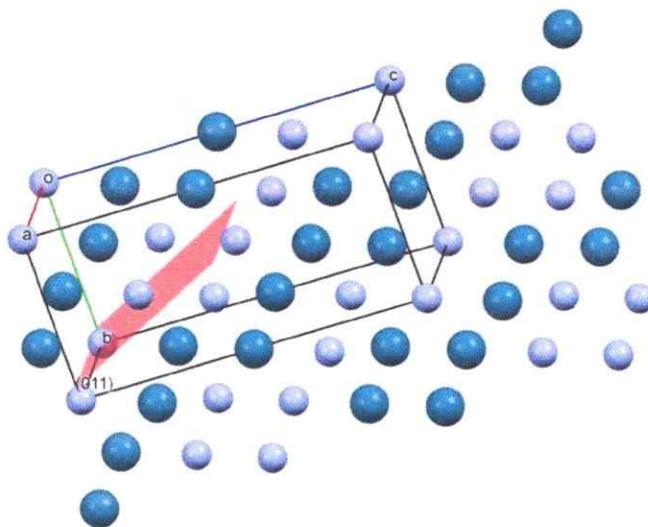


Figura 4.22. Esquema de la estructura cristalina de la sal $(\text{TOA})\text{ReO}_4$ destacando el plano (011). En púrpura los iones ReO_4^- y en azul los cationes tetraalquilamonio.

4.6 Discusión de resultados

Un posible mecanismo de formación de ReS_2/C usando una sal metal orgánica de $(\text{TBA})_2\text{ReCl}_6$ podría ser entendida de la siguiente manera: en condiciones hidrotermales la descomposición de la tiourea, además de generar H_2S y amoníaco, promueve condiciones alcalinas favoreciendo la hidrólisis del cloruro de renio (IV) en cristalitas de ReO_2 [91]. En este tipo de síntesis hidrotermales, la naturaleza del óxido de renio intermediario (ReO_2 o Re_2O_7) podría ser determinante en el crecimiento de los planos basales, debido a su diferente naturaleza cristalina. A nuestro entender no se ha descrito el mecanismo de sulfuración del ReO_2 , sin embargo su naturaleza cristalina extendida podría explicar el mayor tamaño de plano basal del ReS_2 observado experimentalmente. El mecanismo de sulfuración de este óxido posiblemente sea topotáctico, de manera

análoga a la sulfuración de MoO_2 . El crecimiento del plano basal, además del apilamiento laminar, concuerda con los resultados previamente documentados para ReCl_5 , donde también se observan crecimientos extendidos y plegados de ReS_2 [16]. En este proceso de sulfuración en particular (sulfuración topotáctica del ReO_2) aparentemente el carbono producto de la descomposición térmica del TBA no determina el crecimiento del plano basal del ReS_2 a diferencia de otros procesos de sulfuración previamente discutidos.

En el caso de la sulfuración hidrotermal de NH_4ReO_4 con tiourea y asistida por TOAB, el mecanismo involucra la formación de una agregación micelar de TOA, en donde ocurre la condensación del ReO_4^- a Re_2O_7 , especie que luego es sulfurada a ReS_2 por H_2S (producto de descomposición de la tiourea). Asimismo, la descomposición de los cationes TOA genera materia carbonácea que recubre y disminuye la conectividad del óxido intermediario, así como su crecimiento cristalino, a diferencia de la sulfuración de sales tridimensionales (como ReO_2). La materia carbonácea que recubre el óxido intermediario evita el crecimiento del plano basal de las láminas de ReS_2 formadas, evitando su posterior apilamiento y orientación preferencial.

Como otra manera de investigar el efecto del carbono en el crecimiento de los cristales de ReS_2 en precursores de renio (VII), se procedió a sintetizar un precursor de renio con catión orgánico voluminoso dentro de su estructura cristalina: $(\text{TOA})\text{ReO}_4$. En esta dirección, se llevó a cabo un estudio algo más detallado del precursor. A pesar de la similitud estructural entre $(\text{TOA})\text{ReO}_4$ y NH_4ReO_4 la expansión causada por el volumen de cationes tetraalquilamonio cambia significativamente la conectividad entre los aniones de perrenato. En contraste con el NH_4ReO_4 , donde la distancia entre iones

perrenato es de 5,36 Å, en la sal metal-orgánica estos iones están mucho más distantes uno del otro (16,38 Å). El rol de (TOA)ReO₄ en la modulación del tamaño de las láminas de ReS₂, puede ser racionalizado si asumimos que la reacción de sulfuración ocurre por un mecanismo similar al determinado para la sulfuración de NH₄ReO₄ bajo las mismas condiciones [28]; Esto es, mediante una condensación inicial de unidades ReO₄⁻ para producir grupos de Re₂O₇. De acuerdo a ello el crecimiento de los productos, intermedios y finales, estaría principalmente modulado por la movilidad de iones ReO₄⁻ en el precursor. El desorden estructural de corto alcance en estas sales, normalmente asociado con los cambios de rotación y/o conformación de los iones, aumenta la movilidad de éstos más allá de los impedimentos estéricos e interacciones electroestáticas comunes en compuestos iónicos normales (sal-iónico plástica). Estos efectos deberían aumentar gradualmente con el aumento de la temperatura hasta que el precursor se descomponga para producir materiales carbonáceos.

Por lo tanto, el alto grado de confinamiento de los aniones ReO₄⁻ en la sal, junto con la naturaleza cristalina iónica-plástica de esta sal, limita el crecimiento del Re₂O₇ y por lo tanto la dimensionalidad de las láminas de ReS₂/C observadas. A diferencia de la sulfuración hidrotermal por tiourea o azufre, la sulfuración sólido-gas con H₂S/H₂ tiende a formar fases oxidadas. La formación de estas fases puede explicarse por un lado, por un proceso de superficie asociado a la sulfuración del precursor de renio mediante el uso de hidrogeno en la mezcla sulfurante (H₂S/H₂) que implica la formación de especies de renio de baja valencia, como sulfuros deficientes del tipo ReS_{2-x}[85]. Estos intermediarios meta-estables y altamente reactivos son muy susceptibles a la oxidación, de modo que podrían reaccionar con oxígeno atmosférico para producir óxidos de renio

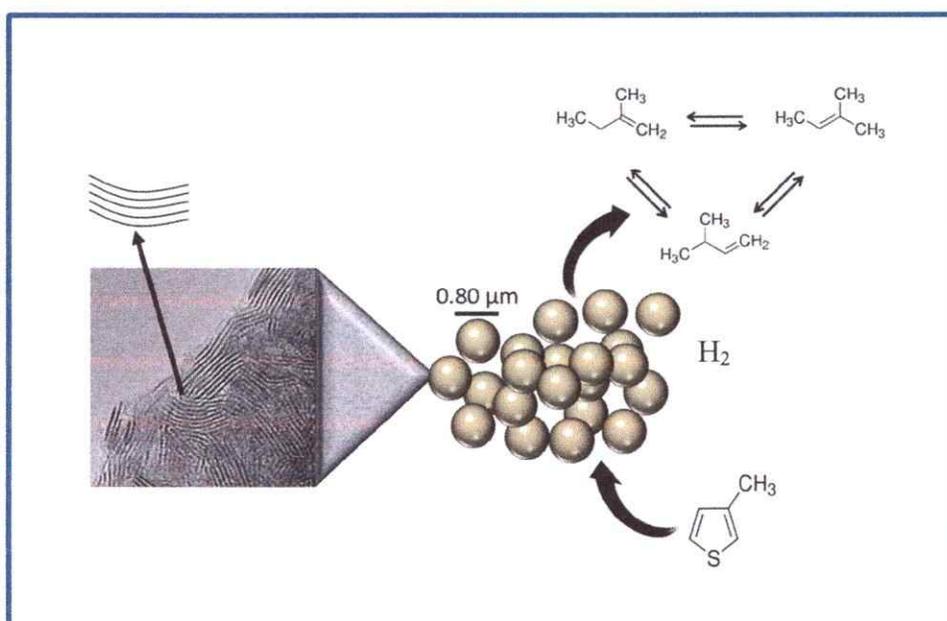
estables en la superficie. Por otra parte, la presencia de óxidos en el bulk podrían surgir de un proceso de sulfuración incompleto debido a un fenómeno de blindaje [40].

CAPÍTULO V

ACTIVIDAD CATALÍTICA

5.1 Actividad catalítica del ReS_2 microesférico en la hidrodesulfuración del 3MT

Como se consigna en el esquema siguiente, en este capítulo se describen experimentos tendientes a evaluar la actividad catalítica de uno de los productos sintetizados en este trabajo en la hidrodesulfuración (HDS) de 3-metil tiofeno (3MT). El producto que se seleccionó para este propósito fueron las microesferas nanoestructuradas de ReS_2 obtenidas a partir de un precursor de Re en estado de oxidación cero y azufre como sulfurante, usando tolueno como solvente. Detalles de la preparación y caracterización de este catalizador se describen en la sección 3.4.



La reacción de hidrodesulfuración se realizó a varias temperaturas en el rango 280 a 340 °C, utilizando el catalizador calcinado a 400 y 800 °C. A modo de comparación se realizó la misma reacción utilizando el catalizador comercial de sulfuro de molibdeno soportado en alúmina. En la **Figura 5.1** se comparan las tasas de conversión de las reacciones analizadas.

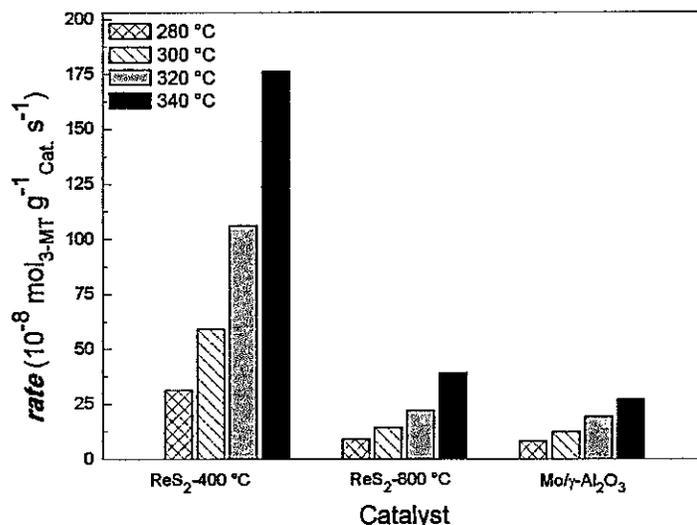


Figura 5.1. Velocidades de conversión para la reacción HDS del 3-metiltiofeno sobre catalizadores de ReS₂ microesféricos con aquellas del MoS₂ soportado en γ -Al₂O₃ (Condiciones de reacción: Reactor de flujo, estado estacionario, presión atmosférica, temperatura: 280, 300, 320, 340 °C, y tasa de conversión 15 -20 %).

En la **Figura 5.2** se muestran los gráficos de Arrhenius para la reacción HDS de 3MT sobre los catalizadores de renio obtenidos a 400 y 800 °C. Los valores para la energía de activación observadas para las muestras analizadas, siguen el orden: ReS₂-800°C (75,1 KJ/mol) > ReS₂-400°C (73,4 kJ/mol) >> MoS₂/γAl₂O₃ (49 KJ/mol). La semejanza de las energías de activación para las microesferas de ReS₂ preparadas a

diferentes temperaturas indicaría cierta similitud en la naturaleza de los sitios activos de los catalizadores de renio[92].

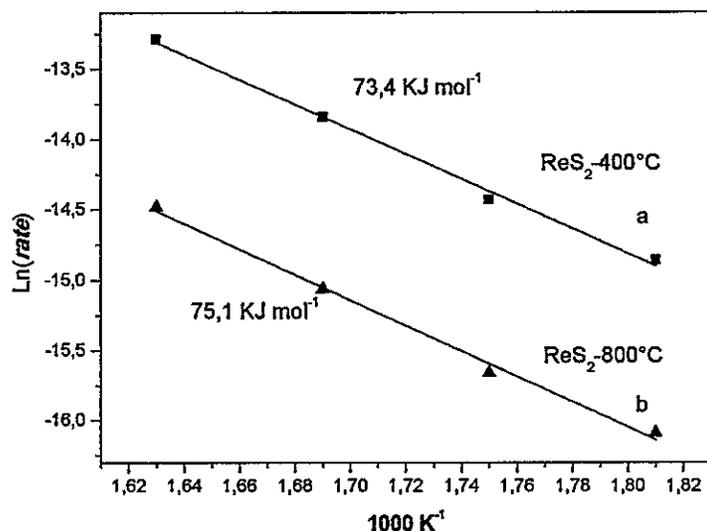


Figura 5.2. Gráficos de Arrhenius para la tasa de conversión en función de la temperatura, observada para la reacción de HDS del 3-metiltiofeno catalizada por microesferas de ReS₂/C obtenidas por vía hidrotermal tras calcinación a 400 y 800 °C.

Bajo las condiciones de reacción empleadas en este trabajo los productos de reacción, identificados mediante cromatografía de gas, fueron: 3-metiltetrahidrotiofeno (3MTHT), 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 3-metil-1-buteno(3M1B), 2-metil-1-buteno (2M1B), 2-metil-2-buteno (2M2B), 2-metilbutano (2MB), 1-penteno (1P), y una mezcla (cis y trans) 2-penteno (2P). Del análisis de los resultados y considerando la literatura existente sobre la HDS de 3MT, es posible proponer la vía de reacción que se indica en el esquema en la **Figura 5.3**.

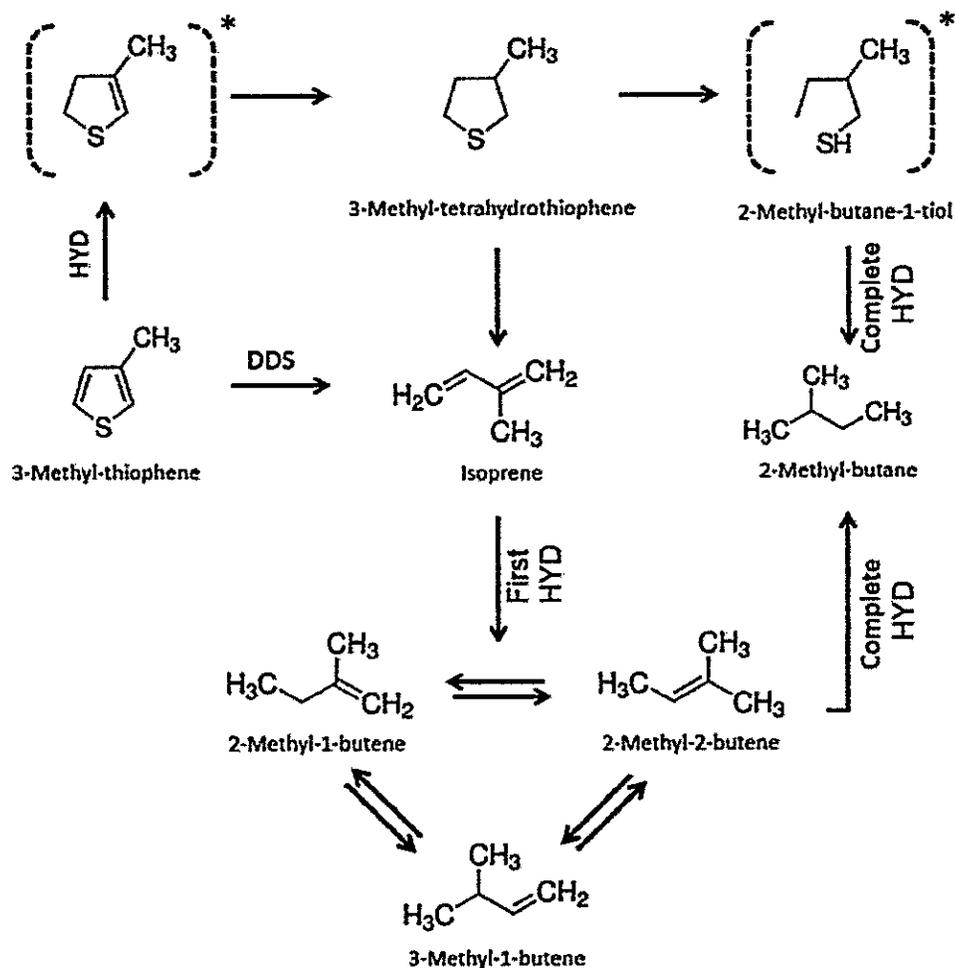


Figura 5.3. Rutas de reacción para la hidrosulfuración del 3-metiltiofeno.

Considerando la selectividad hacia el producto que contiene azufre (3MTHT), la habilidad del catalizador para la remoción de azufre sigue la siguiente tendencia $\text{ReS}_2\text{-}400^\circ\text{C} > \text{ReS}_2\text{-}800^\circ\text{C} > \text{Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Considerando los productos detectados se colige que la HDS del 3MT en estudio procede tanto por hidrogenación (HYD) como por desulfuración directa (DDS). La ruta de reacción HYD lleva a la formación de 3MTHT, isopreno y 2MB. Sin embargo el isopreno puede ser también formado por DDS de 3MT. La hidrogenación del isopreno lleva a la formación de la siguiente mezcla de olefinas:

3M1B, 2M2B, y 2M1B. La isomerización de estos compuestos lleva a la formación de 1-P, y a una mezcla de cis- y trans-2P. Para todos los catalizadores estudiados los productos principales fueron olefinas (3M1B, 2M1B, y 2M2B). Sin embargo, los catalizadores exhiben una notoria diferencia en la selectividad hacia la formación de productos de hidrogenación completa e isomerización, incluyendo asimismo la vía de reacción (HYD y DDS).

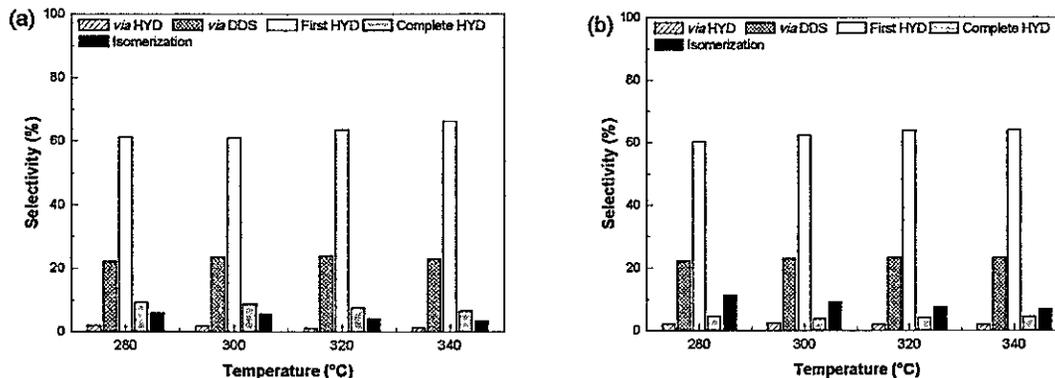


Figure 5.4. Selectividad de las muestras de ReS_2/C calcinadas a (a) 400 °C y (b) a 800 °C.

La influencia de la temperatura de reacción sobre la selectividad del producto (20-25% de conversión de 3MT) se muestra en la **Figura 5.4**. Para clarificar la discusión de los resultados de selectividad catalítica, la selectividad de DDS y de HYD se define como la selectividad hacia el isopreno y el 3MTHT, respectivamente; mientras que la mezcla de olefinas (3M1B, 2M1B y 2M2B) se consideró como producto de la primera hidrogenación de su intermediario isopreno. La hidrogenación total se definió considerando la selectividad hacia el 2MB. Finalmente, para evaluar la contribución de la vía de reacción de isomerización, se consideró la suma de la mezcla de 1P, y el cis- y

trans-2P. Aunque la selectividad hacia los productos de primera hidrogenación y de hidrodesulfuración vía HYD y DDS es comparable en ambas muestras, la muestra a 800 °C despliega una mayor formación de productos de isomerización y una menor formación de productos de hidrogenación completa que aquella calcinada a 400 °C.

5.2 Discusión de resultados

El ReS_2 , así como el MoS_2 en su forma nanoestructurada, presentan variados grados de curvatura asociados a defectos en sus estructuras laminares. Con el fin de acercarnos a comprender el fenómeno de la curvatura en estructuras laminares, se realizó el modelamiento de tres láminas curvadas, que se estima representan una buena aproximación a lo observado en los compuestos de ReS_2 comúnmente reportados en la literatura [93]. Los resultados teóricos obtenidos indican que la curvatura causaría una disminución de la energía del sistema, así como que ello estaría relacionado con un aumento del carácter metálico de la lámina de ReS_2 . Sepúlveda y col. [94] observaron el carácter metálico del ReS_2 mediante determinaciones cinéticas. De acuerdo a nuestras observaciones, las láminas de ReS_2 en el seno de las estructuras microesféricas tienden a curvarse por efecto de su crecimiento durante el proceso de templado, llegando incluso a parcialmente delaminar la estructura esférica del composito. El catalizador de ReS_2 templado a 400°C muestra estructuras microesféricas densas formadas por nanoláminas. Por el contrario, el templado de las microesferas a 800 °C genera un incremento del tamaño de los planos basales, redundando esto en una menor proporción de sitios activos en los bordes de las láminas de ReS_2 . Es importante notar que la estructura jerárquica

esférica no sufre cambios significativos con el templado. Las diferencias de las áreas superficiales de las muestras calcinadas a 400°C y 800°C fueron menores a 3.0 m²/g, indicando que los sitios activos en estas microesferas densas, están situados en la superficie.

El hecho que la muestra templada a 400°C presente una mayor actividad catalítica se debería a la mayor proporción de sitios activos de borde derivados de su pobre apilamiento y pequeños planos basales. Por otra parte la muestra templada a 800 °C conlleva a un decrecimiento significativo en su actividad catalítica, debido al crecimiento de sus planos basales (inactivos catalíticamente), lo que implica una menor proporción de sitios de borde disponibles. Asimismo, los resultados catalíticos muestran que las microesferas a 800 °C dan una ligera ventaja a las reacciones de isomerización respecto a los resultados catalíticos de microesferas a 400 °C. La estructura altamente curvada de las microesferas templadas a 800 °C, y las diferencias en las reacciones de isomerización han sido relacionadas con la presencia de sitios ácidos en la superficie de los planos basales [95]. La formación de esos sitios puede ser explicada por el debilitamiento del enlace Re-S en las láminas curvas. Los cálculos teóricos indican que la hibridización entre los orbitales d y p del Re con los orbitales p del azufre decrece al ir de una estructura recta laminar a una estructura curva laminar.

CAPÍTULO VI

DISCUSIÓN GENERAL

En este capítulo será presentada una discusión general del análisis de los resultados obtenidos en los capítulos anteriores, relacionando tanto los procesos de síntesis, sus mecanismos, así como las características estructurales y propiedades catalíticas de los productos obtenidos.

Para comprender las características especiales del ReS_2 sobre otros TMDC, es necesario considerar la naturaleza de la fase cristalina en este sólido. La presencia de un electrón adicional por cada átomo metálico en la red confiere características electrónicas y estructurales anómalas en comparación, por ejemplo, con el MoS_2 y el WS_2 [6]. A diferencia de estos dos dicalcogenuros, el ReS_2 presenta una fase $1T_d$ termodinámicamente estable, y por lo tanto un mayor carácter metálico[16]. La alta densidad electrónica del renio se estabiliza mediante la formación de unidades romboidales Re_4 extendidas a lo largo de la lámina; estas confieren un grado adicional de anisotropía, así como diferencias en la longitud de enlace para los azufres. Esto mismo explica la relativamente baja interacción de vdW entre las láminas de ReS_2 [66]. El comportamiento del bulk del ReS_2 como monocapa (pobre acoplamiento entre láminas) es una característica fundamental para comprender la organización de esas en diferentes niveles de jerarquía estructural.

Esta fase cristalina $1T_d$ característica del ReS_2 permite explicar la baja energía reticular en la formación de compositos $\text{ReS}_2@\text{HDA}$ en comparación con aquellos de

MoS₂@HDA, donde los primeros consisten en agregados moleculares de baja interacción —formados por una monocapa auto-ensamblada de surfactante sobre una monocapa de ReS₂— mientras que los segundos son compuestos de intercalación propiamente tal[58]. Con esto confirmamos experimentalmente la hipótesis de Tongay y col.[13] con respecto a la baja interacción entre láminas de ReS₂ (18 meV por celda unitaria) y proyectamos las posibles consecuencias de la pobre interacción entre láminas.

El desarrollo de los capítulos III y IV nos permitió comprender este comportamiento y naturaleza característica del ReS₂, así como las consecuencias de las interacciones y formas de agregarse de estas láminas en sus diferentes grados de jerarquía (por ejemplo microesferas, microtubulos, placas, etc). Las diferencias de estructuración en la morfología de los compositos obtenidos por ambos precursores (molibdeno y renio) en las mismas condiciones de síntesis, resaltaron las características únicas del renio y de sus intermediarios de reacción. Existe claramente una afinidad entre especies derivadas del carbono y de renio durante las condiciones de síntesis, lo que conlleva a un tipo de estructuras características para sistemas de renio-carbono. La estructuración de sistemas esféricos, alcanzada con cierta concentración/aglomeración de materia carbonácea, solo fue posible utilizando precursores de renio. Esto nos permitió proponer que estos precursores en condiciones solvotermales tienden a polimerizar y aglomerar los solventes derivados del benceno (hacia carbono amorfo), lo que explica la peculiar morfología esférica que contrasta con los resultados obtenidos con molibdeno en las mismas condiciones[53]. Esta estrecha relación entre el renio y el carbono amorfo se ha confirmado recientemente para átomos de renio dopantes en láminas de MoS₂, donde se produce aglomeración de carbono

directamente y específicamente sobre el renio[96]. La relativamente débil interacción de las láminas de ReS_2 y la habilidad de los átomos de renio para aglomerar localmente carbono amorfo nos permiten modular de forma racional el diseño de nuevos composites a base de ReS_2 con características particulares.

Se ha establecido que la actividad catalítica tanto en HDS como HER depende de la disponibilidad de los bordes activos y de la riqueza de defectos presentes en los materiales[97]. Debido a esto, una parte de esta investigación se ha dirigido a la obtención de estructuras que presenten una arquitectura tipo *free-standing*; es decir que su conformación laminar se encuentre mayoritariamente como monocapa, desplegando consecuentemente una mayor proporción de sitios activos de borde. Para lograr estructuras con este tipo de características, basamos el diseño sintético en la pérdida de conectividad de los precursores de renio mediante el uso de espaciadores orgánicos. Estas estrategias involucraron la formación de una sal precursora metal-orgánica y el auto-ensamblaje de monocapas de surfactantes (SAM) sobre fases inorgánicas. Para entender el crecimiento y la arquitectura de las láminas se dio especial atención a la caracterización de los precursores en función de poder entender la morfología de los materiales de ReS_2 sintetizados. La estructura de los materiales obtenidos está determinada significativamente por la pérdida de conectividad a lo largo del plano (011) en la estructura cristalina de los aniones perrenato, causada por los cationes tetraoctilamonio, o en el caso de los clústeres de ReS_2 , por la presencia de la hexadecilamina que expande la distancia del plano (001). En ambos casos, no hay crecimiento del plano basal ni cambios en el grado de apilamiento de los sulfuros finales durante el proceso de calcinación. La afinidad particular del renio sobre el carbono

amorfo podría explicar los tamaños menores a 10 nm de los planos basales, debido a que este último dificulta el crecimiento y el orden/conectividad de las láminas en el composito final[76].

El estado de oxidación del renio en el precursor también mostró un efecto significativo sobre las características de las láminas, como por ejemplo en el tamaño del plano basal y grado de apilamiento. Los precursores con renio en estado de oxidación 0, y +4 mostraron preferencia hacia la formación de láminas de tamaños basales mayores a 15 nm en sistemas compactos, mientras que aquellos en estado de oxidación +7 dirigieron la formación de compositos con tamaños de planos basales comparativamente menores. Las diferencias de tamaño pueden ser explicadas de acuerdo a la naturaleza cristalina de los diferentes óxidos intermediarios (ReO_2 y Re_2O_7) que pueden presentarse en el mecanismo de sulfuración [80].

Tomando en cuenta lo anterior, el diseño de estrategias de síntesis particulares, por ejemplo para obtener productos intrínsecamente catalíticos, debe considerar todos los factores mencionados anteriormente, sin perjuicio de que existan otras determinantes que influyeran la relación estructura/jerarquía en el proceso final. La ruta solvotermal, que es el método mayoritariamente tratado en los capítulos anteriores, es uno de los acercamientos sintéticos más deseables debido a su simplicidad experimental, que además permite control de la nucleación y crecimiento cristalino. El uso de ese método experimental, aunado a las características intrínsecas del ReS_2 , y del uso de agentes directores de estructuras permite optimizar y estudiar diferentes tipos de arquitecturas con posibles aplicaciones, por ejemplo, en catálisis heterogénea.

Una forma alternativa de crear bordes (sitios activos) es mediante el incremento de defectos estructurales en las láminas. En el caso de los TMDC, aparte de buscar productos con alta área superficial, se dirige el diseño de estos a estructuras ricas en defectos, con láminas curvas/cortas y de baja cristalinidad. La existencia de dislocaciones y distorsiones en las láminas de TMDC resulta deseable debido a que estos defectos producen rompimientos parciales de los planos basales, catalíticamente inertes, lo que lleva a la exposición de sitios de borde activos adicionales[92].

Uno de los objetivos de esta tesis fue encontrar las rutas de obtención de ReS_2 con mayor proporción de defectos en cuanto a la disposición de las láminas, y para esto se utilizaron efectivamente fuentes de carbono de distinta naturaleza. Una de las mayores consecuencias derivadas de los métodos descritos fue la disposición vertical de las láminas de ReS_2 , la cual fue observada en la mayoría de las imágenes TEM. Fei y col. indican que los defectos pueden jugar un rol fundamental en la transición de la disposición vertical a la horizontal. Por ejemplo para el MoS_2 en la etapa inicial de crecimiento de sus cristales, sobre 400°C , es posible observar mediante STEM cierta curvatura, la cual implica la presencia substancial de defectos en el plano (e.g. dislocaciones, desorden localizado y amorfización) que resultan del bajo grado de cristalinidad. Los defectos también han mostrado incrementar la energía superficial de los planos (001); dadas estas circunstancias, la estructura vertical es energéticamente favorable comparada a la horizontal. Sin embargo, al aumentar la temperatura de calcinación (mejorando la cristalinidad), la cantidad de defectos decrecen consecuentemente (observándose estructuras menos curvas), lo que implica un

decrecimiento de la energía superficial del plano (001), ocurriendo por lo tanto una transición desde la conformación vertical a la horizontal.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES GENERALES

Considerando el acercamiento a la resolución de las hipótesis formuladas en esta Tesis Doctoral, se presentan las siguientes conclusiones.

- ❖ Se describe la primera síntesis de ReS_2 por un método solvotermal, usando un precursor de renio (0). Este método permite obtener morfologías no descritas para este dicalcogenuro, como microesferas y microtubulos. En particular, el posible mecanismo de estructuración microesférica involucra complejos intermediarios de renio que polimerizan el solvente de reacción, formando un agregado orgánico-inorgánico como director de estructura.

- ❖ La formación de microesferas de ReS_2/C solo se produce mediante el uso de solventes aromáticos (benceno, tolueno, p-xileno) y precursores de renio (0). La elección del solvente, además de modular la morfología, también permite el control del tamaño de estas microesferas. Este estudio permitió dilucidar y corroborar la naturaleza contrastante del ReS_2 en comparación a otros TMDC, especialmente en sus estructuraciones jerárquicas en condiciones similares de síntesis.

- ❖ Se describe la primera intercalación de un surfactante en una matriz de ReS_2 , mediante un método solvotermal de un paso. El material obtenido consiste en un

arreglo pobremente ordenado de monoláminas de ReS_2 flanqueadas por HDA. La descomposición térmica de este nanocomposito intercalado permite obtener láminas dispersas de ReS_2 en carbono amorfo, con tamaños basales menores a 5 nm.

- ❖ Se describe la síntesis y caracterización de una nueva sal metal-orgánica con renio en estado de oxidación (VII), $((\text{TOA})\text{ReO}_4)$. La sulfuración de esta sal mediante un método sólido-gas permite obtener ReS_2 pobremente cristalino y embebido en carbono amorfo. Las características estructurales del material de ReS_2 sintetizado están determinadas por la separación de los iones ReO_4^- por los cationes TOA en la sal.
- ❖ El precursor de renio es un factor determinante en el crecimiento de los cristales de ReS_2 en preparaciones solvotermales; precursores de bajo estado de oxidación (como $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, y K_2ReCl_6) forman ReS_2 con tamaños de planos basales mayores a 30 nm, en arreglos compactos de láminas plegadas (sulfuración del intermediario ReO_2). Por otra parte, precursores de alto estado de oxidación (como ReO_4^-) forman ReS_2 con tamaños de planos basales menores a 15 nm (sulfuración del intermediario Re_2O_7), en arreglos de láminas dispersas y pobremente apiladas.
- ❖ El uso de asistentes orgánicos permite la obtención de materiales monolaminares de ReS_2 , con tamaños basales menores a 10 nm. Este tamaño, en el rango de unos pocos nanómetros, y la ausencia de apilamiento de estas láminas, se debe al efecto

de la materia carbonácea (de la descomposición del asistente orgánico), que impide el crecimiento tridimensional de los cristalitas de ReS_2 .

- ❖ Láminas nanométricas, curvas y ricas en defectos estructurales muestran una exposición adicional de sitios Re-S, lo cual otorga un mejor desempeño catalítico de estos nuevos materiales en la HDS del 3-metiltiofeno.

REFERENCIAS

- [1] T. Saito, Rhenium sulfide cluster chemistry, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2 (1999) 97-106.
- [2] J. Wildervanck, F. Jellinek, The dichalcogenides of technetium and rhenium, *Journal of the Less Common Metals*, 24 (1971) 73-81.
- [3] S. Tongay, H. Sahin, C. Ko, A. Luce, W. Fan, K. Liu, J. Zhou, Y.-S. Huang, C.-H. Ho, J. Yan, D.F. Ogletree, S. Aloni, J. Ji, S. Li, J. Li, F.M. Peeters, J. Wu, Monolayer behaviour in bulk ReS_2 due to electronic and vibrational decoupling, *Nature Communications*, 5 (2014) 3252-3257.
- [4] Z. Abisheva, A. Zagorodnyaya, N. Bekturganov, Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan, *Hydrometallurgy*, 109 (2011) 1-8.
- [5] M. Korzhinsky, S. Tkachenko, K. Shmulovich, Y. Taran, G. Steinberg, Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano, *Nature*, 369 (1994) 51-52
- [6] E. Benavente, M. Santa Ana, F. Mendizábal, G. González, Intercalation chemistry of molybdenum disulfide, *Coordination Chemistry Reviews*, 224 (2002) 87-109.
- [7] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K.P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nature chemistry*, 5 (2013) 263-275.
- [8] K. Novoselov, A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438 (2005) 197-200.
- [9] J. Kang, V.K. Sangwan, J.D. Wood, X. Liu, I. Balla, D. Lam, M.C. Hersam, Layer-by-Layer Sorting of Rhenium Disulfide via High-Density Isopycnic Density Gradient Ultracentrifugation, *Nano Letters*, 16 (2016) 7216-7223.
- [10] M.C. Hersam, The Reemergence of Chemistry for Post-Graphene Two-Dimensional Nanomaterials, *ACS nano*, 9 (2015) 4661-4663.
- [11] L. Hart, S. Dale, S. Hoye, J.L. Webb, D. Wolverson, Rhenium dichalcogenides: layered semiconductors with two vertical orientations, *Nano Letters*, 16 (2016) 1381-1386.
- [12] S. Horzum, D. Çakır, J. Suh, S. Tongay, Y.-S. Huang, C.-H. Ho, J. Wu, H. Sahin, F. Peeters, Formation and stability of point defects in monolayer rhenium disulfide, *Physical Review B*, 89 (2014) 155433.

- [13] S. Tongay, H. Sahin, C. Ko, A. Luce, W. Fan, K. Liu, J. Zhou, Y.-S. Huang, C.-H. Ho, J. Yan, Monolayer behaviour in bulk ReS₂ due to electronic and vibrational decoupling, *Nature communications*, 5 (2014).
- [14] Z.G. Yu, Y. Cai, Y.-W. Zhang, Robust Direct Bandgap Characteristics of One-and Two-Dimensional ReS₂, *Scientific reports*, 5 (2015)13783
- [15] R. Chianelli, Amorphous and poorly crystalline transition metal chalcogenides, *International Reviews in Physical Chemistry*, 2 (1982) 127-165.
- [16] L. Wang, Z. Sofer, J. Luxa, D. Sedmidubský, A. Ambrosi, M. Pumera, Layered Rhenium Sulfide on Free-Standing Three-Dimensional Electrodes is Highly Catalytic for the Hydrogen Evolution Reaction: Experimental and Theoretical Study, *Electrochemistry Communications*, 63 (2015) 39-43.
- [17] J. Gao, L. Li, J. Tan, H. Sun, B. Li, J.C. Idrobo, C.V. Singh, T.-M. Lu, N. Koratkar, Vertically Oriented Arrays of ReS₂ Nanosheets for Electrochemical Energy Storage and Electrocatalysis, *Nano letters*, 16 (2016) 3780-3787.
- [18] M. Hafeez, L. Gan, H. Li, Y. Ma, T. Zhai, Large-Area Bilayer ReS₂ Film/Multilayer ReS₂ Flakes Synthesized by Chemical Vapor Deposition for High Performance Photodetectors, *Advanced Functional Materials*, 26 (2016) 4551-4560.
- [19] Q. Zhang, W. Wang, X. Kong, R.G. Mendes, L. Fang, Y. Xue, Y. Xiao, M.H. Rummeli, S. Chen, L. Fu, Edge-to-edge oriented self-assembly of ReS₂ nanoflakes, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 11101-11104.
- [20] J. Aliaga, G. Alonso-Núñez, T. Zepeda, J. Araya, P. Rubio, Z. Bedolla-Valdez, F. Paraguay-Delgado, M. Fariás, S. Fuentes, G. González, Synthesis of highly destacked ReS₂ layers embedded in amorphous carbon from a metal-organic precursor, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 447 (2016) 29-34.
- [21] J.A. Aliaga, J.F. Araya, H. Lozano, E. Benavente, G. Alonso-Núñez, G. González, An easy one-pot solvothermal synthesis of poorly crystalline solid ReS₂/C microspheres, *Materials Chemistry and Physics*, 151 (2015) 372-377.
- [22] A. Yella, H.A. Therese, N. Zink, M. Panthöfer, W. Tremel, Large scale MOCVD synthesis of hollow ReS₂ nanoparticles with nested fullerene-like structure, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 3587-3593.
- [23] H. Murray, S. Kelty, R. Chianelli, C. Day, Structure of rhenium disulfide, *Inorganic Chemistry*, 33 (1994) 4418-4420.
- [24] H.-J. Lamfers, A. Meetsma, G. Wiegers, J. De Boer, The crystal structure of some rhenium and technetium dichalcogenides, *Journal of alloys and compounds*, 241 (1996) 34-39.

- [25] R. He, J.-A. Yan, Z. Yin, Z. Ye, G. Ye, J. Cheng, J. Li, C.H. Lui, Coupling and stacking order of ReS₂ atomic layers revealed by ultralow-frequency Raman spectroscopy, *Nano letters*, 16 (2016) 1404-1409.
- [26] P. Joensen, R. Frindt, S.R. Morrison, Single-layer MoS₂, *Materials research bulletin*, 21 (1986) 457-461.
- [27] K. Liang, R. Chianelli, F. Chien, S. Moss, Structure of poorly crystalline MoS₂—a modeling study, *Journal of non-crystalline solids*, 79 (1986) 251-273.
- [28] H. Liu, B. Xu, J.-M. Liu, J. Yin, F. Miao, C.-G. Duan, X. Wan, Highly efficient and ultrastable visible-light photocatalytic water splitting over ReS₂, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 14222-14227.
- [29] M. Daage, R. Chianelli, Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the "rim-edge" model, *Journal of Catalysis*, 149 (1994) 414-427.
- [30] N. Escalona, M. Vrinat, D. Laurenti, F. Gil Llambías, Rhenium sulfide in hydrotreating, *Applied Catalysis A: General*, 322 (2007) 113-120.
- [31] W. Tu, B. Denizot, Synthesis of small-sized rhenium sulfide colloidal nanoparticles, *Journal of colloid and interface science*, 310 (2007) 167-170.
- [32] E. Liu, Y. Fu, Y. Wang, Y. Feng, H. Liu, X. Wan, W. Zhou, B. Wang, L. Shao, C.-H. Ho, Integrated digital inverters based on two-dimensional anisotropic ReS₂ field-effect transistors, *Nature communications*, 6 (2015) 6991.
- [33] M. Najmzadeh, C. Ko, K. Wu, S. Tongay, J. Wu, Multilayer ReS₂ lateral p-n homojunction for photoemission and photodetection, *Applied Physics Express*, 9 (2016) 055201.
- [34] D. Ovchinnikov, F. Gargiulo, A. Allain, D.J. Pasquier, D. Dumcenco, C.-H. Ho, O.V. Yazyev, A. Kis, Disorder engineering and conductivity dome in ReS₂ with electrolyte gating, *Nature Communications*, 7 (2016) 12391
- [35] J. Shim, A. Oh, D.H. Kang, S. Oh, S.K. Jang, J. Jeon, M.H. Jeon, M. Kim, C. Choi, J. Lee, High-Performance 2D Rhenium Disulfide (ReS₂) Transistors and Photodetectors by Oxygen Plasma Treatment, *Advanced Materials*, 28 (2016) 6985-6992.
- [36] K. Wu, B. Chen, S. Yang, G. Wang, W. Kong, H. Cai, T. Aoki, E. Soignard, X. Marie, A. Yano, Domain architectures and grain boundaries in chemical vapor deposited highly anisotropic ReS₂ monolayer films, *Nano Letters*, 16 (2016) 5888-5894.
- [37] S. Yang, J. Kang, Q. Yue, J. Coey, C. Jiang, Defect-Modulated Transistors and Gas-Enhanced Photodetectors on ReS₂ Nanosheets, *Advanced Materials Interfaces*, 3 (2016) 1500707.

- [38] Q. Zhang, S. Tan, R.G. Mendes, Z. Sun, Y. Chen, X. Kong, Y. Xue, M.H. Rummeli, X. Wu, S. Chen, Extremely Weak van der Waals Coupling in Vertical ReS₂ Nanowalls for High-Current-Density Lithium-Ion Batteries, *Advanced Materials*, 28 (2016) 2616-2623.
- [39] F. Qi, Y. Chen, B. Zheng, J. Zhou, X. Wang, P. Li, W. Zhang, Facile growth of large-area and high-quality few-layer ReS₂ by physical vapour deposition, *Materials Letters*, 184 (2016) 324-327.
- [40] K.S. Coleman, J. Sloan, N.A. Hanson, G. Brown, G.P. Clancy, M. Terrones, H. Terrones, M.L. Green, The formation of ReS₂ inorganic Fullerene-like structures containing Re₄ parallelogram units and metal-metal bonds, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 11580-11581.
- [41] M. Brorson, T.W. Hansen, C.J. Jacobsen, Rhenium (IV) sulfide nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 11582-11583.
- [42] Y. Junfeng, Y. Duanzhi, M. Xiaofeng, G. Zili, Z. Jiong, W. Yongxian, F. Knapp, [188 Re] rhenium sulfide suspension: a potential radiopharmaceutical for tumor treatment following intra-tumor injection, *Nuclear medicine and biology*, 26 (1999) 573-579.
- [43] Y. Junfeng, Z. Ruping, D. Xinlan, M. Xiaofeng, X. Jianying, H. Weiqing, Y. Duanzhi, Z. Wei, X. Hong, W. Yongxian, Intratumoral injection with [188 Re] rhenium sulfide suspension for treatment of transplanted human liver carcinoma in nude mice, *Nuclear medicine and biology*, 27 (2000) 347-352.
- [44] G.A. Seisenbaeva, S. Gohil, K. Jansson, K. Herbst, M. Brorson, V.G. Kessler, Solution interaction of O-donor ligand metal complexes with thiocarbonyl compounds—a new general route to metal sulfide materials, *New journal of chemistry*, 27 (2003) 1059-1064.
- [45] C.J. Jacobsen, E. Törnqvist, H. Topsøe, HDS, HDN and HYD activities and temperature-programmed reduction of unsupported transition metal sulfides, *Catalysis letters*, 63 (1999) 179-183.
- [46] H. Zhang, H. Lin, Y. Zheng, Y. Hu, A. MacLennan, Understanding of the effect of synthesis temperature on the crystallization and activity of nano-MoS₂ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165 (2015) 537-546.
- [47] K.H. Hu, X.G. Hu, Y.F. Xu, F. Huang, J.S. Liu, The effect of morphology on the tribological properties of MoS₂ in liquid paraffin, *Tribology letters*, 40 (2010) 155-165.
- [48] X. Zhou, D. Wu, H. Shi, X. Fu, Z. Hu, X. Wang, F. Yan, Study on the tribological properties of surfactant-modified MoS₂ micrometer spheres as an additive in liquid paraffin, *Tribology International*, 40 (2007) 863-868.

- [49] W. Cui, C. Ge, Z. Xing, A.M. Asiri, X. Sun, Ni₃S₂-MoS₂ hybrid microspheres: One-pot hydrothermal synthesis and their application as a novel hydrogen evolution reaction electrocatalyst with enhanced activity, *Electrochimica Acta*, 137 (2014) 504-510.
- [50] Z. Wu, D. Wang, A. Sun, Surfactant-assisted fabrication of MoS₂ nanospheres, *Journal of materials science*, 45 (2010) 182-187.
- [51] C. Zhang, K. Yanagisawa, H. Tao, A. Onda, T. Shou, S. Kamiya, Solvothermal One-Step Synthesis and Effect of Carbon on Properties of Ruthenium Sulfide Catalysts, *Catalysis letters*, 141 (2011) 1311-1315.
- [52] Y. Li, N. Li, K. Yanagisawa, X. Ding, X. Li, Y. Wei, X. Yan, Spherical Rh₁₇S₁₅@C and Rh@C core-shell nanocomposites: Synthesis, growth mechanism and methanol tolerance in oxygen reduction reaction, *Chemical Engineering Journal*, 228 (2013) 45-53.
- [53] H. Tao, K. Yanagisawa, C. Zhang, T. Ueda, A. Onda, N. Li, T. Shou, S. Kamiya, J. Tao, Synthesis and growth mechanism of monodispersed MoS₂ sheets/carbon microspheres, *CrystEngComm*, 14 (2012) 3027-3032.
- [54] S. Kamiguchi, N. Ikeda, S. Nagashima, H. Kurokawa, H. Miura, T. Chihara, Catalytic Condensation of Primary Amines, Dehydrogenation of Secondary Amines, and Dealkylation of Tertiary Amines over Solid-State Rhenium Sulfide Clusters with an Octahedral Metal Framework, *Journal of Cluster Science*, 20 (2009) 683-693.
- [55] G. Alonso, G. Berhault, F. Paraguay, E. Rivera, S. Fuentes, R.R. Chianelli, Mesoporous carbon-containing MoS₂ materials formed from the in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates, *Materials Research Bulletin*, 38 (2003) 1045-1055.
- [56] S. Kelty, G. Berhault, R. Chianelli, The role of carbon in catalytically stabilized transition metal sulfides, *Applied Catalysis A: General*, 322 (2007) 9-15.
- [57] K. Chang, W. Chen, L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS₂/graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries, *ACS nano*, 5 (2011) 4720-4728.
- [58] B.A. Vanchura, P. He, V. Antochshuk, M. Jaroniec, A. Ferryman, D. Barbash, J.E. Fulghum, S.D. Huang, Direct synthesis of mesostructured lamellar molybdenum disulfides using a molten neutral n-alkylamine as the solvent and template, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 12090-12091.
- [59] X. Fu, D. Wu, X. Zhou, H. Shi, Z. Hu, Solvothermal synthesis of molybdenum disulfide hollow spheres modified by Cyanex 301 in water-ethanol medium, *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (2007) 675-681.

- [60] R.R. Callahan, K.G. Pruden, G.B. Raupp, S.P. Beaudoin, Downstream oxygen etching characteristics of polymers from the parylene family, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 21 (2003) 1496-1500.
- [61] C. Moreno-Castilla, M. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marín, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, 38 (2000) 1995-2001.
- [62] E.E. Platero, F.R. de Peralta, C.O. Areán, Vapour phase deposition and thermal decarbonylation of $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ on gamma-alumina: infrared studies, *Catalysis letters*, 34 (1995) 65-73.
- [63] G. Li, C. Li, H. Tang, K. Cao, J. Chen, F. Wang, Y. Jin, Synthesis and characterization of hollow MoS₂ microspheres grown from MoO₃ precursors, *Journal of Alloys and Compounds*, 501 (2010) 275-281.
- [64] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols, *Journal of the American Chemical Society*, 72 (1950) 4847-4854.
- [65] H. Hwang, H. Kim, J. Cho, MoS₂ nanoplates consisting of disordered graphene-like layers for high rate lithium battery anode materials, *Nano letters*, 11 (2011) 4826-4830.
- [66] K. Keyshar, Y. Gong, G. Ye, G. Brunetto, W. Zhou, D.P. Cole, K. Hackenberg, Y. He, L. Machado, M. Kabbani, Chemical Vapor Deposition of Monolayer Rhenium Disulfide (ReS₂), *Advanced Materials*, 27 (2015) 4640-4648.
- [67] C. Sepúlveda, R. García, P. Reyes, I. Ghampson, J. Fierro, D. Laurenti, M. Vrinat, N. Escalona, Hydrodeoxygenation of guaiacol over ReS₂ activated carbon catalysts. Support and Re loading effect, *Applied Catalysis A: General*, 475 (2014) 427-437.
- [68] H.-K. Jeong, Y.P. Lee, R.J. Lahaye, M.-H. Park, K.H. An, I.J. Kim, C.-W. Yang, C.Y. Park, R.S. Ruoff, Y.H. Lee, Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 1362-1366.
- [69] H. Estrade-Szwarckopf, XPS photoemission in carbonaceous materials: a "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak, *Carbon*, 42 (2004) 1713-1721.
- [70] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, John Wiley & Sons, 2004.
- [71] Y. Li, H. Ishida, Concentration-dependent conformation of alkyl tail in the nanoconfined space: hexadecylamine in the silicate galleries, *Langmuir*, 19 (2003) 2479-2484.
- [72] E. Escalona Platero, F.R. Peralta, C. Otero Areán, Vapour phase deposition and thermal decarbonylation of $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ on gamma-alumina: infrared studies, *Catalysis letters*, 34 (1995) 65-73.

- [73] Z. Guo, Q. Ma, Z. Xuan, F. Du, Y. Zhong, Facile surfactant-assisted synthesis of CTAB-incorporated MoS₂ ultrathin nanosheets for efficient hydrogen evolution, *RSC Advances*, 6 (2016) 16730-16735.
- [74] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 72 (1976) 1525-1568.
- [75] Y. Kuninobu, K. Takai, Organic reactions catalyzed by rhenium carbonyl complexes, *Chemical reviews*, 111 (2010) 1938-1953.
- [76] L. Cheng, W. Huang, Q. Gong, C. Liu, Z. Liu, Y. Li, H. Dai, Ultrathin WS₂ nanoflakes as a high-performance electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 7860-7863.
- [77] D. Yang, S.J. Sandoval, W. Divigalpitiya, J. Irwin, R. Frindt, Structure of single-molecular-layer MoS₂, *Physical Review B*, 43 (1991) 12053.
- [78] E. Devers, P. Afanasiev, B. Jouguet, M. Vrinat, Hydrothermal syntheses and catalytic properties of dispersed molybdenum sulfides, *Catalysis letters*, 82 (2002) 13-17.
- [79] T. Ho, Q. Shen, J. McConnachie, C. Kliewer, Kinetic characterization of unsupported ReS₂ as hydroprocessing catalyst, *Journal of Catalysis*, 276 (2010) 114-122.
- [80] P. Arnoldy, J. Van den Heijkant, V. De Beer, J. Moulijn, Temperature-programmed sulfiding of Re₂O₇/Al₂O₃ catalysts, *Applied catalysis*, 23 (1986) 81-99.
- [81] J. Li, D. Wang, H. Ma, Z. Pan, Y. Jiang, M. Li, Z. Tian, Ionic liquid assisted Hydrothermal synthesis of hollow core/shell MoS₂ microspheres, *Materials Letters*, 160 (2015) 550-554
- [82] N. Escalona, F.G. Llambias, M. Vrinat, T. Nguyen, D. Laurenti, A.L. Agudo, Highly active ReS₂/γ-Al₂O₃ catalysts: Effect of calcination and activation over thiophene hydrodesulfurization, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 285-288.
- [83] Y. Peng, Z. Meng, C. Zhong, J. Lu, W. Yu, Y. Jia, Y. Qian, Hydrothermal Synthesis and Characterization of Single-Molecular-Layer MoS₂ and MoSe₂, *Chemistry Letters*, (2001) 772-773.
- [84] S. Oktay, Z. Kahraman, M. Urgan, K. Kazmanli, XPS investigations of tribolayers formed on TiN and (Ti, Re) N coatings, *Applied Surface Science*, 328 (2015) 255-261.
- [85] J. Okal, A study of effect of particle size on the oxidation of rhenium in the Re/γ-Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 287 (2005) 214-220.

- [86] H.-W. Tien, Y.-L. Huang, S.-Y. Yang, J.-Y. Wang, C.-C.M. Ma, The production of graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles for use in transparent, conductive films, *Carbon*, 49 (2011) 1550-1560.
- [87] N. Escalona, J. Ojeda, R. Cid, G. Alves, A.L. Agudo, J.G. Fierro, F.G. Llambias, Characterization and reactivity of Re (x)/ γ -Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of gas oil: effect of Re loading, *Applied Catalysis A: General*, 234 (2002) 45-54.
- [88] G. Alonso, G. Berhault, A. Aguilar, V. Collins, C. Ornelas, S. Fuentes, R. Chianelli, Characterization and HDS activity of mesoporous MoS₂ catalysts prepared by in situ activation of tetraalkylammonium thiomolybdates, *Journal of Catalysis*, 208 (2002) 359-369.
- [89] B. Meng, Z.-h. Liu, L.-j. Zhou, Z.-y. Liu, C.-f. Zhang, Preparation of ultrafine rhenium powders by CVD hydrogen reduction of volatile rhenium oxides, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23 (2013) 538-542.
- [90] I. Swainson, R. Brown, Refinement of ammonium perrhenate structure using a pseudo-spin model for the ammonium ion orientation, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53 (1997) 76-81.
- [91] M. Pavlova, N. Jordanov, N. Popova, The hydrolysis of potassium hexachlororhenate, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 36 (1974) 3845-3847.
- [92] W. Lai, Z. Chen, J. Zhu, Y. Lefu, J. Zheng, X. Yi, W. Fang, NiMoS flower-like structure with self-assembled nanosheets as high-performance hydrodesulfurization catalysts, *Nanoscale*, 8 (2016) 3823-3833
- [93] T. Ho, Q. Shen, J. McConnachie, C. Kliewer, Kinetic characterization of unsupported ReS₂ as hydroprocessing catalyst, *Journal of Catalysis*, 276 (2010) 114-122.
- [94] C. Sepulveda, R. Garcia, N. Escalona, D. Laurenti, L. Massin, M. Vrinat, Unexpected Support Effect in Hydrotreating: Evidence of a Metallic Character for ReS₂/Al₂O₃ and ReS₂/SiO₂ Catalysts, *Catalysis letters*, 141 (2011) 987-995.
- [95] A. Nogueira, R. Znaiguia, D. Uzio, P. Afanasiev, G. Berhault, Curved nanostructures of unsupported and Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts: Synthesis and HDS catalytic properties, *Applied Catalysis A: General*, 429 (2012) 92-105.
- [96] Y.C. Lin, D.O. Dumcenco, H.P. Komsa, Y. Niimi, A.V. Krashennnikov, Y.S. Huang, K. Suenaga, Properties of Individual Dopant Atoms in Single-Layer MoS₂: Atomic Structure, Migration, and Enhanced Reactivity, *Advanced Materials*, 26 (2014) 2857-2861.
- [97] M. Zeng, Y. Li, Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 14942-14962.

APENDICE

Tabla A1. Resumen de los materiales preparados, condiciones de síntesis y morfologías obtenidas.

Precursor de Renio	Agente Sulfidizante	Asistente de Síntesis	Solvente	Morfología
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	S	-	p-xileno	MoS_2 granos
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	S	-	isopropanol	MoS_2 microesferas ~ 200 nm
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	S	-	ciclohexano	ReS_2 granos
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	S	-	Tolueno	ReS_2 microesferas ~ 0.79 μm
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	S	-	Benceno	ReS_2 microesferas ~ 1.31 μm
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	S	-	p-xileno	ReS_2 microesferas ~ 1.4 μm
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	S	-	Agua	ReS_2 granos
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	-	-	p-xileno	No reaction
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	S	HDA	p-xileno	ReS_2 principalmente placas
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	S	-	isopropanol	ReS_2 botrioidal
NH_4ReO_4	Tiourea	-	Agua	ReS_2 láminas < 20 nm
NH_4ReO_4	Tiourea	TOA	Agua	ReS_2 láminas < 10 nm
TOAREO_4	Tiourea	-	Agua	ReS_2 láminas < 10 nm
ReCl_3	S	-	Etanol	ReS_2 microesferas > 20 nm, botrioidal
$(\text{TBA})_2\text{ReCl}_6$	Tiourea	-	Agua	ReS_2 microesferas ~ 1.0 μm , botrioidal
K_2ReCl_6	Tiourea	CTAB	Agua	ReS_2 placas