

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

Nanoestruturas de Dissulfeto de Molibdênio: Síntese e Caracterização para  
produção de Hidrogênio

**André Luís Silveira Fraga**

**Dissertação de Mestrado**

**Porto Alegre, Dezembro de 2017**

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

Nanoestruturas de Dissulfeto de Molibdênio: Síntese e Caracterização para  
produção de Hidrogênio

**André Luís Silveira Fraga**

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Marcos José Leite Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

**Porto Alegre, Dezembro de 2017**

## **Agradecimentos**

Quero deixar registrado neste trabalho o agradecimento pelo apoio e solidariedade de toda a equipe do Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces (LAMAI) da UFRGS, pois sem ajuda de todos os colegas e amigos possivelmente este trabalho não teria sido realizado.

Dentre estes, um especial agradecimento ao meu orientador Marcos José Leite Santos, que além de um espetacular orientador, foi um grande amigo e um exemplo tanto profissional quanto pessoal. Outro colega e grande amigo que merece destaque, pois por muitas vezes deixou o aconchego de seu lar para passar as noites ou finais de semana ajudando-me ou simplesmente acompanhando os trabalhos para que nada desse errado, é o Emerson Kohlrausch.

Agradecer a minha família, em especial minha esposa Janaína Scher de Oliveira, por além de ter que passar vários momentos longe de minha companhia, me apoiou e incentivou para que este trabalho fosse realizado.

Não posso deixar de agradecer a Companhia Estadual de Geração e Transmissão de Energia Elétrica – CEEE-GT por me propiciar tempo para participar das aulas e laboratórios, assim como agradecer as equipes de Engenharia e de Manutenção de Telecomunicações por cobrirem minhas ausências durante os momentos de meus estudos.

Por fim, dedico este trabalho ao meu filho Nathaniel, pois na esperança de conseguir fornecer-lhe um futuro melhor, dedico-me a cada dia a construir uma vida melhor para mim e para minha família.

## Resumo

Título: Nanoestruturas de Dissulfeto de Molibdênio: Síntese e caracterização para produção de Hidrogênio

Mestrando: André Luís Silveira Fraga

Orientador: Prof. Marcos José Leite Santos

Palavras Chave: nanoestruturas de MoS<sub>2</sub>, nanopartículas de ouro, semicondutores, produção de hidrogênio.

Neste trabalho é apresentada a síntese e caracterização de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> e nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> decoradas com nanopartículas de ouro. O MoS<sub>2</sub> foi obtido através de rota hidrotermal a 200 °C durante períodos de síntese de 2, 6, 12 e 24 horas. Como precursores foram utilizados molibdato de sódio, ácido 3-mercaptopropiônico, cisteamina e L-cisteína. Para avaliar o efeito da presença dos ligantes nas estruturas, as amostras de MoS<sub>2</sub> foram tratadas termicamente a temperaturas de 250, 550 e 750 °C, em atmosfera de argônio. Com o objetivo de avaliar o efeito da presença de nanopartículas de ouro nas propriedades fotocatalíticas do material, foi realizada a síntese *in situ* de nanopartículas de ouro aderidas às estruturas de MoS<sub>2</sub>. Os materiais foram caracterizados através das técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia do ultravioleta e visível (UV-Vis). As áreas superficiais e quantidade de poros foram avaliadas através das técnicas de BET (Brunauer, Emmett and Teller) e DFT (*density functional theory*). O precursor ácido 3-mercaptopropiônico resultou na formação de aglomerados de nanofolhas com cerca de 500 nm de diâmetro na sua maior dimensão. Ao usar cisteamina e L-cisteína foram obtidas nanoestruturas com formato de nanoflores com cerca de 300 nm de diâmetro formadas por pétalas com cerca de 30 nm. Um resultado interessante foi a rápida formação das nanoflores na presença de L-cisteína. As estruturas de nanoflores apresentaram produção de hidrogênio de até 9,6 mmol/gh.

## Abstract

Title: Molybdenum disulfide nanostructures: synthesis and characterization for hydrogen production

Student: André Luís Silveira Fraga

Supervisor: Prof. Marcos José Leite Santos

Keywords: MoS<sub>2</sub> nanostructures, gold nanoparticles, semiconductors

In this work the synthesis and characterization of MoS<sub>2</sub> nanostructures and MoS<sub>2</sub> nanostructures decorated with gold nanoparticles is presented. The materials were obtained by hydrothermal route at 200 °C during synthesis periods of 2, 6, 12 and 24 hours. Sodium molybdate was used as Molybdenum precursor and 3-mercaptopropionic acid, cysteamine and L-cysteine as sulfur precursors. To evaluate the effect of ligands on the structures, the MoS<sub>2</sub> samples were thermally treated at 250, 550 and 750 °C under argon atmosphere. The effect of gold nanoparticles on the photocatalytic properties of the material was evaluated by obtaining and materials with gold nanoparticle adhered to the MoS<sub>2</sub> structures. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) techniques, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis). The surface areas and amount of pores were evaluated using BET (Brunauer, Emmett and Teller) and DFT (density functional theory) techniques. The precursor 3-mercaptopropionic acid resulted in the formation of nano-foil agglomerates of about 500 nm in diameter. On the other hand, when using cysteamine and L-cysteine, flower-shaped nanostructures of about 300 nm in diameter formed by petals of about 30 nm were obtained. An interesting result was the rapid formation of nanoflores in the presence of L-cysteine. Nanoflower structures showed hydrogen production up to 9.6 mmol / gh.

## Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
2.1 Semicondutores.....	2
2.2 Dicalcogenetos de metais de transição .....	3
2.3 Dissulfeto de Molibdênio (MoS <sub>2</sub> ).....	3
2.4 MoS <sub>2</sub> – Rotas para obtenção de nanoestruturas de MoS <sub>2</sub> .....	6
2.5 Produção de H <sub>2</sub> a partir da quebra da molécula de água .....	9
2.6 MoS <sub>2</sub> – Aplicação em produção de hidrogênio .....	12
2.6.1. MoS <sub>2</sub> – Sítios ativos no MoS <sub>2</sub> .....	14
2.6.2. MoS <sub>2</sub> – Defeitos no MoS <sub>2</sub> .....	14
2.6.3. MoS <sub>2</sub> amorfo .....	14
2.7 Nanopartículas metálicas .....	15
2.8 Ressonância de Plasmon de Superfície.....	17
2.9 Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (LSPR).....	18
2.10 Nanocompositos de MoS <sub>2</sub> /nanopartículas de ouro .....	19
3. Objetivos .....	22
4. Metodologia .....	23
4.1 Síntese das nanopartículas de MoS <sub>2</sub> .....	23
4.2 Síntese das nanopartículas de MoS <sub>2</sub> /Au <sub>nanop</sub> .....	23
4.3 Tratamento térmico das amostras em atmosfera inerte.....	23
4.4 Caracterização estrutural.....	23
4.5 Caracterização Morfológica.....	24
4.6 Caracterização Óptica .....	24
4.7 Caracterização de Área Superficial e Microporos .....	24
4.8 Produção de hidrogênio por fotólise .....	24
5. Resultados e discussão .....	26

5.1	Caracterização morfológica .....	26
5.2	Caracterização óptica .....	31
5.3	Caracterização estrutural por DRX.....	36
5.4	Caracterização morfologia das nanoestruturas de MoS <sub>2</sub> /Au .....	47
5.5	Caracterização por BET .....	49
5.6	Produção de Hidrogênio .....	52
5.7	Produção de Hidrogênio com amostras com ouro. ....	56
6.	Conclusões .....	58
7.	Referências bibliográficas .....	59

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Lista de propriedades físicas, eletrônicas e ópticas de alguns dicalcogenetos de metal de transição .....	3
Tabela 2 - Exemplos de materiais que apresentam fotocatalise em conjunto com MoS <sub>2</sub> , com as respectivas fontes de luz, reagentes de sacrifício, produção de H <sub>2</sub> e tempo de reação .....	13
Tabela 3 - Energias de bandgap (Energias em elétron-volts (eV)) das amostras obtidas utilizando cisteamina como precursor em reações conduzidas por 2, 6, 12 e 24 horas. 33	
Tabela 4 - Energias de bandgap para as sínteses de MoS <sub>2</sub> /L-Cis de 2, 6, 12 e 24h. Energias em elétron-volts (eV).....	34
Tabela 5 - Energias de bandgap para as sínteses de MoS <sub>2</sub> /MPA de 2, 6, 12 e 24h. Energias em elétron-volts (eV).....	35
Tabela 6 - Resultados da medição de área superficial das amostras de MoS <sub>2</sub> via BET. 50	

## Lista de figuras

Figura 1 - Representação gráfica de duas camadas de MoS <sub>2</sub> (as esferas roxas representam o Mo e as amarelas o S), imagem gerada no software VESTA.....	4
Figura 2 - Ilustrações das estruturas prismáticas e estrutura octaédrica do MoS <sub>2</sub> [35] ...	5
Figura 3 - Esquema mostrando método de deposição química de vapor de metal-orgânico para sintetizar nanopartículas de MoS <sub>2</sub> [43].....	7
Figura 4 - Esquema mostrando método sonoquímico para obtenção de MoS <sub>2</sub> .....	8
Figura 5 - Cor da solução coloidal de NpAu e NpAg em função dos seus diâmetros. ...	16
Figura 6 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas metálicas com diferentes formatos. ....	17
Figura 7 - Estrutura core-shell de Au@MoS <sub>2</sub> [92].....	20
Figura 8 - Esquema da bateria de Li-O <sub>2</sub> com cátodo de MoS <sub>2</sub> @Au. ....	21
Figura 9 - Estrutura química dos precursores de enxofre e imagens das soluções antes da autoclave.....	26
Figura 10 - Imagens de MET obtidas do sobrenadante (a, b, c) e do precipitado (d, e) das amostras após 6 horas de síntese. ....	27
Figura 11 - Imagens de MET obtidas do sobrenadante (a, b, c) e do precipitado (d, e) das amostras obtidas após síntese por 12 horas. ....	28
Figura 12 - Imagens de MET obtidas do sobrenadante (a, b, c) e do precipitado (d, e, f) das amostras obtidas após síntese por 24 horas. ....	29
Figura 13. Diagrama de Lamer.....	31
Figura 14 - Espectros de absorção na região do UV-Vis, obtidos das amostras de sobrenadantes obtidos após 2, 6, 12 e 24 horas de síntese, utilizando cisteamina como precursor de enxofre. ....	32
Figura 15 - Espectros de absorção na região do UV-Vis, obtidos das amostras de sobrenadantes obtidos após 2, 6, 12 e 24 horas de síntese. ....	33
Figura 16 - Espectros de absorção na região do UV-Vis, obtidos de amostras de sobrenadantes das sínteses de MPA após 2, 6, 12 e 24 horas. ....	35

Figura 17. Espectros de absorção na região do UV-Vis, obtidos de amostras de precipitadas com Cisteamina, L-cisteína e MPA após 24 horas de síntese.....	36
Figura 18 – Difratoogramas dos precipitados de MoS <sub>2</sub> obtidos da síntese de 24 horas de Cisteamina, L-cisteína e MPA, ao fundo o padrão de difração do 2H-MoS <sub>2</sub> .....	36
Figura 19 – Estruturas elaboradas no software VESTA dos planos de MoS <sub>2</sub> -2H. (a) planos (002), (b) plano (110), (c) plano (100), (d) plano (103), (e) plano (105) e (f) todos os planos conjugados. ....	38
Figura 20 – Imagem de MET-AR do precipitado de MoS <sub>2</sub> sintetizada utilizando-se cisteamina. A amostra foi obtida após 24 horas e escala de valores de cinza por distância (nm) do traço amarelo da imagem. ....	39
Figura 21 – (a) Perfis de difração das amostras MoS <sub>2</sub> obtidas com L-cisteína antes da calcinação e após tratamento térmico a 250, 550 e 750 °C em atmosfera de argônio. (b) Perfis de difração das amostras MoS <sub>2</sub> com L-cisteína antes da calcinação e após tratamento térmico a 750 °C com os planos discriminados.....	40
Figura 22 - Representação do plano (002) do MoS <sub>2</sub> (a) sintetizado e (b) após o tratamento térmico a 750 °C à atmosfera inerte. ....	41
Figura 23 - MET-AR de MoS <sub>2</sub> com L-cisteína a 750 °C e escala de valores de cinza por distância (nm) do traço amarelo da imagem.....	42
Figura 24 - Imagens de MEV das amostras de MoS <sub>2</sub> com L-cisteína antes e após calcinadas a 250, 550 e 750°C.....	42
Figura 25. Perfis de difração das amostras MoS <sub>2</sub> com MPA antes da calcinação e nas temperaturas de 250, 550 e 750. ....	43
Figura 26 - Imagens de MET das amostras de MoS <sub>2</sub> com MPA antes e após calcinadas a 250, 550 e 750°C .....	44
Figura 27 - Proposta de mecanismo para explicar a formação das diferentes morfologias obtidas ao utilizar os precursores cisteamina, L-cisteína ou MPA.....	46
Figura 28 - Imagens de MET obtidas do precipitado de MoS <sub>2</sub> /L-Cis@Au sintetizado por 24 horas. ....	47
Figura 29 - Imagens de MET-AR obtidas do precipitado de MoS <sub>2</sub> /L-Cis@Au sintetizado por 24 horas. (Abaixo) espectro de EDS.....	48

Figura 30 - Imagens de MET obtidas do precipitado de MoS <sub>2</sub> /MPA@Au sintetizado por 24 horas. ....	49
Figura 31 - Medição de adsorção de N <sub>2</sub> das amostras de MoS <sub>2</sub> obtidas com L-Cisteína e MPA e destas amostras tratadas termicamente a 750° C. ....	49
Figura 32 - Imagens MET (a) MoS <sub>2</sub> /L-Cis Sintetizada, (b) MoS <sub>2</sub> /L-Cis 750 °C, (c) MoS <sub>2</sub> /MPA Sintetizada e (d) MoS <sub>2</sub> /MPA 750 °C. ....	51
Figura 33 - Diâmetro de microporos das amostras de MoS <sub>2</sub> . ....	52
Figura 34 - Produção de Hidrogênio das amostras de (a) MoS <sub>2</sub> /L-Cis Sintetizada, (b) MoS <sub>2</sub> /L-Cis 750 °C, (c) MoS <sub>2</sub> /MPA Sintetizada e (d) MoS <sub>2</sub> /MPA 750 °C. ....	53
Figura 35 - Esquema de uma lamela de MoS <sub>2</sub> sobre tensão e com vacâncias de enxofre .....	55
Figura 36 - Padrão de difração das amostras MoS <sub>2</sub> /L-Cis 750 °C e MoS <sub>2</sub> /MPA 750 °C. ....	56
Figura 37 - Produção de hidrogênio das amostras de (a) MoS <sub>2</sub> /L-Cis@Au e (b) MoS <sub>2</sub> /MPA@Au. ....	57

## 1. Introdução

Existe uma crescente consciência sobre o impacto ambiental causado por modelos econômicos, baseados em industrialização a todo custo. Estes modelos são suportados por uma matriz energética que utiliza combustíveis fósseis como principal fonte de energia, logo a sociedade tem demandado fontes limpas e sustentáveis de energia e tecnologias para armazenar energia limpa. Dentro deste contexto a conversão de energia solar através de células solares [1] e a produção de hidrogênio [2] através da quebra da molécula de água por eletrólise [3], fotólise [4] e fotoeletrólise [5] tem se destacado como opções viáveis para o desenvolvimento de uma nova matriz. Do ponto de vista científico e tecnológico, suprir esta demanda requer o desenvolvimento de novos métodos e de novos materiais [6,7].

Com o advento da nanotecnologia e o desenvolvimento de técnicas e metodologias relativamente simples de síntese de nanoestruturas, o estudo de semicondutores nanoestruturados tem sido uma das tecnologias mais exploradas nos últimos anos. Dentro deste contexto, a produção de hidrogênio através da quebra da molécula de água e o desenvolvimento de células solares sensibilizadas por semicondutores de pequeno *band gap* tem proporcionado um novo meio para conversão de luz solar em energia elétrica. É importante ressaltar que para o desenvolvimento de uma tecnologia eficiente, que seja amplamente empregada, os materiais utilizados devem ser abundantes na natureza, como o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ). O  $\text{MoS}_2$  é um semicondutor de ocorrência natural, encontrado na forma do mineral molibdenita e que também pode ser sintetizado a partir de materiais abundantes e de baixo custo. Estudos anteriores mostram que nanoestruturadas de  $\text{MoS}_2$  podem ser eficientemente empregados para produção de hidrogênio [8,9]. Metais como platina apresentam excelentes atividades catalíticas para promover a reação de produção de hidrogênio, contudo são muito caros e com abundância pequena quando se considera uma utilização em larga escala. Dentre os materiais que têm sido estudados como possíveis alternativas, o  $\text{MoS}_2$  apresenta propriedades interessantes como o baixo custo, a capacidade de absorver radiação solar e de transferir carga rapidamente [10,11,12]. Porém a atividade catalítica do  $\text{MoS}_2$  é muito inferior à da platina, portanto são necessários estudos para melhorar esta propriedade. Neste trabalho, com o objetivo de desenvolver sistemas mais eficientes para produção de  $\text{H}_2$ , são apresentados resultados da incorporação de materiais plasmônicos e como eles podem afetar o comportamento das nanoestruturas de  $\text{MoS}_2$ .

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Semicondutores

O que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante é a quantidade de energia necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução. Um material é semicondutor quando a temperatura de zero kelvin apresenta uma banda de valência cheia de elétrons e uma banda de condução vazia, tal como um isolante, contudo, a separação energética entre as bandas (*band gap*) é pequena, geralmente menores que 2 eV [13]. Em temperatura ambiente, estes materiais apresentam um número considerável de elétrons na banda condução (elétrons promovidos termicamente da banda de valência) podendo desta forma conduzir eletricidade. Os semicondutores conduzem eletricidade pelos elétrons que se encontram na banda de condução e também pelos buracos deixados na banda de valência, quando elétrons são excitados termicamente ou pela absorção de um fóton. Do ponto de vista de transporte de cargas, os buracos são tratados como cargas positivas.

Uma propriedade, tecnologicamente relevante, dos semicondutores é sua capacidade de promover reações fotocatalíticas, onde o elétron promovido para banda de condução é transferido para espécies químicas adsorvidas, ou muito próximas à superfície do semicondutor, promovendo reações. Desde meados de 1970, um grande número de pesquisadores tem estudado e desenvolvido semicondutores com características fotocatalíticas. Entre os materiais investigados podem ser destacados os óxidos metálicos, nitretos metálicos, calcogenetos metálicos e compostos dos grupos III-V da tabela periódica [14]. Entre os óxidos, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é certamente um dos mais estudados. O  $\text{TiO}_2$  foi o primeiro material a ser usado para geração de hidrogênio gasoso através da fotoeletrolise da água, sendo o semicondutor mais utilizado como fotoeletrodo em células solares sensibilizadas por corante [14]. Contudo, o  $\text{TiO}_2$  tem baixa eficiência na conversão de energia solar; abaixo dos 4%, em virtude do seu grande *band gap*, que é em torno de 3 eV (3,2 eV para fase anatásio e 3,0 eV para fase rutilo) [14,15]. Portanto um processo de sensibilização é necessário para aumentar a quantidade de luz absorvida e aumentar a quantidade de elétrons fotogerados. Com o intuito de aumentar a eficiência dos sistemas, novos materiais foram estudados e desenvolvidos como PbS, InP, InAs, CdS, CdSe, CdTe, entre outros [16]. Contudo, considerando os problemas ambientais e de saúde pública que a utilização de materiais como chumbo e cádmio pode acarretar, materiais como os *transition metal dichalcogenide* (TMDC) tem atraído crescente atenção.

## 2.2 Dicalcogenetos de metais de transição

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDCs) são geralmente caracterizados pela fórmula  $\text{MX}_2$  onde M são os metais de transição (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) e X são calcogênios (S, Se, Te). Uma grande variedade de combinações pode ser encontrada, resultando em mais de 40 diferentes compostos com propriedades eletrônicas que podem ser de isolantes, semicondutores, metais ou supercondutores [17]. As propriedades de alguns destes materiais são exibidas na Tabela 1:

Tabela 1 - Propriedades físicas, eletrônicas e ópticas de alguns dicalcogenetos de metais de transição [18,19,20].

Propriedade	MoS <sub>2</sub>	MoSe <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>	WSe <sub>2</sub>
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	5060	6980	7500	9200
Peso molecular (g/mol)	160,07	253,892	247,98	341,782
Estrutura cristalina	2H <sub>c</sub>	2H <sub>c</sub>	2H <sub>c</sub>	2H <sub>c</sub>
Parâmetros <i>a</i> e <i>c</i> de rede (Å)	3,16	3,28	3,15	3,28
	12,29	12,92	12,32	12,93
Ponto de fusão (°C)	1185	>1250	1250	>1250
Band gap indireto do bulk (eV)	1,23-1,29	1,09	1,35	1,20
Band gap indireto de uma monocamada (eV)	1,90	1,56	2,1	1,73

## 2.3 Dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>)

MoS<sub>2</sub> pertence à classe de materiais lamelares que são compostos cristalinos com estruturas bidimensionais, formados pelo empacotamento de camadas ou lamelas, ao longo de um eixo cristalográfico. As lamelas são formadas por átomos que interagem entre si através de ligações químicas fortes, enquanto que a interação entre átomos de lamelas adjacentes é dada por interação de van der Waals [21,22]. A distância entre os baricentros de duas lamelas é chamada de distância interlamelar ou espaçamento basal.

Estas estruturas lamelares podem ser clivadas formando camadas atômicas autônomas. Ao clivar a estrutura, uma das dimensões é confinada e se obtêm materiais bidimensionais (2D). A energia necessária para promover a esfoliação deste material

depende da energia de superfície (a energia necessária para criar novas superfícies), que para o  $\text{MoS}_2$  é cerca de  $70 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  [23], similar à energia de superfície do grafeno [24]. Devido às fracas interações de van der Waals entre as camadas, o  $\text{MoS}_2$  apresenta propriedades de lubrificante (baixo coeficiente de atrito) [25,26], sendo utilizado como lubrificante sólido quando as partículas tem dimensões que variam entre de  $1 \mu\text{m}$  a  $100 \mu\text{m}$ . Graças as suas propriedades este material tem sido estudado em várias aplicações como geração de energia por efeito piezoelétrico [27], armazenamento de energia como eletrodo de baterias íon-lítio [28], transistor de efeito de campo (*field effect transistor* – FET) [29], células solares [8,9,30,31,32] e produção de hidrogênio [33].

Dicalgogentos de metais de transição apresentam a camadas de átomos do metal de transição inserida entre duas camadas de átomos de calcogêneos. No dissulfeto de molibdênio, cada camada é composta por  $\text{Mo}^{(+4)}$  e  $\text{S}^{(-2)}$  ligados fortemente por ligações covalentes de S-Mo-S e entre camadas fracamente ligadas por forças de van der Waals [ 34 ], conforme Figura 1. Geralmente a distância entre cada camada é de aproximadamente  $0,62 \text{ nm}$ .

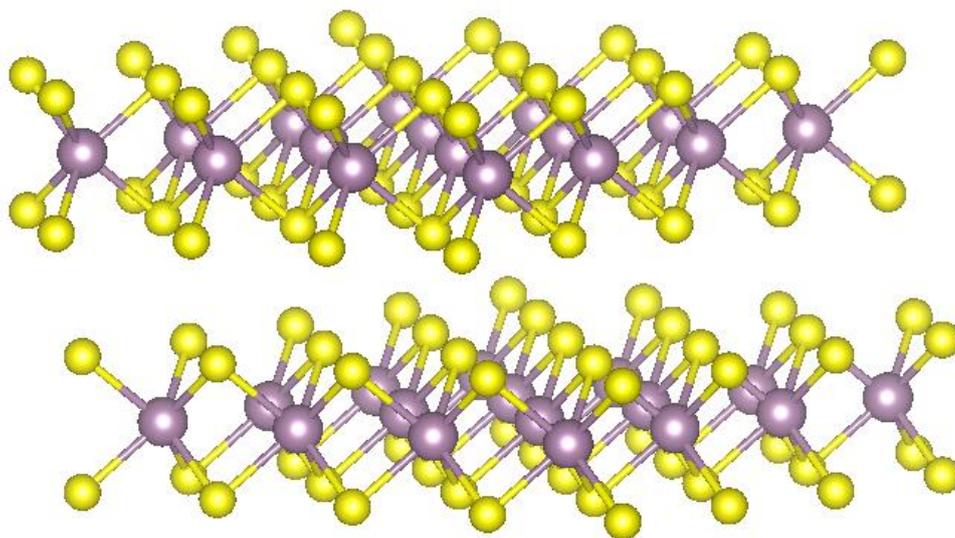


Figura 1 - Representação gráfica de duas camadas de  $\text{MoS}_2$  (as esferas roxas representam átomos de Mo e as amarelas átomos de S), imagem gerada no software VESTA.

Os dicalgogentos de metais de transição são comumente encontrados em três polimorfismos, nomeados de 1T, 2H e 3R, onde as letras representam trigonal, hexagonal e rhombohedral, respectivamente, e os números indicam o número de

camadas na célula unitária [35]. O MoS<sub>2</sub> apresenta as três fases, sendo que o metal de transição está coordenado com seis átomos do calcogênio, formando um octaedro na fase 1T ou um poliedro trigonal prismático nas fases 2H e 3R (Figura 2). A fase 2H é predominante na natureza e mais estável que a 3R [36]. Yang e colaboradores utilizaram difração de raios X para estudar a estrutura nonocamada do MoS<sub>2</sub> preparada via exfoliação por lítio e descobriram a fase 1T [37].

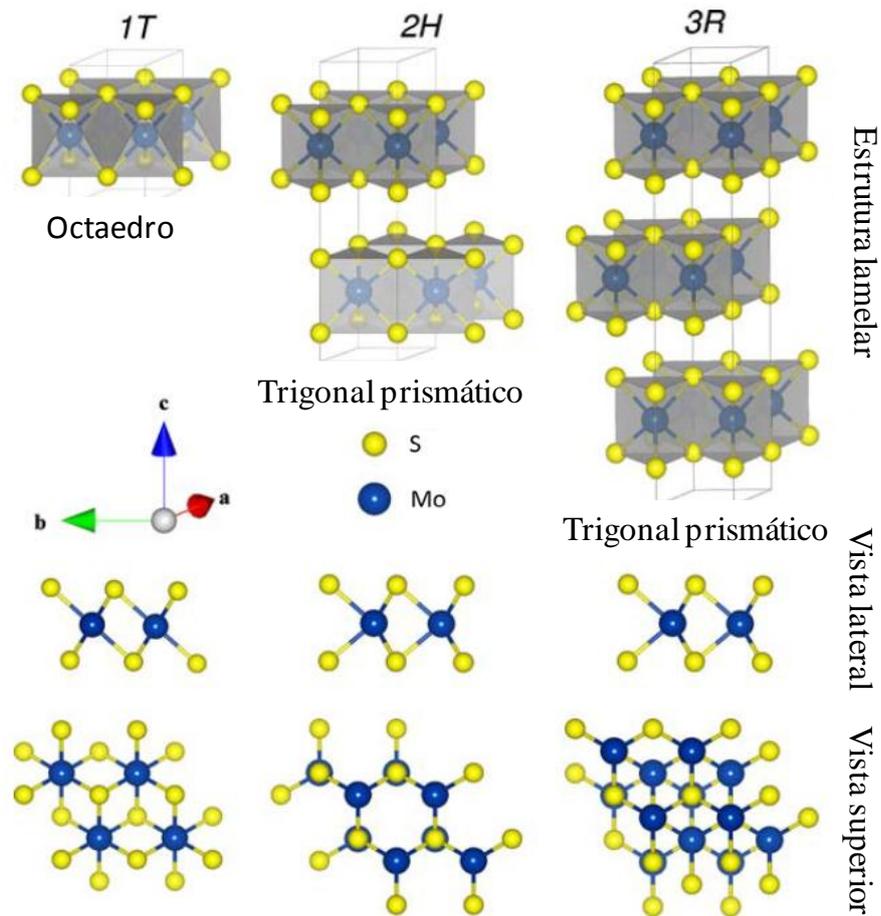


Figura 2 - Ilustrações das estruturas do MoS<sub>2</sub> [35].

A fase 1T ao ser aquecida torna-se 2H. As fases 2H e 3R apresentam propriedade semicondutores, já a fase 1T apresenta propriedades metálicas e hidrofobicidade, com um ângulo de contato < 30°[38]. Trabalhos descritos na literatura mostram que as propriedades de uma única camada de MoS<sub>2</sub> são diferentes das propriedades observadas em estruturas *bulk*. O MoS<sub>2</sub> *bulk* apresenta band gap de cerca de 1,2 eV, enquanto o *band gap* de uma única camada de MoS<sub>2</sub> é ca.1,9 eV [39]. Estes pequenos *band gaps* possibilitam a aplicação tanto da única camada como da estrutura de múltiplas camadas (*bulk*) em fotodetectores, transistores, células solares e para

produção de hidrogênio. Adicionalmente, na forma de *bulk* o MoS<sub>2</sub> apresenta um *band gap* indireto, contudo quando apenas em uma camada apresenta *band gap* direto [40]. Esta mudança significativa no comportamento óptico do material *bulk* em relação à monocamada foi um motivador para estudos das formas nanoestruturadas do material. Nanoestruturas de monocamada de MoS<sub>2</sub> podem absorver entre 5 e 10% de toda a luz incidente dentro de 1 nm de espessura, superando os semicondutores de GaAs e Si em mais de uma ordem de grandeza [41]. Embora o material em única camada apresente esta propriedade, a obtenção de estruturas de MoS<sub>2</sub> com múltiplas camadas é mais fácil, devido a simplicidade das rotas de síntese que possibilitam a produção em larga escala. A densidade de estados de um material de múltiplas camadas é três vezes maior que a densidade de estados de uma única camada. [42]

#### 2.4 MoS<sub>2</sub> – Rotas para obtenção de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub>

A literatura descreve uma grande variedade de rotas de síntese para obtenção de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub>, incluindo a deposição química de vapor de metal ou deposição de precursor orgânico, transporte a alta temperatura, estratégias de decomposição ou de recozimento, micela inversa, processos solvatotérmicos, esfoliação e sínteses sonoquímicas [43]. Tremel e colaboradores desenvolveram um método de deposição química de vapor de metal-orgânico para sintetizar nanopartículas de MoS<sub>2</sub> cristalino com tamanho entre 10 e 40 nm [44]. O método utiliza um reator de vidro/quartzo cônico, onde na parte superior encontram-se dois braços posicionados um oposto do outro com fitas de aquecimento na qual são colocadas barcas de porcelana com os reagentes (Mo(CO)<sub>6</sub> e enxofre (S)). No centro há um eletrodo de grafite que é aquecido por bobinas de indução magnética, que serve para manter o reator aquecido a 450 °C, sobre o eletrodo há uma cúpula de quartzo com fendas nas bordas, que servirá para aparar grande parte do material formado. Pelos braços flui argônio (Ar) com a finalidade de arrastar os materiais aquecidos para o centro do reator, abaixo da cúpula há a saída de gases, que são passados por solução de CuCl em acetonitrila antes de serem direcionados para o exaustor. A Figura 3 mostra um esquema do reator. Um fino pó preto começa a assentar-se na parede interna da cúpula nos primeiros minutos de aquecimento. Após algumas horas, o material é recolhido e recebe um tratamento térmico a 700 °C em fluxo de Ar.

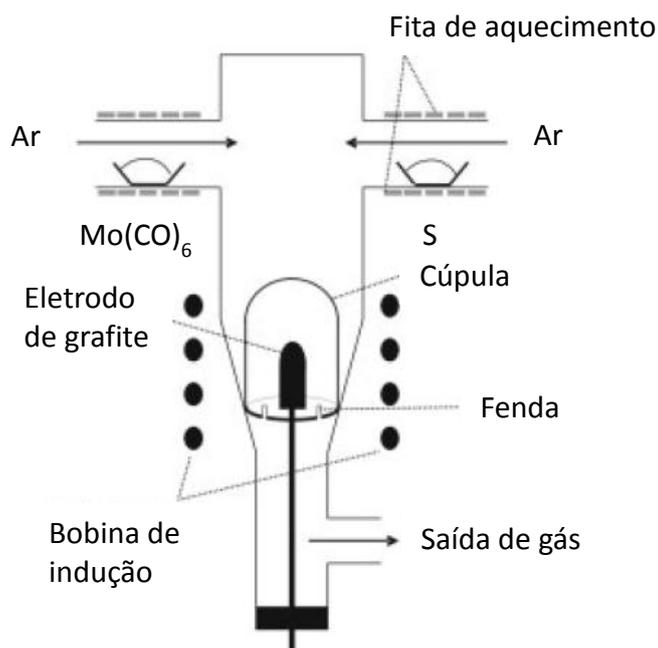


Figura 3 - Esquema mostrando método de deposição química de vapor de metal-orgânico para sintetizar nanopartículas de MoS<sub>2</sub> [44].

Métodos sonoquímicos empregando Mo(CO)<sub>6</sub> e enxofre (S) resultaram na síntese de nanopartículas amorfas com tamanho entre 15 e 20 nm, que apresentam maior atividade catalítica para reações de hidrosulfurização que os comumente utilizados RuS<sub>2</sub>, ReS<sub>2</sub>, e MoS<sub>2</sub> [45,46,47]. O método adotado por Mdleleni et al. [45] consiste na mistura de Mo(CO)<sub>6</sub> e S em 1,2,3,5-Tetramethylbenzene formando uma pasta que é colocada em um balão de três bocas. Sobre esta pasta utiliza-se um equipamento de ultrassom de ponteira, com frequência de 20kHz e potência de aproximadamente 80 W/cm<sup>2</sup>, em um banho aquecido a 80 °C. Em uma das bocas do balão aplica-se um fluxo de Ar enquanto em outra retiram-se os gases da reação. A Figura 4 mostra uma representação deste sistema. O processo gera um pó preto que deve ser lavado diversas vezes em atmosfera de Ar, seco em forno a vácuo e por fim tratado termicamente a 450 °C em fluxo de hélio.

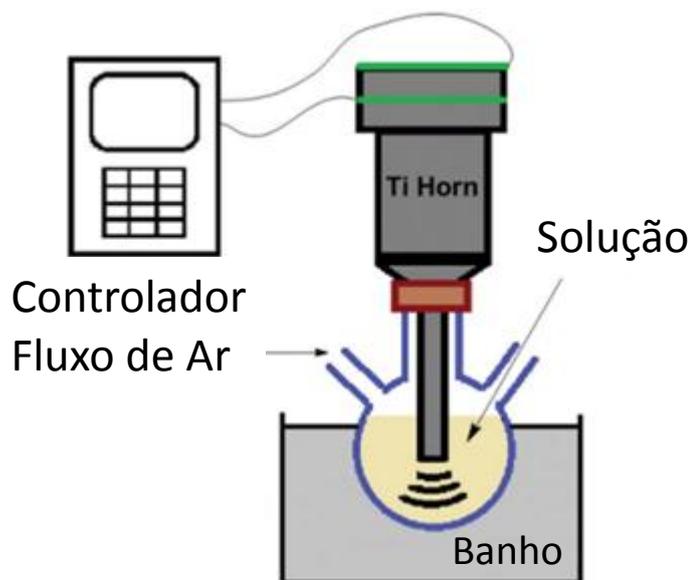


Figura 4 - Esquema mostrando método sonoquímico para obtenção de MoS<sub>2</sub> [48]

Entre os métodos mais estudados, a esfoliação química é a rota mais adequada para a produção de nanofolhas em grande escala, uma vez que nos outros métodos sempre há algum inconveniente que dificulta o seu uso mais amplo; como exigência de sistemas caros, baixa eficiência, processo longo e complexo. Nanofolhas de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> podem ser preparadas em grande escala por esfoliação de cristais de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> com intercalação de Li seguida por reação com água. No entanto, a reação é agressiva e durante a esfoliação são formados compostos Li<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>/Li<sub>x</sub>WS<sub>2</sub> que precisam ser removidas das nanofolhas [3,4,20]. Este método sempre induz a perda da propriedade semicondutora intrínseca dos cristais bulk de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> devido à destruição estrutural durante a intercalação de lítio. Recentemente, Coleman e colaboradores propuseram uma técnica de esfoliação direta para sintetizar poucas camadas de nanofolhas de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> com espessuras de 2 a 12 nm. O processo foi realizado por sonicação na presença de solventes orgânicos. Este método é simples e não afetou as propriedades intrínsecas dos cristais de MoS<sub>2</sub> / WS<sub>2</sub> em tamanho *bulk*. Adicionalmente, através de gotejamento a dispersão de nanoestruturas pode ser depositada diretamente sobre eletrodos de carbono vítreo para aplicação em reações catalíticas [49-54].

Métodos solvatotérmicos tem resultado em produtos totalmente amorfos ou apresentando baixa cristalinidade, baixo controle de tamanho e formato e baixa dispersão em solventes [55,56]. Adicionalmente microesferas ocas e nanotubos têm sido obtidos através de rotas de decomposição de MoS<sub>x</sub> [56,57,58]. A decomposição de

tiomolibdatos de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(MoS<sub>4</sub>)] também resultaram na formação de MoS<sub>2</sub> praticamente amorfo.

Na literatura são encontrados vários trabalhos sobre a preparação de dicalcogenetos de metais de transição. Entretanto, os relatos sobre a síntese de pontos quânticos de dicalcogenetos de metais de transição são relativamente poucos [8]. Em comparação com as nanofolhas, os pontos quânticos têm maior área de superfície especial e mais átomos de borda, o que é benéfico para a atividade catalítica da produção de hidrogênio.

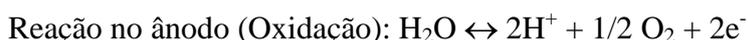
### 2.5 Produção de H<sub>2</sub> a partir da quebra da molécula de água

A reação de quebra da molécula de água resulta na formação de gás hidrogênio e gás oxigênio

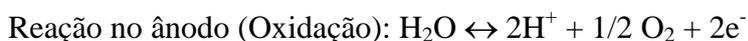
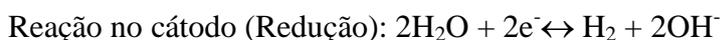


Esta reação pode ser dividida em duas semi-reações que descrevem separadamente os processos de oxidação e de redução, também chamados de reação de produção de oxigênio e reação de produção de hidrogênio, respectivamente. Uma vez que o pH da reação afeta processos eletroquímicos, as reações devem ser consideradas em três meios:

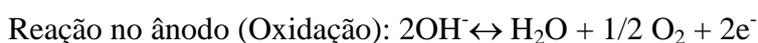
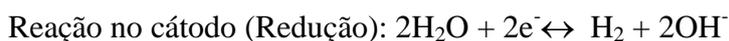
Meio ácido:



Meio neutro:



Meio alcalino:



Em condições padrão, a energia necessária para promover a quebra da molécula da água através de um processo eletroquímico é de  $\Delta G = 237,1 \text{ kJ/mol}$  que corresponde a um potencial termodinâmico eletroquímico de 1,23 V. Contudo devido a fatores

cinéticos envolvendo a formação de espécies intermediárias na superfície dos eletrodos, existe um sobrepotencial, logo o potencial necessário para promover a quebra da molécula de água é dado por [59]:

$$E = 1,23 \text{ V} + n_a + n_c + n_{(\text{outros})}$$

Sendo 1,23 V o potencial termodinâmico da água,  $n_a$ ,  $n_c$  e  $n_{\text{outros}}$  representam a soma do sobrepotencial que é a diferença entre o potencial termodinâmico e o potencial observado experimentalmente, do ânodo, do cátodo e da queda de tensão de outras resistências na célula eletroquímica, incluindo resistência à solução, resistência à membrana e resistência de contato, respectivamente. Independentemente dos mecanismos de reação, um intermediário de hidrogênio adsorvido é sempre gerado e muitas vezes é o passo de limitação de taxa para muitos catalisados utilizadores na produção de hidrogênio. Assim, a energia livre de Gibbs para adsorção de hidrogênio em uma reação de Volmer foi proposta como um bom processo para descrever a atividade catalítica para produção.

Em um trabalho publicado na década de 70 [60] foi demonstrado um processo viável para se produzir hidrogênio através do processo de fotoeletrólise da água. Neste processo, um eletrodo semiconductor a base de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  é excitado com radiação solar, levando à liberação de energia (geração do par elétron/buraco) na superfície do  $\text{TiO}_2$  diminuindo o potencial externo aplicado. Após a publicação deste trabalho com fotoanodos de  $\text{TiO}_2$ , houve um rápido desenvolvimento de diversos fotocatalisadores a base de semicondutores. Estes fotocatalisadores são utilizados para a produção de  $\text{H}_2$ , a partir da reação de quebra da molécula de água e da reforma fotoquímica de álcoois promovida por radiação eletromagnética (conhecida como *overall water splitting*, OWS).

O processo fotoeletroquímico de produção de  $\text{H}_2$  é essencialmente diferente da eletrólise alimentada por um gerador fotovoltaico. Ambas as metodologias utilizam a energia solar, contudo o processo de OWS está baseado no princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica (PEC) [61] enquanto a eletrólise alimentada por um gerador fotovoltaico utiliza a energia elétrica gerada por módulos fotovoltaicos, para oxidar e reduzir a molécula da água em uma célula eletroquímica convencional. Um dos grandes problemas a serem superados por PECs para a OWS é a substituição do contra-eletrodo de platina, no qual ocorre a redução da água para  $\text{H}_2$ . A substituição destes

eletrodos por outros metais menos nobres possibilitaria a construção de fotoeletrolisadores com menores custos, facilitando a implantação destes dispositivos em escalas comerciais. Entretanto a natureza altamente corrosiva dos eletrólitos alcalinos usualmente utilizados nas PECs, por exemplo, o KOH 30% em água, promove a desativação de eletrodos de metais menos nobres como aço inoxidável, níquel, etc. Ainda, esta desativação do eletrodo contamina o eletrólito com íons metálicos podendo gerar graves problemas em fotoeletrolisadores em escala comercial.

As células fotoeletroquímicas utilizadas para a OWS são geralmente compostas de um fotoanodo semicondutor do tipo-n, um eletrólito e um contraeletrodo metálico. A decomposição da água se procede da seguinte forma: o fotoanodo semicondutor tipo-n, é irradiado por radiação eletromagnética, os fótons com energias maiores ou iguais ao *band gap* do semicondutor são absorvidos formando um par elétron-buraco no semicondutor. Depois da formação do par elétron-buraco, o buraco é preenchido por um elétron doado pela água, oxidando a água a  $O_2$  e os elétrons excitados povoando a banda de condução são conduzidos no semicondutor até o contraeletrodo, em direção ao circuito externo. No contraeletrodo a reação de redução da água à  $H_2$  acontece completando a OWS. O eletrólito tem como papel de estabelecer o fluxo iônico e o balanço de cargas apropriado para fechar o circuito elétrico.

Para a OWS, os menores níveis de energia da banda de condução devem possuir potenciais de redução mais negativos do que o potencial de redução do  $H^+/H_2$  ( $E^0 = 0V$  vs. NHE), enquanto a banda de valência deve ter seus níveis energéticos de maior energia com potenciais de redução mais positivos em relação ao potencial de oxidação da água  $H_2O/O_2$  ( $E^0 = 1,23 V$  vs. NHE) para uma produção eficiente de oxigênio. Analisando este panorama, pode-se pensar que qualquer semicondutor que absorva radiação com  $\lambda < 1000$  nm seja um fotocatalisador efetivo para a OWS. Entretanto, as reações de transferência de carga envolvidas no processo possuem energias de ativação que exigem que a  $E_g$  seja superior ao limite mínimo de 1,23 eV. Teoricamente, todos os semicondutores que satisfaçam o esquema acima mencionado podem ser usados como fotocatalisadores para produção de  $H_2$ . No entanto, a maioria dos semicondutores, como por exemplo, ZnS [62] e CdS [63] apresentam fotocorrosão, diminuindo a vida útil do semicondutor. Ainda de acordo com a literatura, o  $TiO_2$  é o fotocatalisador mais utilizado pois apresenta alta atividade catalítica e fotocatalítica e alta estabilidade química [64].

## 2.6 $\text{MoS}_2$ – Aplicação em produção de hidrogênio

De acordo com a literatura, os semicondutores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{CdS}$  são bons candidatos para fotocatalise da água, entretanto há o problema da fotocorrosão destes semicondutores [65,66].  $\text{MoS}_2$  possui uma excelente estabilidade contra fotocorrosão em solução devido ao orbital antiligante, formado pela interação do orbital  $d_z^2$  do molibdênio e o orbital  $p_z$  do enxofre [67]. Devido isso  $\text{MoS}_2$  tem sido aplicado em estudos como um promissor eletrocatalisador para produção de hidrogênio e um co-catalisador para *photocatalytic water splitting* [68]. Em um trabalho publicado em 2005, o grupo de Jens Nørskov, mostrou através de cálculos teóricos, que a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para as nanoestruturas de  $\text{MoS}_2$  é comparável ao da platina (Pt) quando aplicadas em produção de hidrogênio [69]. Resultados experimentais e teóricos mostram que reações para produção de hidrogênio ocorrem nas interfaces de enxofre nas bordas do  $\text{MoS}_2$ , enquanto nas camadas internas, as reações são inertes [33], desta forma, busca-se a utilização de  $\text{MoS}_2$  na forma nanoestruturada para aumentar o número bordas, assim aumentando as interfaces de enxofre. Adicionalmente, estudos teóricos mostram que  $\text{MoS}_2$  nanoestruturado é um material muito promissor para a fotocatalise da água na região do visível, por possuir um *band gap* de 1,9 eV [70], contudo, devido à dificuldade da criação de nanoestruturas de forma industrial, o  $\text{MoS}_2$  tem sido utilizado como cocatalizador para sistemas de fotocatalise da água, tais como mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Exemplos de materiais que apresentam fotocatalise em conjunto com MoS<sub>2</sub>, com as respectivas fontes de luz, reagentes de sacrificio, producao de H<sub>2</sub> e tempo de reacao [36].

Catalisador	Fonte de Luz	Reagente de Sacrificio	H <sub>2</sub> (mmol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Tempo de reacao
<b>2 g MoS<sub>2</sub> Coloidal</b>	300 W Xe λ>420 nm	Acido Ascórbico, [Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> em acetonitrila/metanol	0,21	6 h
<b>0,001 g MoS<sub>2</sub> nanofolhas/TiO<sub>2</sub> nanofio com corante Eosin Y</b>	300 W Xe λ>420 nm	5 vol. % TEOA em solucao aquosa	16,7	12 h
<b>0,0016 g MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	300 W Xe λ>420 nm (600 mWcm <sup>-2</sup> )	0,35 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> S/0,25 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> em solucao aquosa	1,6	5 h
<b>0,08 g TiO<sub>2</sub> NPs/MoS<sub>2</sub>/graphene</b>	300 W Xe λ>420 nm	25 vol. % etanol em agua	2,07	3 h
<b>0,1 g MoS<sub>2</sub>/CdS</b>	300 W Xe λ>420 nm	10% acido láctico em agua	13,15	5 h
<b>0,01 g Cr/MoS<sub>2</sub>/CdS</b>	300 W Xe λ>420 nm	0,25 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> S/0,35 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> aqueous solution	38	4 h
<b>0,01 g Ag/MoS<sub>2</sub>/CdS</b>	300 W Xe λ>420 nm	0,25 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> S/0,35 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> aqueous solution	107	5 h

### 2.6.1. MoS<sub>2</sub> – Sítios ativos no MoS<sub>2</sub>

Estudos experimentais e teóricos têm mostrado que sítios nas bordas de camadas de MoS<sub>2</sub> possibilitam reações químicas, as quais não são vistas no plano basal. Cálculos da teoria funcional da densidade (*density functional theory* – DFT) mostram que a energia livre relativa à adsorção de hidrogênio nos sítios de borda do MoS<sub>2</sub> é próxima à da Pt, tornando o MoS<sub>2</sub> uma material viável como catalisador para produção de H<sub>2</sub>. Medidas diretas por microscopia de tunelamento de varredura mostraram que as bordas de nanofolhas de MoS<sub>2</sub> são mais metálicas do que o plano, sugerindo sua natureza mais cataliticamente ativa. Adicionalmente, medidas de atividade mostraram que o desempenho catalítico destas nanofolhas são proporcionais ao comprimento da borda e não à sua área, estabelecendo diretamente a relação entre bordas MoS<sub>2</sub> e os sítios ativos catalíticos [71,72].

A observação de maior atividade catalítica ao longo das bordas de nanofolhas de MoS<sub>2</sub> resultou no desenvolvimento de muitas formas de MoS<sub>2</sub> nanoestruturado, como nanopartículas, nanoflocos, nanofios e estruturas mesoporosas, visando maximizar a exposição de sítios ativos. Um estudo mostra um processo de crescimento de filmes finos MoS<sub>2</sub> e MoSe<sub>2</sub> com camadas alinhadas verticalmente, promovendo o máximo de exposição das bordas na superfície do filme. Esta estrutura resultou em maior atividade catalítica para produção de H<sub>2</sub>. De forma similar, estudos sobre nanofitas (*nanobelts*) de MoS<sub>2</sub> monocristalinos com o plano basal vertical ao substrato, deixando expostos os sítios de borda, exibiram alta evolução de hidrogênio [73,74,75].

### 2.6.2. MoS<sub>2</sub> – Defeitos no MoS<sub>2</sub>

Estudos experimentais e computacionais mostram a existência de uma ampla gama de defeitos no plano basal do 2H-MoS<sub>2</sub>, sendo geralmente observadas altas densidades de vacância de enxofre. Cálculos teóricos tem demonstrado que estes defeitos no plano basal possuem energia de adsorção adequadas para produção de hidrogênio, portanto, embora muitos trabalhos na literatura tem explorado somente os sítios ativos nas bordas do MoS<sub>2</sub>, vários trabalhos tem explorado a atividade catalítica de sítios ativos no plano basal do MoS<sub>2</sub> [76,77,78].

### 2.6.3. MoS<sub>2</sub> amorfo

O sulfato de molibdênio amorfo (MoS<sub>x</sub>) tem grande desordem estrutural e muitos defeitos estruturais, logo podem ser catalisadores mais ativos para produção de

hidrogênio que o MoS<sub>2</sub> cristalino. MoS<sub>x</sub> podem ser sintetizados facilmente por eletrodeposição, por rotas químicas e ambos os processos apresentam boa atividade catalítica. Estudos descritos na literatura mostram que MoS<sub>x</sub> podem fornecer densidade de corrente de 10 mA /cm<sup>2</sup> em um potencial de 160 mV. As atividades dos catalisadores podem ser melhoradas quando estes materiais são dopados com heteroátomos de Mn, Fe, Ni, Co, Cu e Zn [79,80,81].

## 2.7 Nanopartículas metálicas

A síntese de nanopartículas metálicas foi inicialmente descrita por Michael Faraday em 1857, que sintetizou nanopartículas de ouro através do método de redução eletroquímica, utilizando fósforo, em duas fases aquosas, para reduzir o sal de ouro. Faraday estudou o comportamento de uma solução coloidal de nanopartículas sob a incidência de luz e observou que a luz incidente era diferente da luz refletida, havendo uma diferença no comprimento de onda e uma diminuição na intensidade da luz refletida. Este fenômeno descoberto por Faraday é descrito hoje como ressonância de plasmon de superfície (*surface plasmon resonance* – SPR) e pode ser observado em nanopartículas ou nanoestruturas metálicas como Pt, Ag e Au.

Após a colaboração de Faraday, outros pesquisadores desenvolveram novas metodologias para síntese de nanopartículas, como o método proposto por Turkevich [82] que se baseia na redução do sal de ouro utilizando citrato de sódio. Este método foi posteriormente aprimorado por Frens que obteve nanopartículas aproximadamente esféricas e com tamanho controlado. A introdução do citrato sódio para obtenção de nanopartículas de ouro é muito eficiente, uma vez que atua tanto como agente redutor como estabilizante, evitando que forças coulombianas de atração, desestabilizem as nanopartículas, através de aglomeração e precipitação. Frens observou que o tamanho das nanopartículas formadas depende da quantidade de agente redutor, sendo que um aumento da concentração de citrato leva a um diâmetro menor das nanopartículas formadas [83].

O controle do tamanho das nanopartículas metálicas é muito importante, já que soluções podem ser obtidas com diferentes colorações dependendo do seu tamanho e formato (Figura 5), resultando em diferentes espectros de absorção. Quanto maior for a nanopartícula, maior o número de estados eletrônicos e menores o *band gap* resultante, com isso maior será o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção da banda. Como já foi mencionado anteriormente, o formato vai determinar o número de

bandas plasmônicas. Este comportamento influencia a aplicação em sensores ópticos, uma vez que o controle do tamanho das nanopartículas permite controlar a região do espectro em que se vai trabalhar.

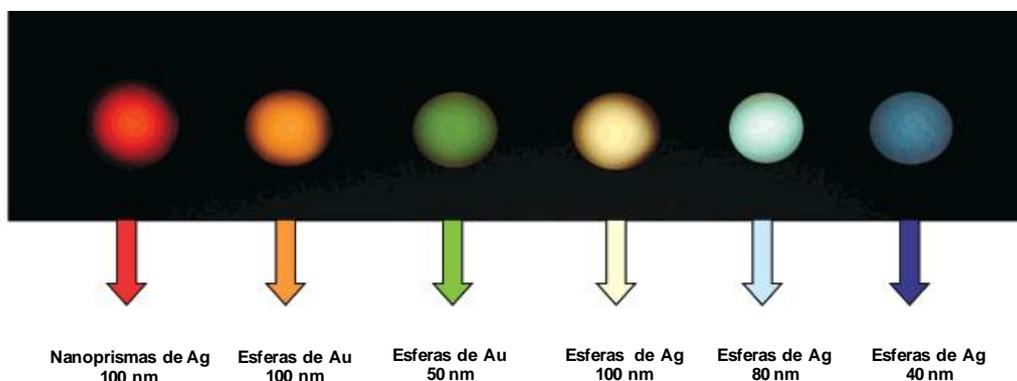


Figura 5 - Cor da solução coloidal de NpAu e NpAg em função dos seus diâmetros e formar [84].

Quanto maior a nanopartícula, mais deslocalizado será o plasmon de superfície, logo terá menor energia. A largura da banda de absorção fornece informação sobre a distribuição de tamanho das nanopartículas, quanto mais larga, maior a distribuição. A forma geométrica desejada para nanopartículas pode ser controlada pelo método de síntese e também pela temperatura de síntese. O tamanho pode ser avaliado através de espectros de absorção e microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (Figura 6). Espectros de absorção podem ser usados para sugerir o formato das nanopartículas, mas são necessárias medidas morfológicas para uma confirmação mais precisa.

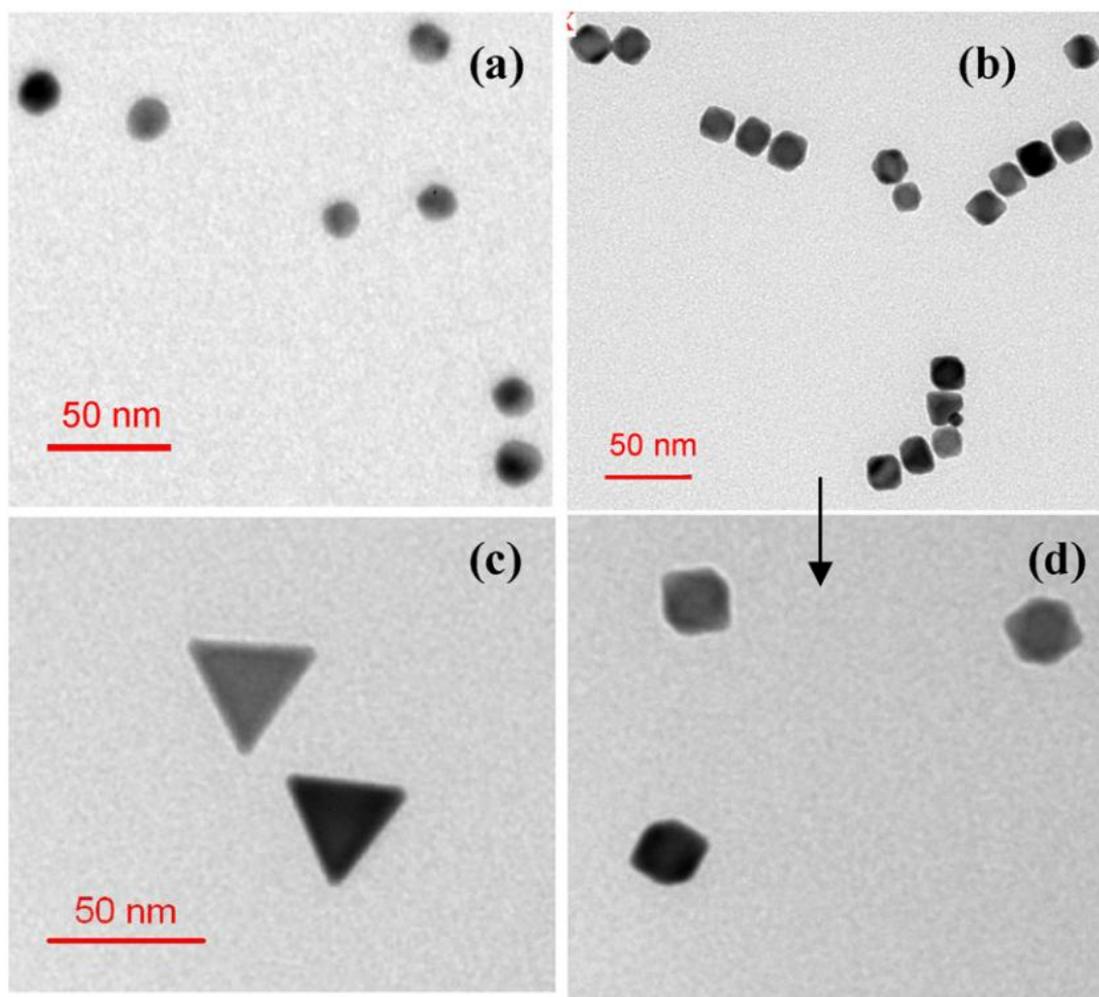


Figura 6 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas metálicas de ouro com diferentes formatos.<sup>1</sup>

### 2.8 Ressonância de plasmon de superfície

O plasmon de superfície (*surface plasmon* – SP) é descrito como campo eletromagnético que se propaga ao longo da superfície de um metal, podendo ser ouro, prata, cobre e alumínio. O SP é ativado quando a frequência da luz incidente entra em ressonância com a oscilação dos elétrons presentes na superfície do metal [85]. Uma grande concentração de campo eletromagnético pode ser observada em nanopartículas e nanoestruturas metálicas. O comprimento de onda absorvido ou transmitido como resultado dos SPs pode ser controlado através do tamanho, forma, organização e propriedades dielétricas da nanoestrutura [86,87].

<sup>1</sup> Adaptado de Zaier, M., Vidal, L., Hajjar-, S., & Smirnova, T. N. (n.d.). Controlling the morphology of gold nanoparticles synthesized photochemically in a polymer matrix through photonic parameters.

Em espectroscopia de SPR convencional utiliza-se um prisma acoplado a um substrato de vidro coberto com um filme fino de ouro. Um feixe de luz ilumina a superfície do sistema em vários ângulos de incidência, fazendo com que o feixe refletido tenha várias profundidades focais. Análises de alta qualidade podem ser obtidas devido à larga profundidade de campo e aos diferentes comprimentos de percurso óptico, causado pelos limites do prisma, e ainda pelo tamanho lateral do objeto. Aplicando-se o modelo de aquisição tipo *Scheimpflug* [88] pode-se focar a imagem em uma superfície inclinada, contudo aplicar o modelo experimentalmente é muito difícil. A desvantagem em se trabalhar com SPR convencional é a complexidade e a dificuldade em se alinhar o sistema óptico para ajustar o ângulo perfeito de incidência de luz.

Avanços em métodos de nanofabricação têm permitido a obtenção de uma variedade de novas nanoestruturas com propriedades químicas e físicas incomuns. Um conjunto periodicamente ordenado de nanoburacos age como grade de difração bidimensional que converte os fótons incidentes em plasmons de superfície. Embora os mecanismos exatos de como a luz é transmitida através dos nanoburacos ainda não sejam completamente conhecidos, geralmente se aceita a ideia de que os fótons incidentes acoplam com os buracos periodicamente ordenados sendo convertidos em plasmons de superfície. Estes plasmons acoplam através do filme metálico e, *via* processo reverso, são re-irradiados do lado oposto ao incidente. Uma vez que o efeito da transmissão ressonante ocorre através da excitação e propagação de plasmons de superfície na interface metal|isolante, o campo eletromagnético pode ser usado para excitar moléculas próximas à superfície do metal [89].

## 2.9 Ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR)

A explicação apresentada até o momento para SPR também se aplica a ressonância de plasmon de superfície localizado (*localized surface plasmon resonance* – LSPR), contudo na LSPR o plasmon é gerado simplesmente pela incidência de luz sobre nanoestruturas (como nanopartículas ou nano-orifícios), independente do ângulo de incidência, o que permite a utilização de sistemas mais simples para observação da excitação dos plasmons (Petryayeva e Krull, 2011). A incidência da luz, em qualquer ângulo, sobre nanopartículas ou nano-orifícios, promove oscilações locais da nuvem eletrônica em torno da nanoestrutura. Esta oscilação eletrônica em nanopartículas

metálicas é denominada LSPR e a energia do plasmon depende da forma, tamanho e da distância entre as partículas.

### 2.10 Nanocompósitos de $\text{MoS}_2$ /nanopartículas de ouro

Nanoestruturas de  $\text{MoS}_2$  têm sido investigadas como uma alternativa de menor custo comparada à platina ou a outros metais como ouro e prata, utilizados na produção eletroquímica e fotoeletroquímica de hidrogênio e para aumentar a eficiência de células solares [90,91]. Contudo, visando melhorar as propriedades ópticas, catalíticas e fotoeletroquímicas dos sistemas baseados nestes materiais, tem-se estudado a inserção de pequenas quantidades de metais que apresentam efeito plasmônico, nestes materiais semicondutores. Fang e sua equipe relatam que elétrons plasmonicamente excitados, também denominados “*hot-electrons*”, são inseridos facilmente em camadas de  $\text{MoS}_2$  devido à baixa barreira de Schottky, principalmente entre  $\text{MoS}_2$  e o Au [92]. Este fenômeno foi recentemente confirmado por Shi e sua equipe em uma síntese utilizando nanofolhas de  $\text{MoS}_2$  e nanobastões de Au em solução ácida [93]. Portanto, podemos então esperar que nanopartículas metálicas ancoradas nas nanoestruturas de  $\text{MoS}_2$  resultem em uma melhora de suas funcionalidades catalíticas para produção de hidrogênio. A literatura mostra vários trabalhos onde a combinação de nanopartículas metálicas com nanoestruturas de  $\text{MoS}_2$  tem resultado em ganhos. Shi Y e colaboradores desenvolveram, via rota úmida, uma forma eficiente de decorar estruturas bidimensionais de  $\text{MoS}_2$  com nanopartícula de ouro. Os autores observaram que as nanopartículas de ouro foram formadas seletivamente nas bordas ou em defeitos nas camadas de  $\text{MoS}_2$ . Desta forma, a distribuição de tamanho, morfologia e densidade das nanopartículas metálicas no nanocompósito foram ajustadas controlando-se a densidade de defeitos nas camadas de  $\text{MoS}_2$  [94].

Dravid e sua equipe sintetizaram uma estrutura *core-shell* de  $\text{Au@MoS}_2$  [95], onde as nanopartículas de Au estão encapsuladas por camadas de  $\text{MoS}_2$  como ilustrado na Figura 7. As heteroestruturas foram sintetizadas crescendo as camadas de  $\text{MoS}_2$  sobre nanopartículas de ouro. Os autores relatam que as heteroestruturas  $\text{Au@MoS}_2$  apresentam interações luz-matéria interessantes devido à curvatura estrutural do  $\text{MoS}_2$  e devido ao efeito plasmônico do núcleo de Au. Observou-se ainda um aumento significativo no espalhamento Raman e na emissão de fotoluminescência que foi atribuída ao aumento no campo elétrico induzido pelos plasmons de superfície. Os cálculos da DFT revelam ainda que a curvatura estrutural do  $\text{MoS}_2$  resulta numa

modificação da sua estrutura eletrônica, o que pode facilitar a transferência de carga de MoS<sub>2</sub> para Au.

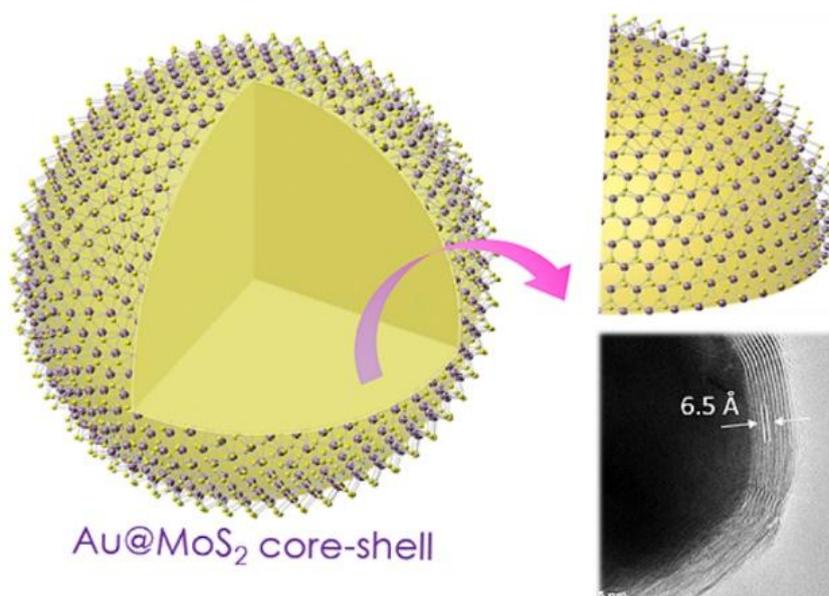


Figura 7 - Estrutura core-shell de Au@MoS<sub>2</sub> [95]

MoS<sub>2</sub> também é utilizado para aplicação em sensores de compostos orgânicos voláteis, devido aos vários sítios ativos tais como pontas de enxofre, defeitos/vacâncias de enxofre [96]. Jung e sua equipe desenvolveram um estudo no melhoramento destes sensores ao adicionar nanopartículas de Au ao MoS<sub>2</sub>[97]. Observou-se o efeito de dopagem do tipo n nas nanopartículas de Au, isto é, verificou-se que estas partículas facilitaram a transferência de elétrons do Au para MoS<sub>2</sub>. Este efeito permitiu a detecção de compostos orgânicos voláteis baseados em hidrocarbonetos e compostos funcionalizados com oxigênio.

Nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> são largamente estudadas para o melhoramento de baterias. Schmidt e sua equipe sintetizaram nanoflores de MoS<sub>2</sub> decoradas com nanopartículas de Au pela rota solvotermal para aplicação em baterias recarregáveis de Li-O<sub>2</sub> [98]. Na Figura 8 está apresentando um esquema da bateria de Li-O<sub>2</sub> que utiliza as nanopartículas como compostos do cátodo. Os estudos apontam que a bateria com MoS<sub>2</sub>@Au exibia potencial de carga e descarga de 1,28 e 0,21 V, respectivamente, e uma capacidade específica de cerca de 4336 mA.h.g<sup>-1</sup>. A tensão de descarga da bateria com MoS<sub>2</sub>@Au foi cerca de 0,09 e 0,05 V maior do que a bateria comercial Super P e que a bateria com nanoflores de MoS<sub>2</sub>, sugerindo que MoS<sub>2</sub>@Au têm uma atividade

catalítica de redução do oxigênio melhor do que os Super P e MoS<sub>2</sub>. Além disso, a tensão de carga média das baterias de MoS<sub>2</sub>@Au foi de cerca de 4,24 V, que é menor do que da bateria Super P (cerca de 4,44 V) e da bateria de MoS<sub>2</sub> (cerca de 4,27 V), o que indica a atividade catalítica de evolução de oxigênio é superior nas baterias de MoS<sub>2</sub>@Au.

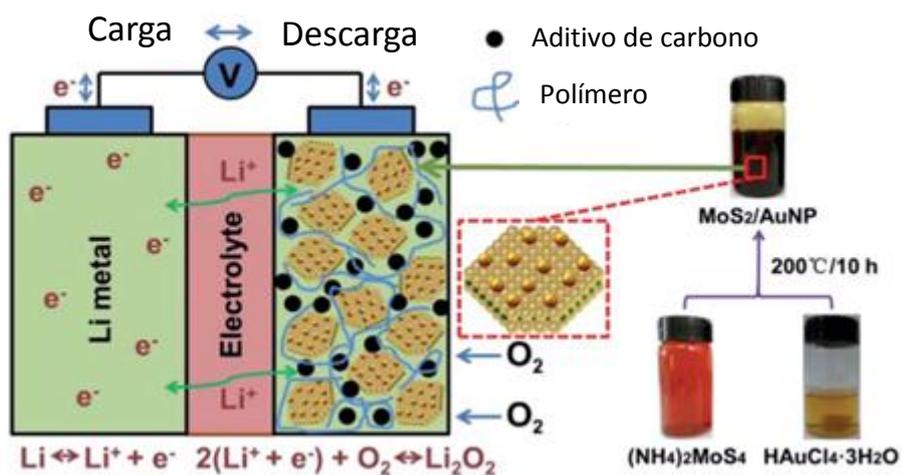


Figura 8 - Esquema da bateria de Li-O<sub>2</sub> com cátodo de MoS<sub>2</sub>@Au.

### **3. Objetivos**

#### *Objetivo geral*

Sintetizar e caracterizar nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> e nanoestruturas de MoS<sub>2</sub>/nanopartículas de ouro e aplicar os materiais para produção de hidrogênio.

#### *Objetivos específicos*

- 1) Síntese e caracterização de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> com diferentes precursores de enxofre.
- 2) Síntese e caracterização de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub>/Au.
- 3) Estudo estrutural das nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> sintetizadas com diferentes precursores.
- 4) Estudo do efeito das nanopartículas de ouro na intensidade de absorção devido à geração de plasmons de superfície.
- 5) Produção de hidrogênio por fotólise.

## 4. Metodologia

### 4.1 Síntese das nanopartículas de MoS<sub>2</sub>

Nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> foram sintetizadas através do método hidrotérmico utilizando molibdato de sódio, cisteamina, L-cisteína e ácido 3-mercaptopropiônico (MPA). Utilizando um banho de ultrassom durante 5 min, foram dissolvidos 0,250 g de molibdato de sódio dihidratado em 25 ml de água. Em seguida, em outro recipiente foram dissolvidos 0,320 g de cisteamina, 0,500 g de L-cisteína ou 0,36 mL MPA em 50 mL de água e adicionados à solução anterior e mantendo em banho de ultrassom por 10 min. A solução foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestido por Teflon com volume interno de 100 mL. A autoclave foi aquecida a 200 °C durante 2 h, 6 h, 12 h ou 24 h. Posteriormente o reator foi arrefecido em temperatura ambiente naturalmente. As nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> foram encontradas no sobrenadante da solução e no precipitado com morfologias diferentes, para isso a solução foi centrifugada durante 15 min a uma velocidade de 3.000 RPM. Foi repetida a centrifugação uma vez em água e outras três vezes em acetona.

### 4.2 Síntese das nanopartículas de MoS<sub>2</sub>/Au<sub>nanop</sub>

Nanopartículas de ouro foram preparadas em 100 mL de dispersão aquosa de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> com 20 µL de solução de cloreto de Ouro (III) 0,01%. A solução foi colocada em um sistema de refluxo, aquecido em banho de glicerina (previamente aquecimento) a temperatura de aproximadamente 120 °C, após atingir a temperatura de ebulição, a solução foi mantida sob aquecimento e em refluxo por 10 minutos.

### 4.3 Tratamento térmico das amostras em atmosfera inerte

As amostras de MoS<sub>2</sub> foram tratadas termicamente em forno tubular, durante 3 h a temperaturas de 250 °C, 550 °C e 750 °C, todas elas em uma atmosfera de argônio. O forno foi programado com rampas de aquecimento de 5 °C por minuto até o patamar programado, permanecendo por 3h e posteriormente resfriado até a temperatura ambiente.

### 4.4 Caracterização estrutural

O estudo estrutural foi realizado através de análise de difração de raios X (DRX) obtidas em um difratômetro Siemens D5000, com a utilização do alvo de cobre Cu-Kα

( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) com valores de  $2\theta$  entre  $2^\circ$  e  $80^\circ$  com passos de  $0,05^\circ$  com tempo de 1 segundo entre passos com geometria Bragg-Brentano. Foram usados pós das nanopartículas sobre placas de vidro.

#### 4.5 Caracterização Morfológica

O estudo morfológico foi realizado pela análise de imagens obtidas através do microscópio eletrônico de transmissão (MET) JEOL JEM 1200 EXII e pelo microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (MET-AR) JEOL JEM 2010. Para obtenção das imagens, dispersões de nanopartículas foram depositadas sobre grids de 300 mesh de cobre cobertos com filme de carbono furados (*holey carbon films on 300 mesh copper grids*).

#### 4.6 Caracterização Óptica

O estudo do efeito na intensidade de absorção foi realizado através de espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis). Foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2450PC em modo absorbância para amostras em meio líquido e um espectrofotômetro CARY 5000, para amostras em pó, em modo de refletância difusa. Ambos com varredura em comprimento de onda entre 200 nm e 800 nm. Para as análises em meio líquido as partículas foram dispersas em água mili-q em cubetas de quartzo. As amostras em pó foram dispersas em sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) e depositadas em suporte padrão do espectrômetro.

#### 4.7 Caracterização de Área Superficial e Microporos

Isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio, utilizando o equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020. As amostras foram previamente aquecidas a  $120 \text{ C}$ , sob vácuo, por 12 h. As áreas específicas foram estimadas usando-se o método BET (Brunauer, Emmett and Teller) e a distribuição de tamanho de microporos foi obtida através do método DFT (*density functional theory*).

#### 4.8 Produção de hidrogênio por fotólise

1,5 mg do fotocatalisador  $\text{MoS}_2$  foram dispersos em uma mistura 15 mL de uma solução de 0,35 M  $\text{Na}_2\text{S}$  e 0,25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  mantidos em banho de ultrassom por 30 minutos e purgados com argônio. As amostras foram irradiadas em cubeta de quartzo utilizando lâmpada de Xe de 300W configurada para irradiar  $600\text{mW}/\text{cm}^2$  sobre a área

iluminada da cubeta. A temperatura foi mantida constante a 25 °C utilizando um sistema de refrigeração. A produção de hidrogênio foi analisada em um cromatógrafo gasoso Shimadzu 2014. Alíquotas de 50 µL foram obtidas a cada 30 minutos e analisadas. Os valores de produção de hidrogênio do fotocatalisador são descontados dos valores do branco (solução 0,35 M Na<sub>2</sub>S e 0,25 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>).

## 5. Resultados e discussão

### 5.1 Caracterização morfológica

Com o objetivo de avaliar o efeito dos precursores na formação das nanoestruturas de MoS<sub>2</sub>, foram realizadas 12 sínteses utilizando três precursores enxofre e tempos de reação entre 2 h e 24 h. A Figura 9 mostra as estruturas químicas dos precursores e fotos do meio reacional após mistura dos precursores e antes da etapa de autoclave.

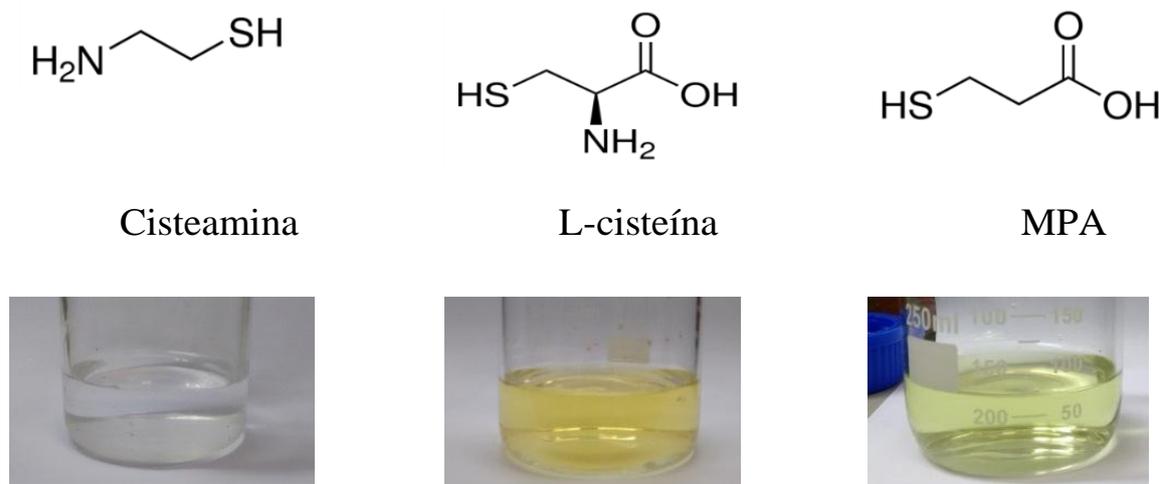


Figura 9 - Estrutura química dos precursores de enxofre e imagens das soluções antes da autoclave

Foi observada uma dependência da cor da solução com o precursor de enxofre. De acordo com a literatura, Mo<sup>+6</sup> é incolor, Mo<sup>+4</sup> é marrom/amarelo e Mo<sup>+3</sup> é verde [99], portanto os grupos carboxilato e amina podem estar afetando o estado de oxidação do molibdênio, logo afetando o mecanismo e nucleação e crescimento do MoS<sub>2</sub> e consequentemente a formação da nanoestrutura. Existe ainda a possibilidade de estar ocorrendo a formação de quantum dots de MoS<sub>2</sub> em etapa anterior a de aquecimento em autoclave. Com o objetivo de verificar se de fato a coloração observada para as soluções contendo L-cisteína e MPA (Figura 9) é resultado da formação de nanopartículas de MoS<sub>2</sub>, foram preparadas amostras para o MET das soluções de L-cisteína e de MPA contendo o precursor de molibdênio. Contudo não foi observado a formação de nanopartículas. Portanto sugerimos que a coloração é resultado da formação de complexos dos precursores. Estes complexos vão posteriormente se comportar como monômeros para alimentar o processo de nucleação seguido pelo modelo clássico.

Não sendo observada a formação de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> após a simples mistura dos precursores em temperatura ambiente, as soluções mostradas na Figura 9, foram aquecidas em autoclave a 200 °C por duas horas e após este período ainda não foi observada a formação de nanoestruturas no sobrenadante. Para permitir um período mais longo para a etapa de nucleação, novas reações foram realizadas por 6 horas. A Figura 10 mostra as imagens obtidas por MET dos sobrenadantes (Figura 10 a,b,c) e dos precipitados que se depositaram por decantação (Figura 10 d e e). É possível observar que este tempo de reação possibilitou a formação de partículas no sobrenadante de todas as amostras e no precipitado dos meios contendo L-cisteína e MPA. No precipitado da amostra obtida com o precursor L-cisteína (Figura 10d) pode-se observar a formação de um aglomerado de camadas (que será descrito como nanoflores) e no precipitado das amostras obtidas com MPA é observada a formação de grandes aglomerados. Não houve formação de precipitado da amostra com o precursor cisteamina.

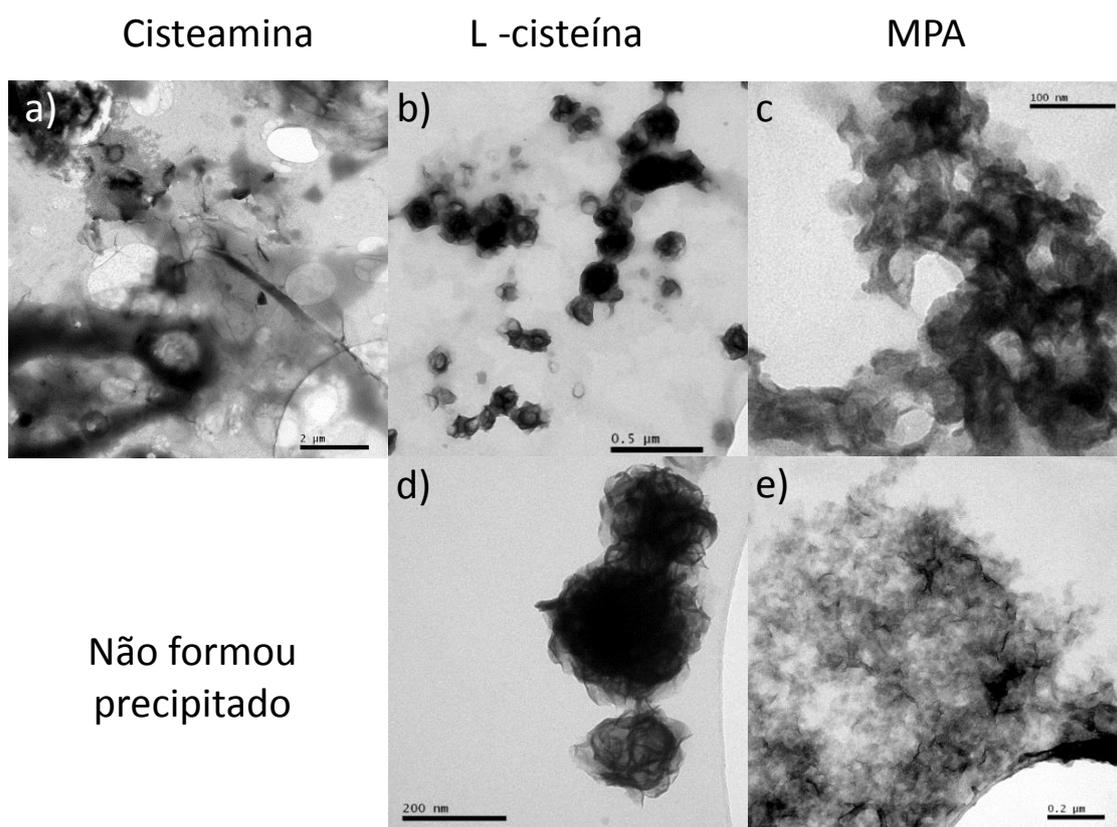


Figura 10 - Imagens de MET obtidas do sobrenadante (a, b, c) e do precipitado (d, e) das amostras após 6 horas de síntese.

Após permitir que a reação ocorresse por 12 h, não foram observados mudanças no sobrenadante da solução contendo cisteamina e não foi observada a formação de

precipitado. Contudo, para as soluções contendo os precursores L-cisteína e MPA o sobrenadante apresenta pequena concentração de nanoestruturas, seguido pela formação de aglomerados no precipitado. Adicionalmente, ao comparar as Figura 10b e Figura 11b, podemos observar uma maior concentração de pequenas partículas na Figura 11b, que podem ser resultado da degradação das estruturas maiores ou o surgimento de novos núcleos.

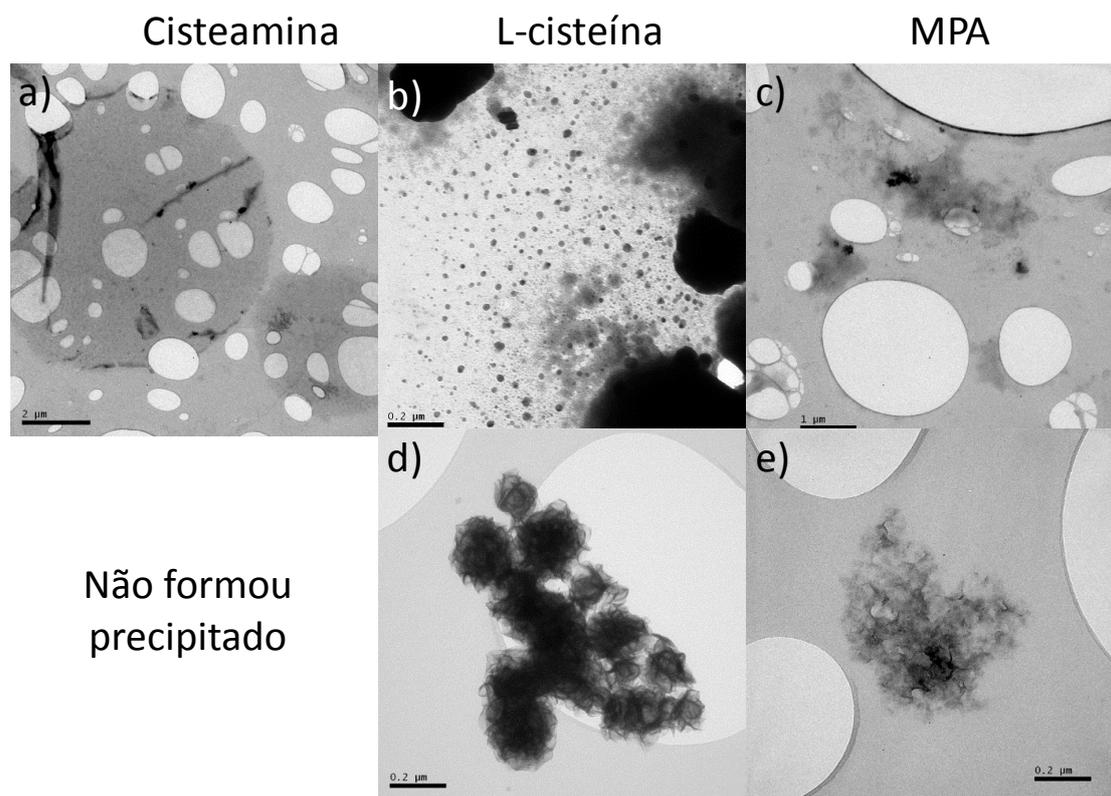


Figura 11 - Imagens de MET obtidas do sobrenadante (a, b, c) e do precipitado (d, e) das amostras obtidas após síntese por 12 horas.

Após realizar a síntese por um período de 24 h, foi observada a formação de nanopartículas com diâmetros de aproximadamente 30 nm no sobrenadante da solução contendo cisteamina (Figura 12). Adicionalmente, é observada a formação de precipitado com morfologia semelhante a das nanoestruturas obtidas com o precursor L-cisteína. Comparado as Figuras 12d e 12e, pode ser observado que precipitado de  $\text{MoS}_2$  com L-cisteína apresenta maior densidade; considerando a formação de estruturas do tipo nanoflores, é observado um maior número de pétalas.

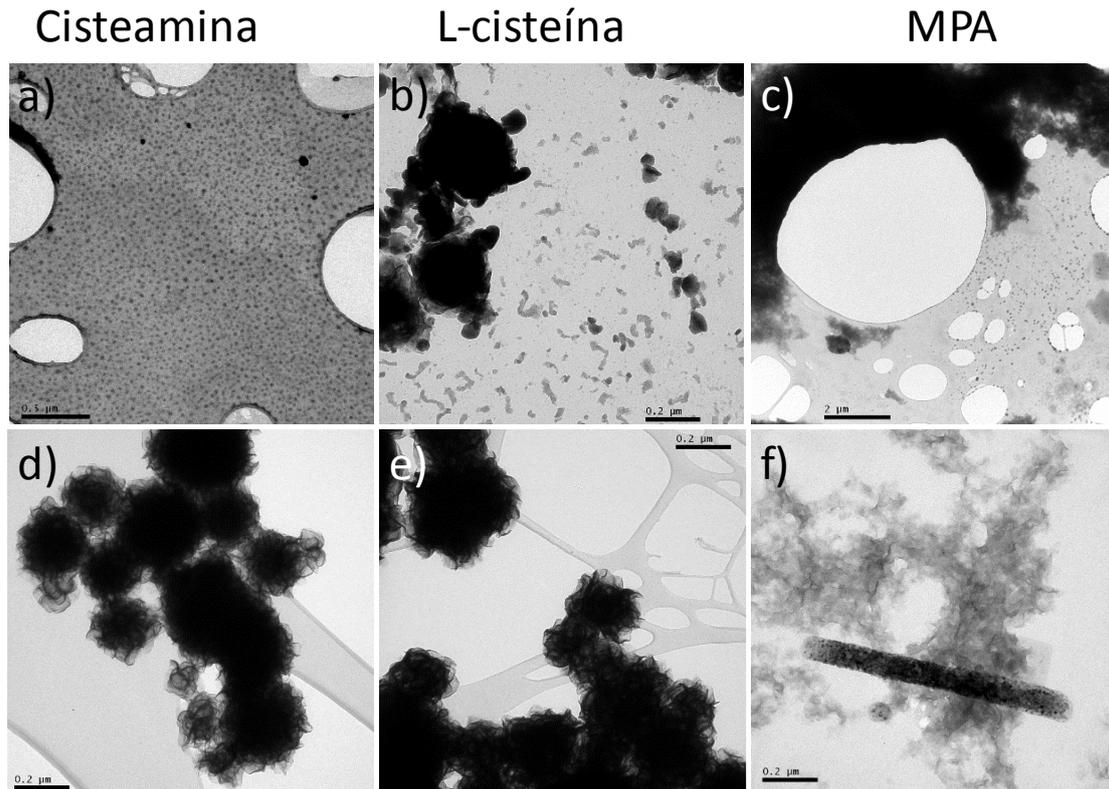


Figura 12 - Imagens de MET obtidas do sobrenadante (a, b, c) e do precipitado (d, e, f) das amostras obtidas após síntese por 24 horas.

Considerando a teoria clássica de nucleação desenvolvida na década de 50, por LaMer e colaboradores [100], no início deste processo temos um aumento da concentração de monômeros, que na síntese realizada neste processo, seriam um complexo de molibdênio e o precursor de enxofre. Considerando um reator pequeno, a concentração aumenta muito rapidamente, passando do ponto crítico de supersaturação onde começa a ocorrer a formação de núcleos, semelhante a um processo de precipitação devido a superação da solubilidade do produto ( $K_{ps}$ ). Este é o processo descrito para nucleação homogênea. Quando estes núcleos são formados, a concentração de monômeros que vinha aumentando muito rapidamente, agora começa a diminuir devido a formação dos núcleos que são alimentados pelos monômeros, e a solução começa a ficar pobre em monômero, até ser menor que a supersaturação e neste momento o crescimento passa a ser controlado por difusão.

Considerando um processo de nucleação homogênea, a nucleação pode ser descrita através da variação de energia livre de Gibbs para a nucleação. Descrita por [101]:

$$\Delta G_N = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (1)$$

Onde  $r$  é o raio da nanopartícula,  $\gamma$  é a tensão superficial na interface entre o nanocrystal e o solvente e  $\Delta G_v$  representa a energia livre de bulk do cristal. Sendo que a energia livre da superfície é dada por:

$$4\pi r^2 \gamma \quad (2)$$

Podemos observar que a energia livre se superfície é sempre positiva e a energia livre do *bulk*, que é sempre negativa, é uma energia que estabiliza a formação do núcleo, que é dada por:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (3)$$

É importante observar que no *bulk* o átomo está cercado por várias espécies, logo está mais estável, contudo no *bulk* o átomo ainda tem sítios livres para reagir, logo a superfície apresenta alta reatividade.

A energia livre do *bulk* pode ser descrita em termos da supersaturação do sistema:

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(s)}{v_m} \quad (4)$$

Sendo  $v_m$  o volume molar, T a temperatura,  $k_B$  a constante de Boltzmann, e S a supersaturação do sistema, ponto a partir do qual a nucleação se inicia, descrita por [102]:

$$S = \frac{[M]}{[M]_0} \quad (5)$$

A supersaturação  $S$  é a concentração da solução  $[M]$  dividida pela  $[M]_0$  concentração no limite de solubilidade. É importante observar que podemos controlar tanto a temperatura como a saturação do sistema durante a síntese. Podemos observar que a energia livre do bulk aumenta com a temperatura e com a supersaturação da solução.

Considerando que os precursores L-cisteína e cisteamina resultam em partículas com morfologias semelhantes, podemos sugerir que os mecanismos de nucleação e crescimento são muito parecidos, resultando em estruturas que se estabilizaram formando morfologias

com relação entre superfície/*bulk* equivalente. Contudo é necessário longo tempo de síntese para que ocorresse a formação de nanopartículas utilizando o precursor cisteamina. Considerando a Figura 13, sugerimos que um maior tempo é necessário para que a concentração de monômeros seja alta o suficiente para superar o ponto crítico de supersaturação e permitir o início da formação de núcleos.

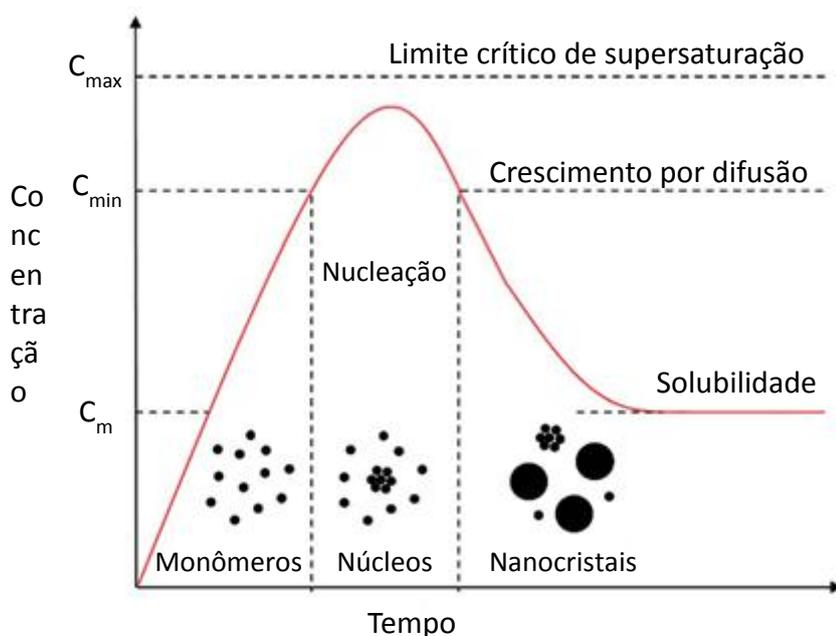


Figura 13 - Diagrama de LaMer [103].

## 5.2 Caracterização óptica

Foram obtidos espectros de absorção na região do UV-Vis dos sobrenadantes, após separação dos precipitados. Nos sobrenadantes das reações utilizando cisteamina como precursor de enxofre (Figura 14) pode ser observado que as amostras obtidas após 2 h de reação apresentam borda de absorção em aproximadamente 252 nm, com máximo em aproximadamente 210 nm e um ombro em aproximadamente 230 nm que não caracteriza a formação de nanoestruturas de  $\text{MoS}_2$  [104]. Possivelmente estes comportamentos devem-se ao material orgânico do precursor de enxofre. Nas amostras obtidas após 6 h e 12 h é observado um deslocamento da borda e do máximo de absorção para maiores comprimentos de onda, sugerindo a presença de partículas de  $\text{MoS}_2$  no sobrenadante. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos através de microscopia eletrônica de transmissão. Adicionalmente é observado o surgimento de novas bandas de absorção em aproximadamente de 305 nm, 350 nm e 470 nm, correspondentes com partículas de 2 a 3,5 nm e 4,5 nm respectivamente [105]. Após

24 h é observado um deslocamento do principal pico de absorção para menores comprimentos de onda e o desaparecimento dos modos de absorção antes observados em aproximadamente de 305 nm, 350 nm e 470 nm. Este resultado sugere que o processo de síntese envolve a formação de pequenos núcleos de MoS<sub>2</sub>, que apresentam comportamento óptico característico de *quantum dots*, e que estas partículas são consumidas para formação de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> que tem comportamento de *bulk*.

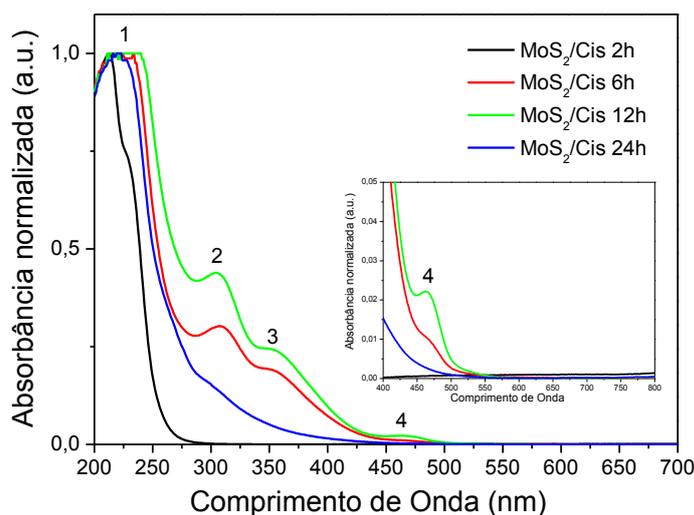


Figura 14 - Espectros de absorção na região do UV-Vis, obtidos das amostras de sobrenadantes obtidos após 2 h, 6 h, 12 h e 24 h de síntese, utilizando cisteamina como precursor de enxofre.

O processo eficiente de separação dos *quantum dots* e de precipitados contendo partículas maiores, pode ser caracterizado pela ausência de picos excitônicos A e B (660 nm e 600 nm, respectivamente), relativos ao ponto K da região de Brillouin, comumente observadas em partículas formadas por camadas 2D de MoS<sub>2</sub> [106]. Desta forma, podemos afirmar que os espectros da Figura 14 não mostram a formação de precipitados suspensos, somente *quantum dots* de MoS<sub>2</sub>.

Utilizando-se dos dados obtidos dos espectros de absorção das reações de cisteamina e relação abaixo, foram calculados os *band gaps* que estão apresentados na Tabela 3.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

Onde  $E$  é a energia,  $h$  é a Planck constant,  $c$  a velocidade da luz e  $\lambda$  o comprimento de onda.

Tabela 3 - Energias de *band gap* (eV) das amostras obtidas utilizando cisteamina como precursor em reações conduzidas por 2 h, 6 h, 12 h e 24 h.

Amostra	Pico 2	Pico 3	Pico 4
MoS <sub>2</sub> /Cis 2h	-	-	-
MoS <sub>2</sub> /Cis 6h	3,2	2,8	2,4
MoS <sub>2</sub> /Cis 12h	3,3	2,8	2,4
MoS <sub>2</sub> /Cis 24h	3,3	-	-

Na Figura 15 são observados os espectros de absorção das amostras de sobrenadantes, obtidos de reações com L-cisteína. Como podem ser observadas, as amostras obtidas após 2 h e 6 h de reação apresentam borda de absorção em cerca de 270 nm e discretas bandas de absorção em 310 nm, 360 nm e 470 nm, demonstrando a formação de *quantum dots* [105]. Contudo após 12 h e 24 h os modos de absorção em aproximadamente de 310 nm, 360 nm e 470 nm diminuem significativamente ou desaparecem, como já observado nas amostras com cisteamina.

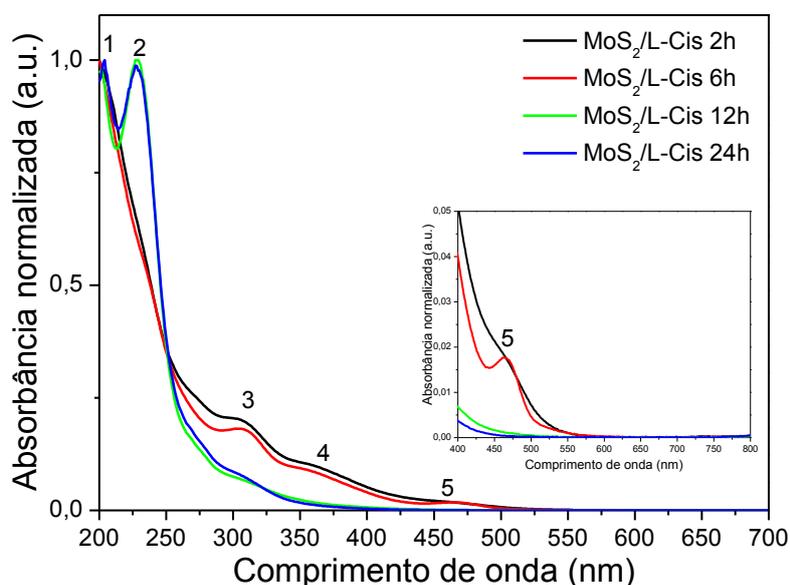


Figura 15 - Espectros de absorção na região do UV-Vis, obtidos das amostras de sobrenadantes obtidos após 2 h, 6 h, 12 h e 24 h de síntese, utilizando L-cisteína como precursor de enxofre.

Quando comparado com as amostras obtidas com cisteamina (Figura 14), são observados comportamentos ópticos similares, e que apresentam similar dependência

com o tempo de síntese. A Tabela 4 mostra as energias de band gap obtidos dos espectros de absorção das reações de L-cisteína.

Tabela 4 - Energias de *band gap* (eV) para as sínteses de MoS<sub>2</sub>/L-Cis de 2 h, 6 h, 12 h e 24h.

<b>Amostra</b>	<b>Pico 2</b>	<b>Pico 3</b>	<b>Pico 4</b>	<b>Pico 5</b>
MoS <sub>2</sub> /L-Cis 2h	-	3,2	3,5	2,0
MoS <sub>2</sub> /L-Cis 6h	-	3,2	3,6	2,0
MoS <sub>2</sub> /L-Cis 12h	4,6	3,4	2,4	-
MoS <sub>2</sub> /L-Cis 24h	4,6	3,4	-	-

Um comportamento óptico distinto é obtido das amostras de sobrenadantes obtidas utilizando MPA como precursor de enxofre (Figura 16). Da amostra obtida após 2 horas de síntese pode-se observar uma borda de absorção em cerca de 350 nm, podendo ser a indicação da formação de *quantum dots* de MoS<sub>2</sub> [105]. Adicionalmente é observada uma borda de absorção principal em cerca de 280 nm, assim como um pequeno pico de absorção em aproximadamente 720 nm, que desaparece nas demais amostras. Este comportamento similar ao observado para as amostras obtidas após 2 horas de síntese com cisteamina e L-cisteína. Contudo, mesmo para longos períodos de síntese não são observados modos de absorção característicos da formação de *quantum dots* ou de *bulk* de MoS<sub>2</sub>.

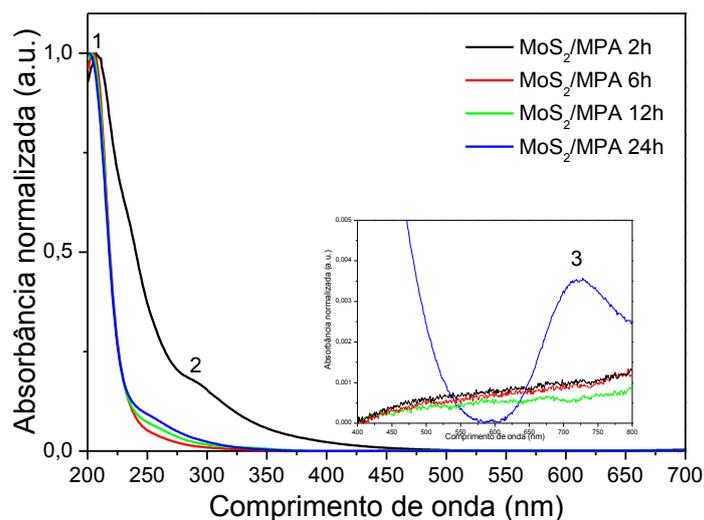


Figura 16 - Espectros de absorção na região do UV-Vis, obtidos das amostras de sobrenadantes obtidos após 2 h, 6 h, 12 h e 24 h de síntese, utilizando MPA como precursor de enxofre.

Utilizando-se dos dados obtidos do espectro de absorção das reações de MPA, foram calculados os *band gaps* conforme a Tabela 5 abaixo:

Tabela 5 - Energias de *band gap* (eV) para as sínteses de MoS<sub>2</sub>/MPA de 2 h, 6 h, 12 h e 24h.

Amostra	Pico 2	Pico 3
MoS <sub>2</sub> /MPA 2h	3,3	1,3
MoS <sub>2</sub> /MPA 6h	3,9	-
MoS <sub>2</sub> /MPA 12h	3,9	-
MoS <sub>2</sub> /MPA 24h	3,9	-

Todos os precipitados obtidos durante os diferentes tempos de reação e utilizando os diferentes precursores de enxofre resultaram em um pó preto. O comportamento óptico do precipitado foi avaliado através de medidas de UV-Vis obtidas em modo de refletância difusa. É importante ressaltar que na síntese realizada com cisteamina, só foi observada formação de precipitado após 24 h de reação, por esta razão foi escolhido este tempo de síntese para obter as análises de UV-Vis, assim como as demais análises daqui para frente. Os picos em cerca de 660 nm e 600 nm são característicos dos excitônicos A e B relativos ao ponto K da região de Brillouin de

formação de camadas de MoS<sub>2</sub> (Figura 17) [104-106]. É interessante observar que estes picos não são observados na amostra obtida utilizando-se MPA como precursor.

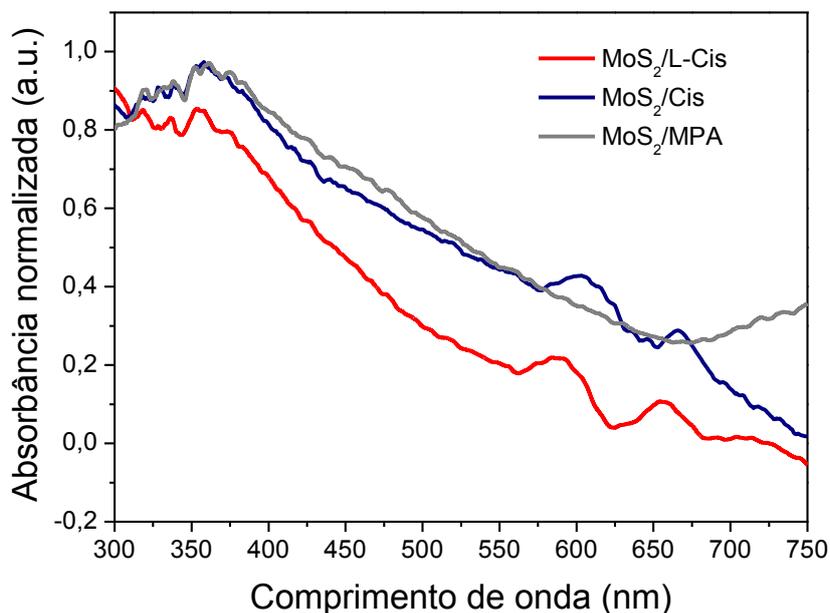


Figura 17. Espectros de absorção na região do UV-Vis, obtidos de amostras de precipitadas com cisteamina, L-cisteína e MPA após 24 horas de síntese.

### 5.3 Caracterização estrutural por DRX

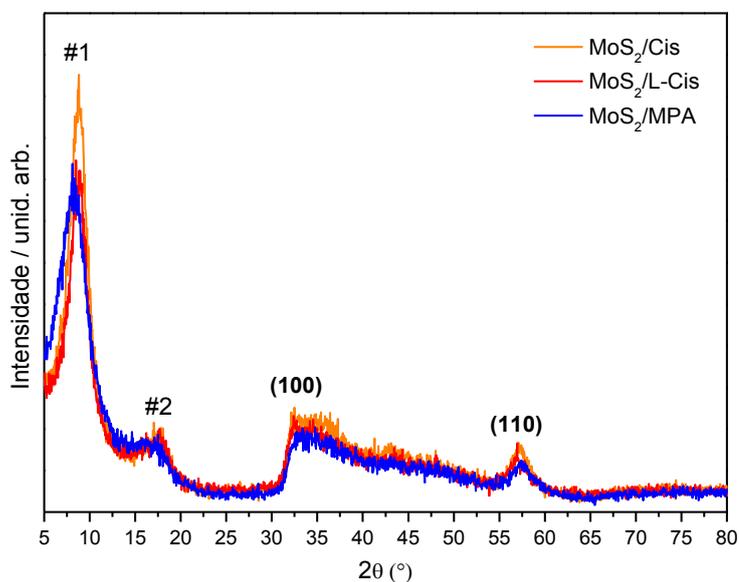


Figura 18 – Difratomogramas dos precipitados de MoS<sub>2</sub> obtidos da síntese de 24 horas de Cisteamina, L-cisteína e MPA.

A concentração de sólidos no sobrenadante foi muito pequena para permitir a obtenção de material suficiente para análises por DRX. A Figura 18 mostra os padrões

de difração dos precipitados das obtidas após 24 h de síntese utilizando cisteamina, L-cisteína e MPA. É possível observar que os difratogramas são muito similares, caracterizando a formação de estruturas que não dependem do precursor. Ao comparar os difratogramas com uma base de dados, verificamos que não há padrão que coincida com difratogramas das amostras. Yang e colaboradores em seu trabalho demonstraram matematicamente que a estrutura monocamada do MoS<sub>2</sub>-1T apresenta os planos (100) em 32 ° e os planos (110) em 57 ° [37], perfil que encaixa-se nos difratogramas obtidos das amostras. Adicionalmente, em todas as amostras são observados um pico de difração em torno de 8 °, marcado com #1, e outro em torno de 17 °, marcado com #2.

Fazendo um paralelo com a estrutura MoS<sub>2</sub>-2H (JCPDS 37-1492), mostrada na Figura 19, analisando o plano (002), com  $\theta = 14^\circ$ , observa-se que este corresponde ao espaçamento entre as lamelas com uma distância interplanar de 6,4 Å, calculada pela equação de Bragg:

$$\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (6)$$

Onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda do raio X,  $d$  a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de detecção.

Realizando o cálculo para o pico #1 encontramos uma distância interplanar de 11 Å ou uma variação quando relacionado à largura da base do pico que varia entre 8,7 e 14 Å. Assim como para o pico #2 encontramos uma distância de 5,2 Å.

Estes espaçamentos sugerem a presença de moléculas do precursor de enxofre entre os planos de MoS<sub>2</sub>, causando o aumento do distanciamento entre as lamelas (menores ângulos) e em certos momentos a compressão entre elas (maiores ângulos), comportamento similar ao encontrado por Acerce *et al.* [107].

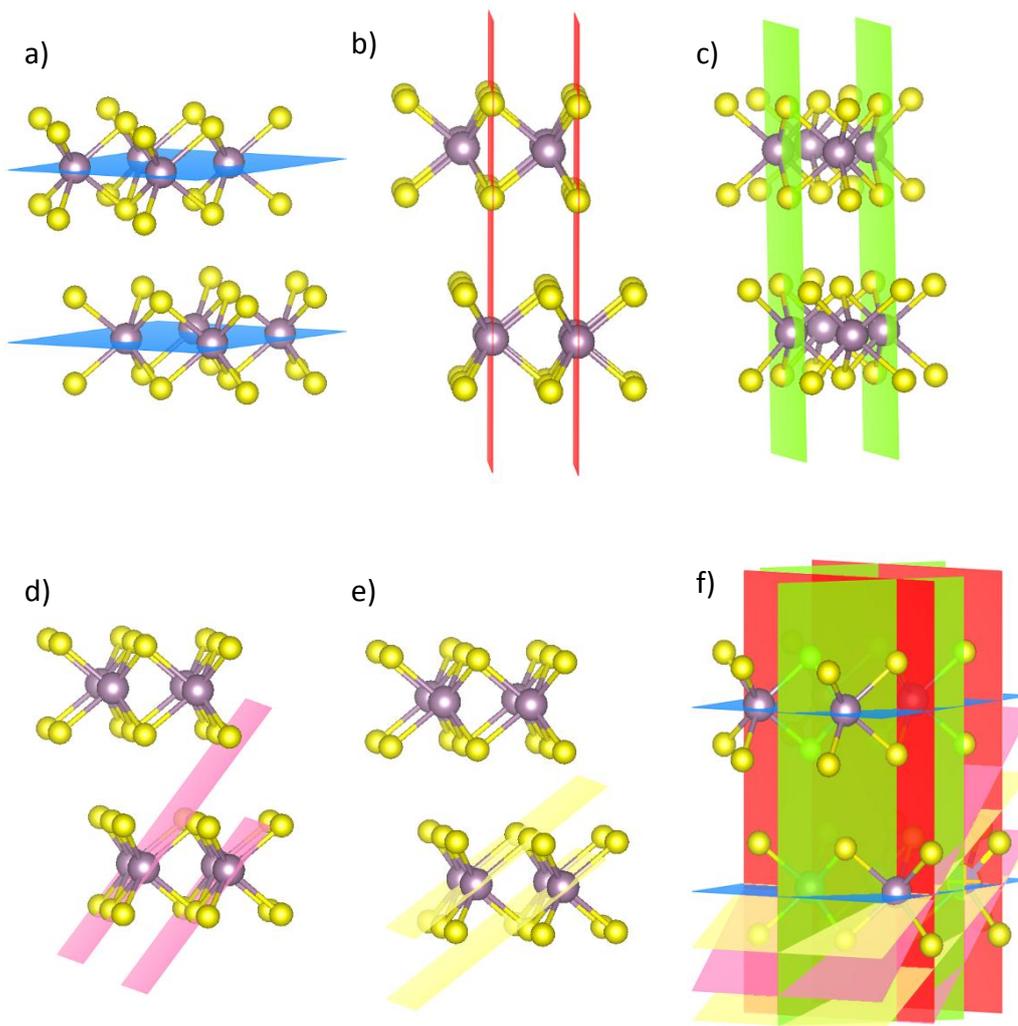


Figura 19 – Estruturas elaboradas no software VESTA dos planos de MoS<sub>2</sub>-2H. (a) planos (002), (b) plano (110), (c) plano (100), (d) plano (103), (e) plano (105) e (f) todos os planos conjugados.

A Figura 20 mostra a imagem de MET-AR de uma amostra de MoS<sub>2</sub> obtida utilizando cisteamina como precursor. Nesta imagem são destacas as pétalas que formam as nanoestruturas do tipo nanoflores (ver Figura 12d). A estrutura da pétala é formada por um sistema multicamadas que pode ser facilmente visualizado. Utilizando o programa Image J a distância entre os planos foi medida como sendo cerca 1 nm, ou 10 Å, que corrobora os dados obtidos por DRX (pico em cerca de 8°). Para realizar esta medida foi utilizado o comando *Plot Profile* que cria um gráfico de valores de cinza, que condizem com a chegada ou não de elétrons naquele pixel do CCD, por distância (já calibrada com a imagem). A distância entre os planos foi medida sob o traço amarelo

mostrado na Figura 20, desta forma é possível verificar a distância entre picos ou vales, que representam as bordas (picos) ou espaçamentos (vales) das nanoestruturas.

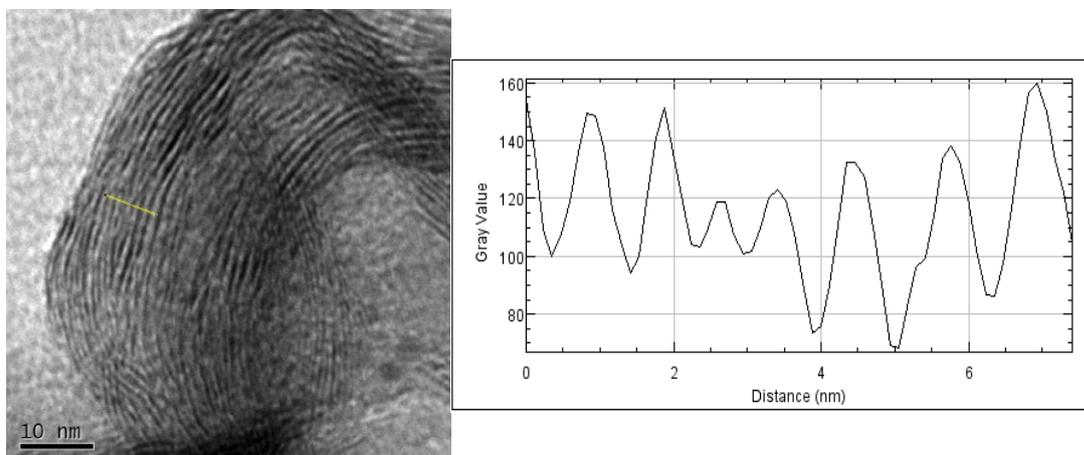


Figura 20 – Imagem de MET-AR do precipitado de MoS<sub>2</sub> sintetizada utilizando-se cisteamina 24 h e perfil de tons sobre o linha amarelo na imagem.

Para avaliar se a possível presença das moléculas dos precursores de enxofre estão controlando o distanciamento entre as camadas de MoS<sub>2</sub>, as amostras de L-cisteína e MPA foram calcinadas em argônio a temperaturas de 250, 550 e 750 °C para remover as substâncias orgânicas. Para realizar o tratamento térmico, inicialmente foi testado o aquecimento da amostra em atmosfera ambiente, entretanto a amostra tornou-se acinzentada e análises de DRX mostraram que a amostra havia oxidado formando MoO<sub>2</sub>. Para evitar a oxidação, o tratamento térmico foi então realizado em atmosfera de Argônio, com fluxo constante. A Figura 21 mostra os difratogramas das amostras com L-cisteína.

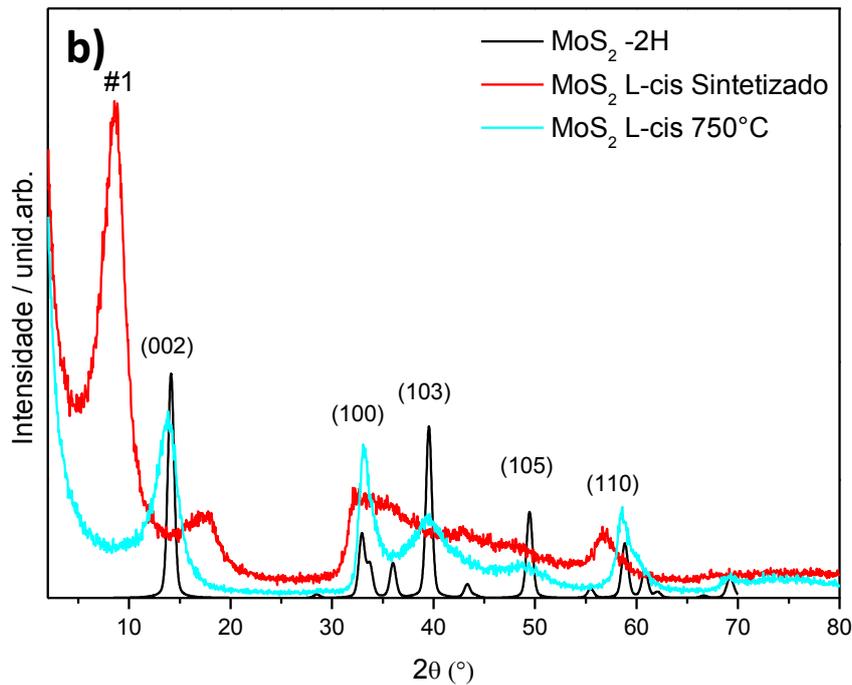
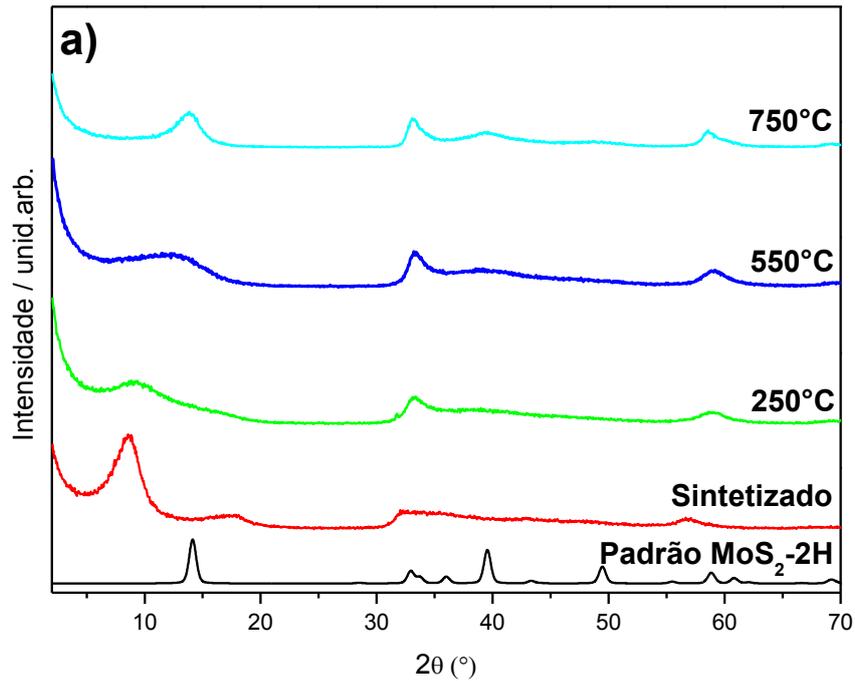


Figura 21 – (a) Difrátogramas das amostras MoS<sub>2</sub> obtidas com L-cisteína antes da calcinação e após tratamento térmico a 250 °C, 550 °C e 750 °C em atmosfera de argônio. (b) Difrátogramas das amostras MoS<sub>2</sub> com L-cisteína antes da calcinação e após tratamento térmico a 750 °C com os planos discriminados conforme indexação MoS<sub>2</sub>-2H.

O pico de difração característico do MoS<sub>2</sub>-2H, em cerca de 14°, começa a aparecer, acompanhando por uma supressão dos picos anômalos #1 e #2 (Figura 21).

Sugerimos que durante o tratamento térmico a L-cisteína sofre degradação térmica permitindo que os arranjos das lamelas tendam a se organizar de forma mais empacotada. Em temperaturas mais elevadas, o MoS<sub>2</sub> usa a energia térmica para se reorganizar na forma de um cristal de MoS<sub>2</sub>-2H. A Figura 22 mostra uma representação do plano (002) da amostra de MoS<sub>2</sub> considerando a presença de uma camada de moléculas de precursor de enxofre entre as lamelas de MoS<sub>2</sub>. Como pode ser observado, esta camada gera um distanciamento entre os planos, que é observado através das análises de DRX.

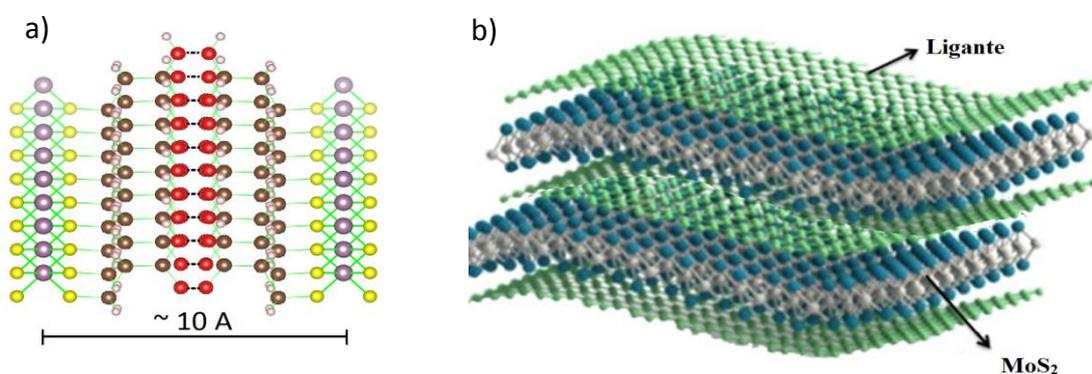


Figura 22 – (a) Representação do espaçamento entre as lamelas do plano (002) com a presença dos ligantes, imagem gerada no software VESTA. (b) Representação artística do espaçamento, adaptado de [108].

A Figura 23 mostra uma imagem de MET-AR de uma amostra de MoS<sub>2</sub> obtida com L-cisteína e após tratamento térmico a 750 °C. A figura foi tratada no ImageJ e as distâncias entre as lamelas foram encontradas como cerca de 0,66 nm, ou 6,6 Å, correspondentes ao plano (002) da estrutura 2H. Portanto há uma redução na distância interplanar (plano (002)) que era cerca de 1,0 nm na amostra antes do tratamento térmico, para cerca de 0,66 nm. Este resultado é coerente com a proposta de remoção dos precursores do espaço entre lamelas. Adicionalmente pode ser observada a formação de um sistema mais organizado.

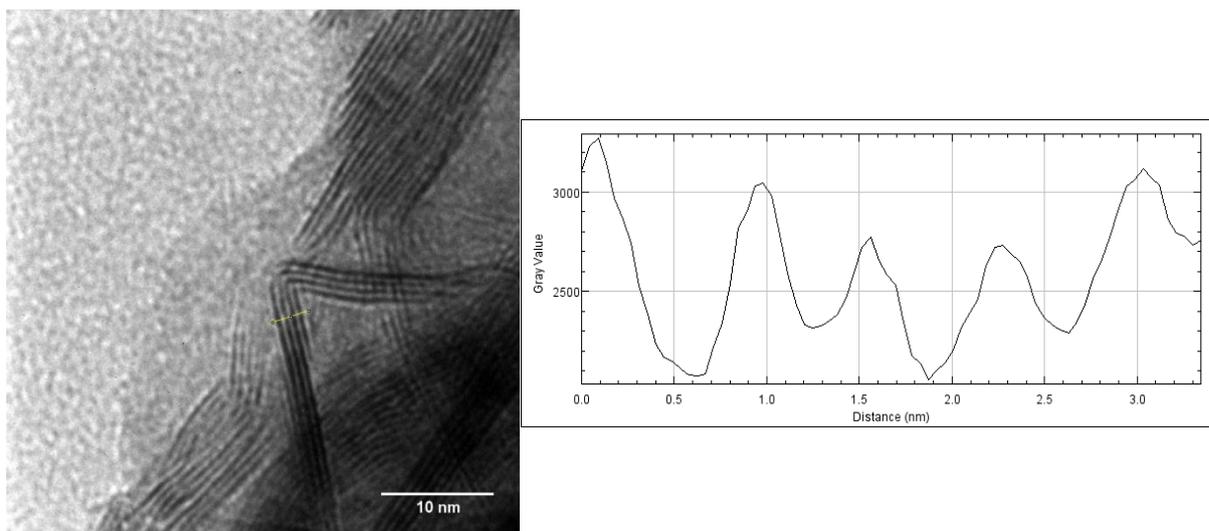


Figura 23 - MET-AR de MoS<sub>2</sub> com L-cisteína a 750 °C e escala de valores de cinza por distância (nm) do traço amarelo da imagem

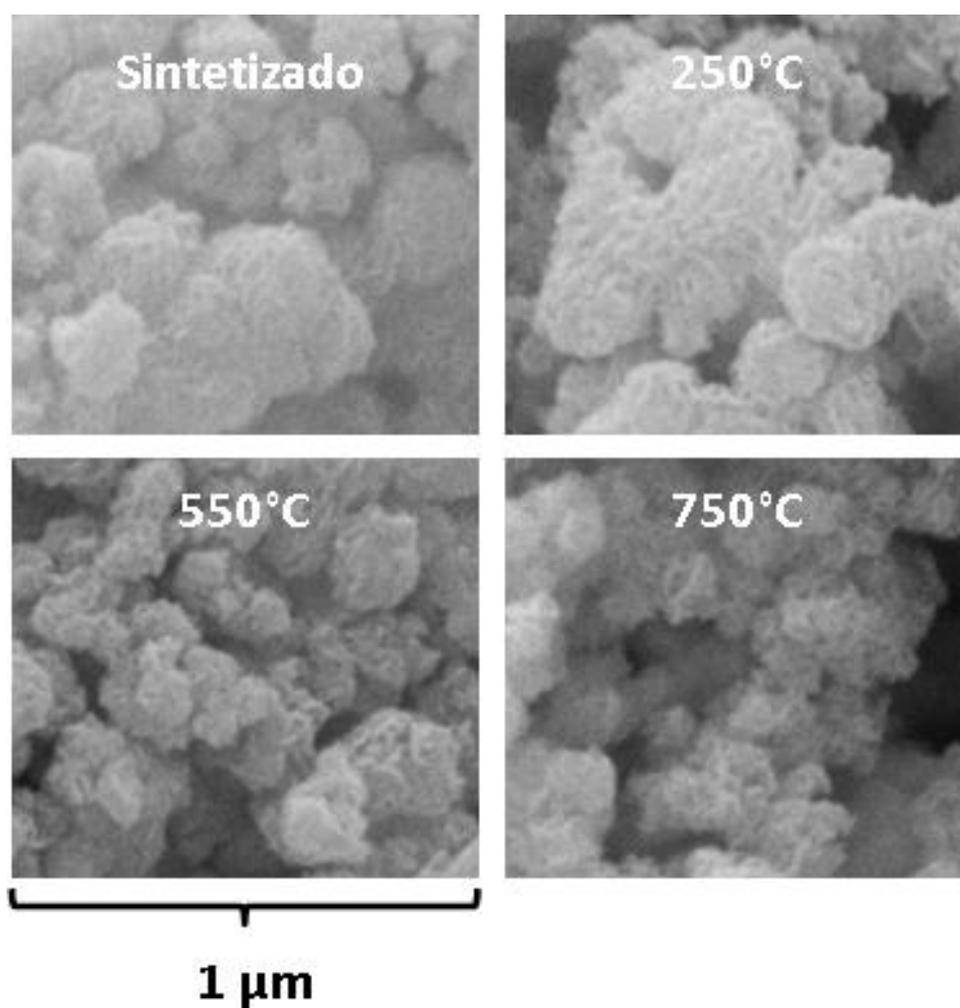


Figura 24 - Imagens de MEV das amostras de MoS<sub>2</sub> com L-cisteína antes e após calcinadas a 250 °C, 550 °C e 750 °C.

É possível observar que não houve colapso da morfologia após aquecimento (Figura 24). Portanto o aquecimento foi suficiente para remover moléculas orgânicas que podiam estar presentes no espaço entre lamelas, mas sem modificar a morfologia da amostra. Na Figura 25 são mostrados os difratogramas das amostras obtidas com MPA e tratadas termicamente a 250 °C, 550 °C e 750 °C. Após aquecimento a 250 °C é observado um deslocamento significativo do pico anômalo para a posição do pico característico do MoS<sub>2</sub>-2H, possivelmente devido à degradação do MPA. Este deslocamento só é observado para a amostra de MoS<sub>2</sub> obtido com L-cisteína, após aquecimento a cerca de 750 °C. Este resultado sugere que os produtos de degradação da L-cisteína provocam um maior impedimento a estrutura do MoS<sub>2</sub>-2H que os produtos de degradação do MPA.

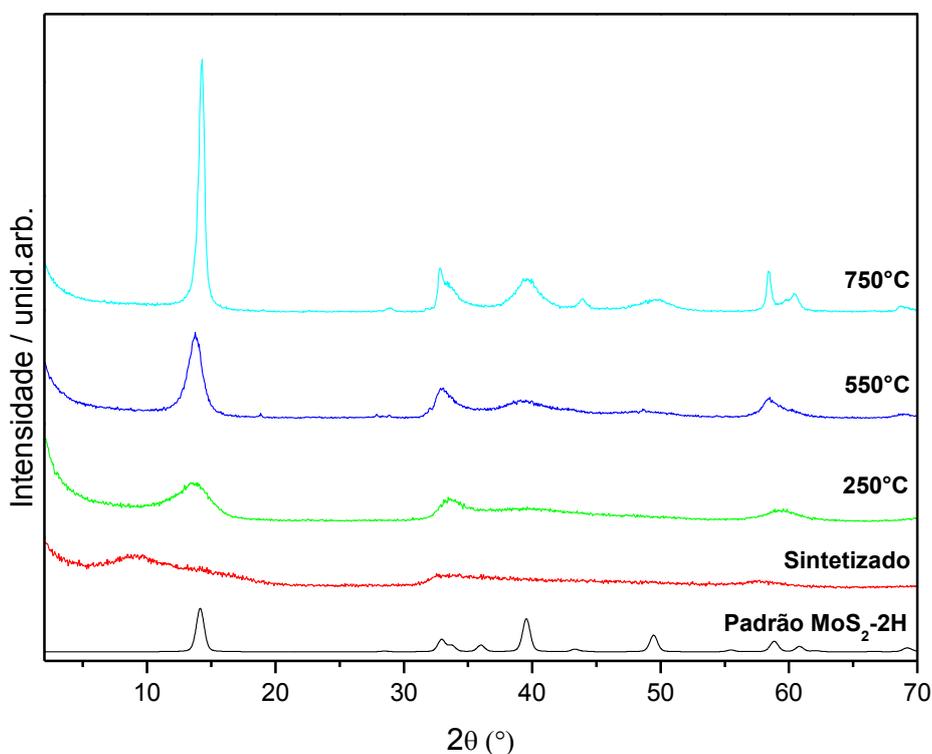


Figura 25. Difratogramas das amostras MoS<sub>2</sub> com MPA antes da calcinação e nas temperaturas de 250 °C, 550 °C e 750 °C.

Ao comparar o difratograma da amostra de MoS<sub>2</sub> obtida com L-cisteína e tratado termicamente a 750 °C com o difratograma da amostra de MoS<sub>2</sub> obtida com MPA e tratada a 750 °C, é observado que as amostras com MPA apresentam uma maior cristalinidade. Este comportamento é atribuído à morfologia que as amostras possuem, facilitando a reorganização da estrutura cristalina. Entretanto, diferentemente das

amostras com L-cisteína, as amostras com MPA têm sua morfologia alterada a 750°C, como observado na Figura 26.

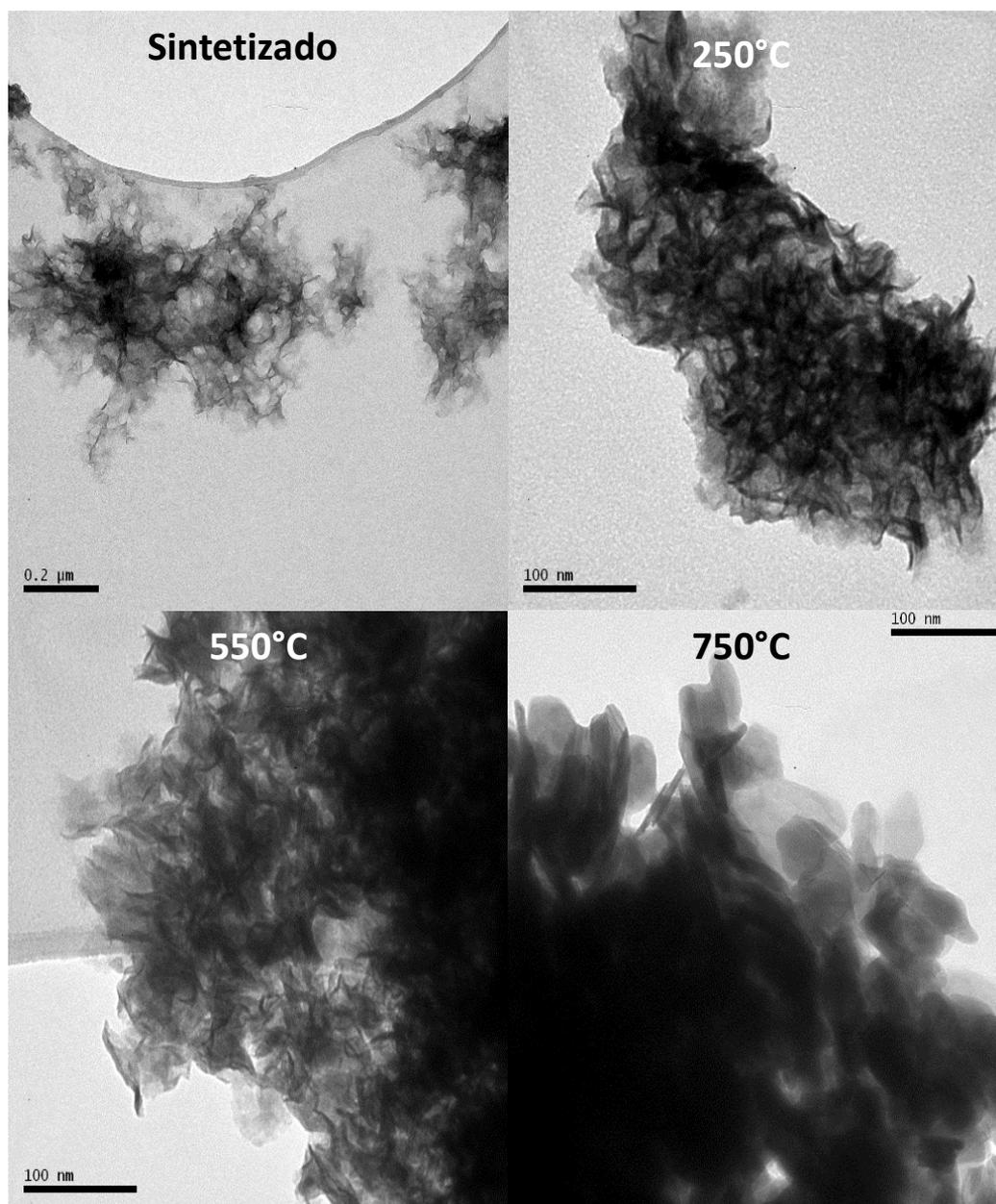


Figura 26 - Imagens de MET das amostras de MoS<sub>2</sub> com MPA antes e após calcinadas a 250 °C, 550 °C e 750 °C.

As amostras intermediárias não apresentaram alteração visível de morfologia. Nestas temperaturas, o aquecimento provoca rearranjo de materiais que se estendem e, assim, aumentam o volume da célula unitária. Em sólidos moleculares quando visto de uma escala microscópica, um aumento de temperatura significa adição de mais energia cinética aos átomos individuais que subsequentemente resulta em aumento geral da

energia do sistema. Em temperaturas suficientemente altas estes movimentos moleculares permitem que o material assumira uma estrutura física diferente (fase), que possui energia mais baixa que a estrutura anterior. Este fenômeno é denominado como uma transição de fase, contudo não há transição de fase no MoS<sub>2</sub> nesta temperatura, desta forma supomos que a mudança morfológica é devido ao rearranjo espacial das lamelas.

Com base nos resultados obtidos, propomos um mecanismo de crescimento para as diferentes morfologias, que se inicia com o crescimento em 2D e estende-se ao empacotamento de lamelas de MoS<sub>2</sub>. As lamelas crescem próximas umas das outras até o ponto em que as estruturas começam a apresentar tensões. Os diferentes precursores interagem de forma específica com as lamelas, fazendo com que as mesmas permaneçam unidas ou ligeiramente aglomeradas. O MPA apresenta somente o grupo carboxílico; então quando essas lamelas crescem e tensionam, as interações entre o MPA e o MoS<sub>2</sub> não são fortes o suficiente para manter a estrutura unida e ocorre a separação das lamelas, e isso ocorre em uma reação em cadeia, formando a estrutura de aglomerado aberto. Por sua vez a L-cisteína apresenta também um grupo amina, que confere uma força intermolecular extra, logo quando ocorre o tensionamento dessas lamelas elas não separam e tensionam juntas; algo muito similar ao que teríamos ao amassar uma folha de papel, conferindo assim a morfologia observada. Na Figura 27 apresentamos um diagrama com a proposta de mecanismo.

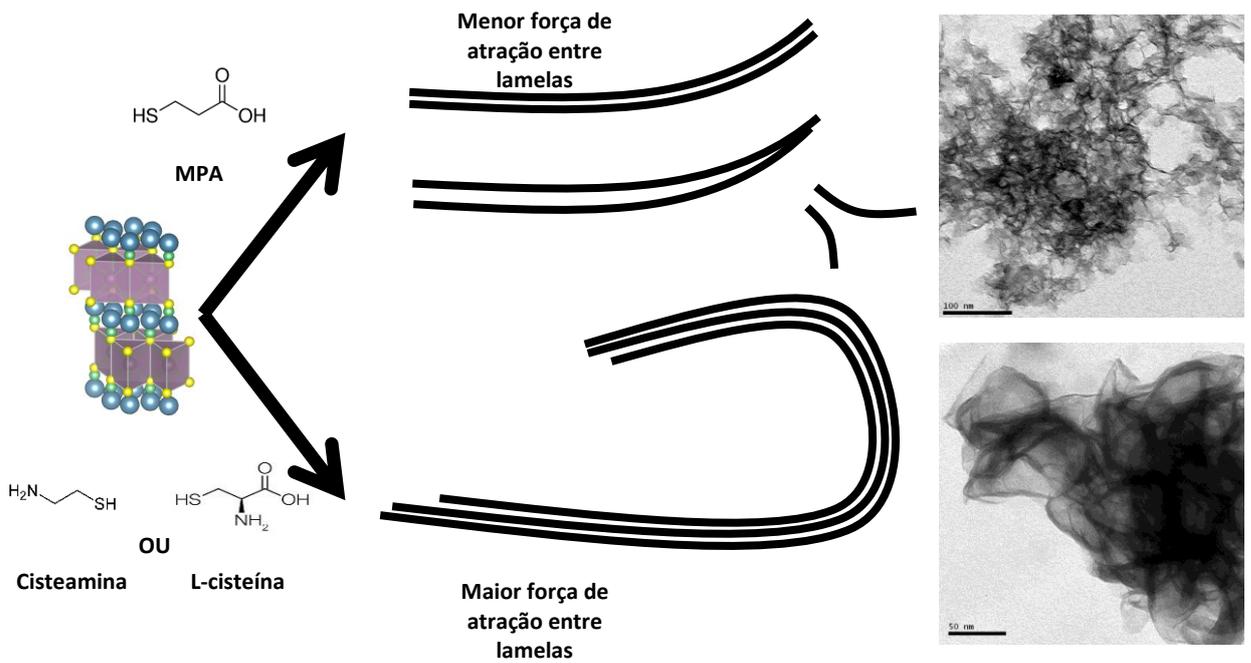


Figura 27 - Proposta de mecanismo para explicar a formação das diferentes morfologias obtidas ao utilizar os precursores cisteamina, L-cisteína ou MPA.

#### 5.4 Caracterização morfologia das nanoestruturas de MoS<sub>2</sub>/Au

As imagens de MET mostram a formação das nanopartículas de ouro (Figura 28) no precipitado obtido pela adição do precursor de ouro sobre a amostra de MoS<sub>2</sub>/L-Cis obtida após 24 horas de síntese. Adicionalmente, pode ser observado que as nanopartículas de ouro estão preferencialmente localizadas nas bordas das pétalas, onde o enxofre está localizado, portanto este resultado sugere que o enxofre seja o agente redutor do ouro [71,72].

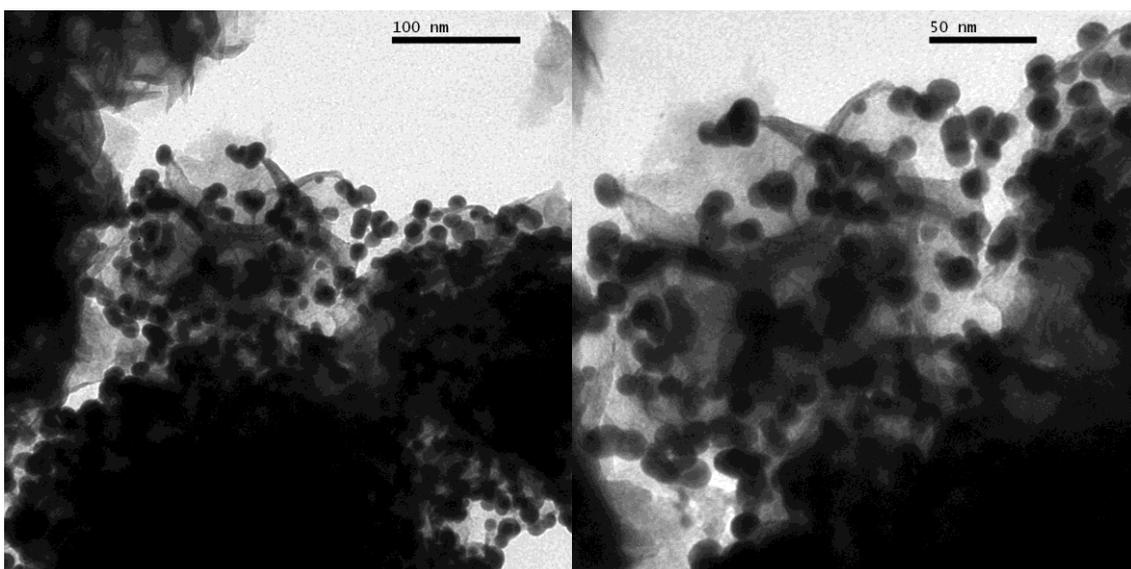


Figura 28 - Imagens de MET obtidas do precipitado de MoS<sub>2</sub>/L-Cis@Au sintetizado por 24 horas.

A Figura 29 mostra as imagens de MET-AR do precipitado obtido pela adição do precursor de ouro sobre a amostra de MoS<sub>2</sub>/cisteamina obtida após 24 horas de síntese. As imagens corroboram com as imagens anteriores, mostrando que as nanopartículas de ouro estão preferencialmente localizadas nas bordas das pétalas. Não foi possível observar os planos cristalinos do ouro, contudo análises de EDS mostram claramente a presença do elemento no material.

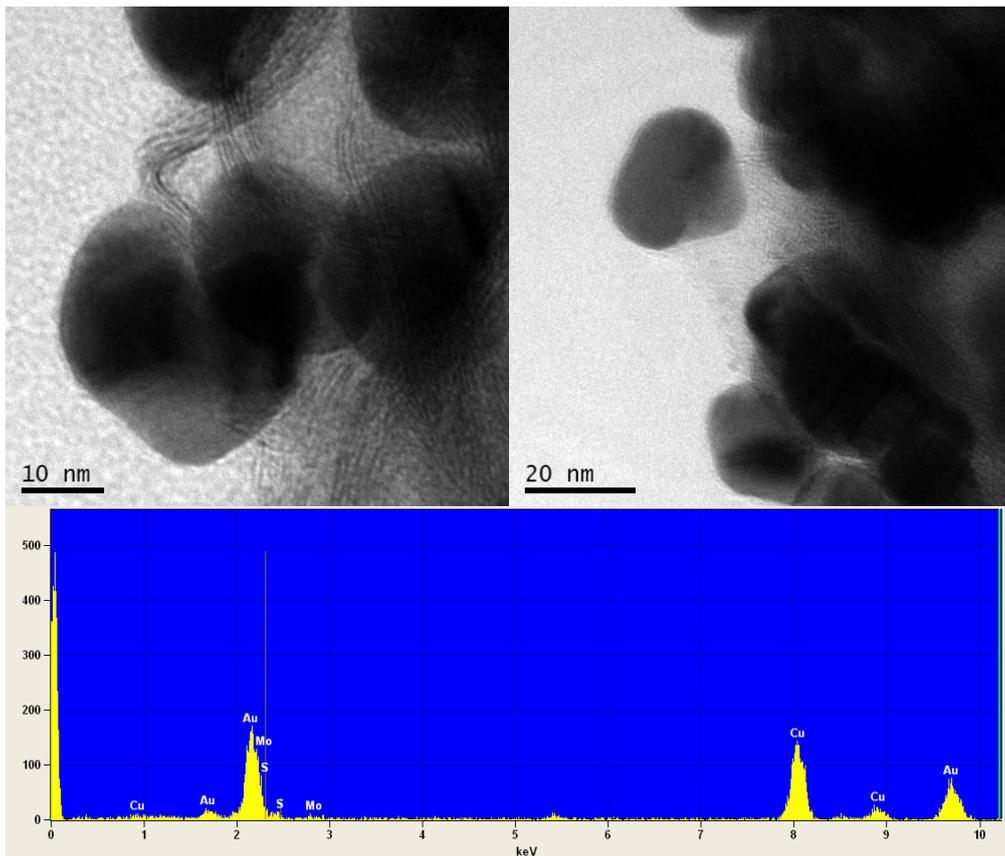


Figura 29 - Imagens de MET-AR obtidas do precipitado de  $\text{MoS}_2/\text{L-Cis@Au}$  sintetizado por 24 horas. (Abaixo) espectro de EDS.

A Figura 30 mostra imagens de MET do precipitado obtido pela adição do precursor de ouro sobre a amostra de  $\text{MoS}_2/\text{MPA}$  obtida após 24 horas de síntese. É possível observar a formação de nanopartículas de ouro, entretanto com nanopartículas com tamanho entre 6 nm e 8 nm, sendo também observadas nanopartículas de até 50 nm. Devido a morfologia da amostra de  $\text{MoS}_2/\text{MPA}$  não é possível observar claramente se as nanopartículas estão preferencialmente ligadas as bordas dos planos.

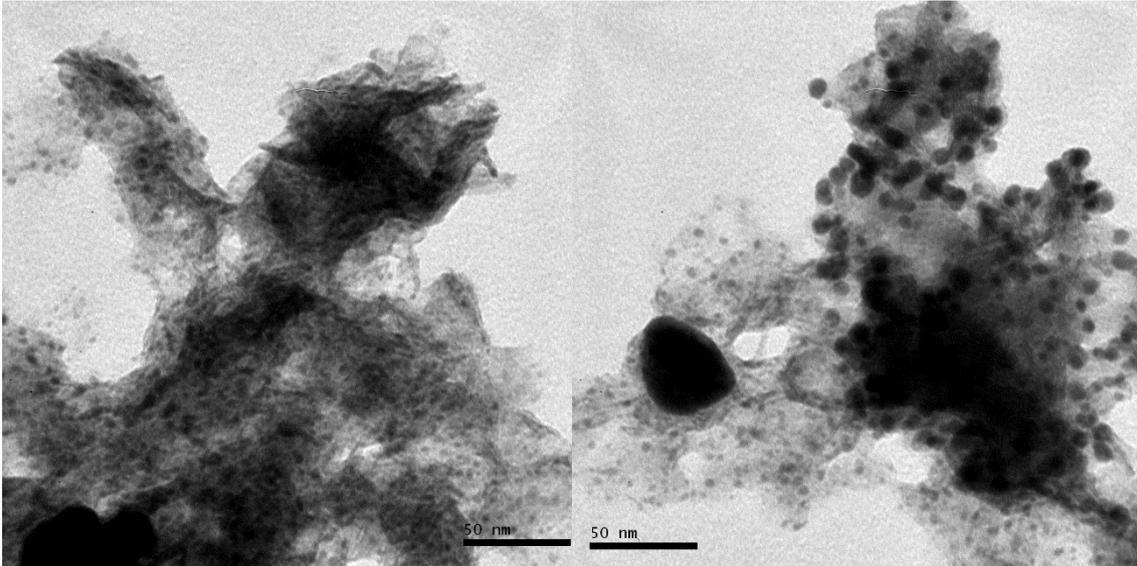


Figura 30 - Imagens de MET obtidas do precipitado de  $\text{MoS}_2/\text{MPA}@\text{Au}$  sintetizado por 24 horas.

### 5.5 Caracterização por BET

Foram realizadas medidas de área superficial das amostras de MPA e L-cisteína, obtidas após síntese (sem tratamento térmico), assim como as amostras após o tratamento térmico a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Na Figura 31 é observada uma grande diferença entre as amostras de MPA e L-cisteína na adsorção do nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), assim como um ganho da adsorção em ambas as amostras após o tratamento térmico a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ .

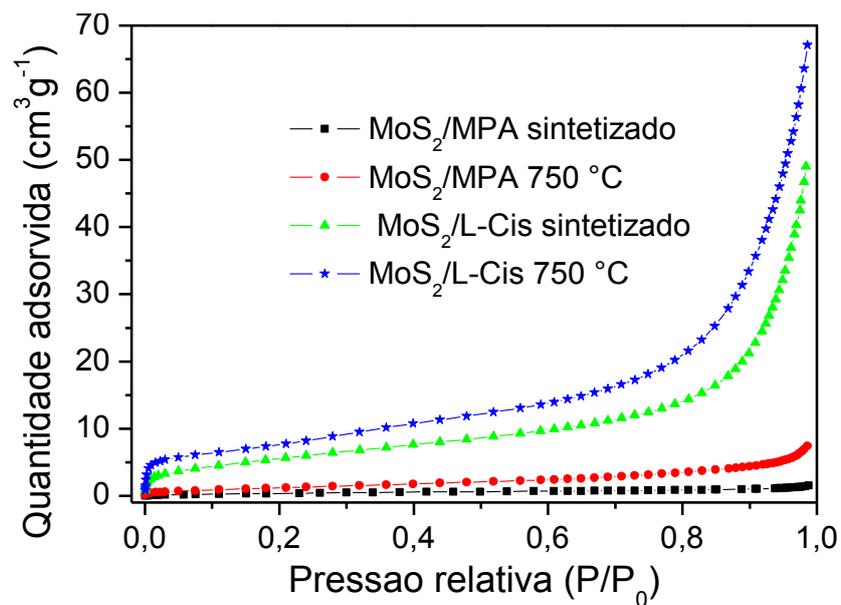


Figura 31 - Adsorção de  $\text{N}_2$  das amostras de  $\text{MoS}_2$  obtidas com L-Cisteína e MPA e destas amostras tratadas termicamente a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ .

Utilizando-se dos dados apresentados acima e o método BET foi possível construir a Tabela 6 que apresenta as áreas superficiais de cada amostra. Embora a amostra de MoS<sub>2</sub>/MPA (sem tratamento térmico) apresente uma pequena área, após tratamento a 750 C, é observado um incremento de área de aproximadamente 295%, contra somente 38% de aumento da amostra de MoS<sub>2</sub>/L-Cis. Considerando a presença de precursores de enxofre entre as lamelas de MoS<sub>2</sub> (representação gráfica na Figura 22), estes mesmos precursores estariam limitando a adsorção do nitrogênio nas amostras, fazendo com que a área superficial seja menor quando comparado com as amostras após tratamento térmico que tiveram os precursores degradados e retirados das amostras.

Tabela 6 - Resultados da medição de área superficial das amostras de MoS<sub>2</sub> via BET

<b>Amostra</b>	<b>Sigla</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>
MoS <sub>2</sub> /MPA sintetizado	MPA	1,7 ± 0,3
MoS <sub>2</sub> /MPA 750 °C	M750	5,0 ± 0,5
MoS <sub>2</sub> /L-Cis sintetizado	L-Cis	21 ± 1
MoS <sub>2</sub> /L-Cis 750 °C	L750	29 ± 1

As estruturas da amostra de MoS<sub>2</sub>/L-Cis após tratamento térmico, mantiveram a mesma morfologia de quando sintetizadas (Figura 32 a e b), permitindo que quase a mesma quantidade de nitrogênio fosse adsorvida. Contudo, após tratamento térmico a amostra de MoS<sub>2</sub>/MPA apresentou mudança de morfologia (Figura 32 c e d), que resultou em um aumento significativo da área de adsorção.

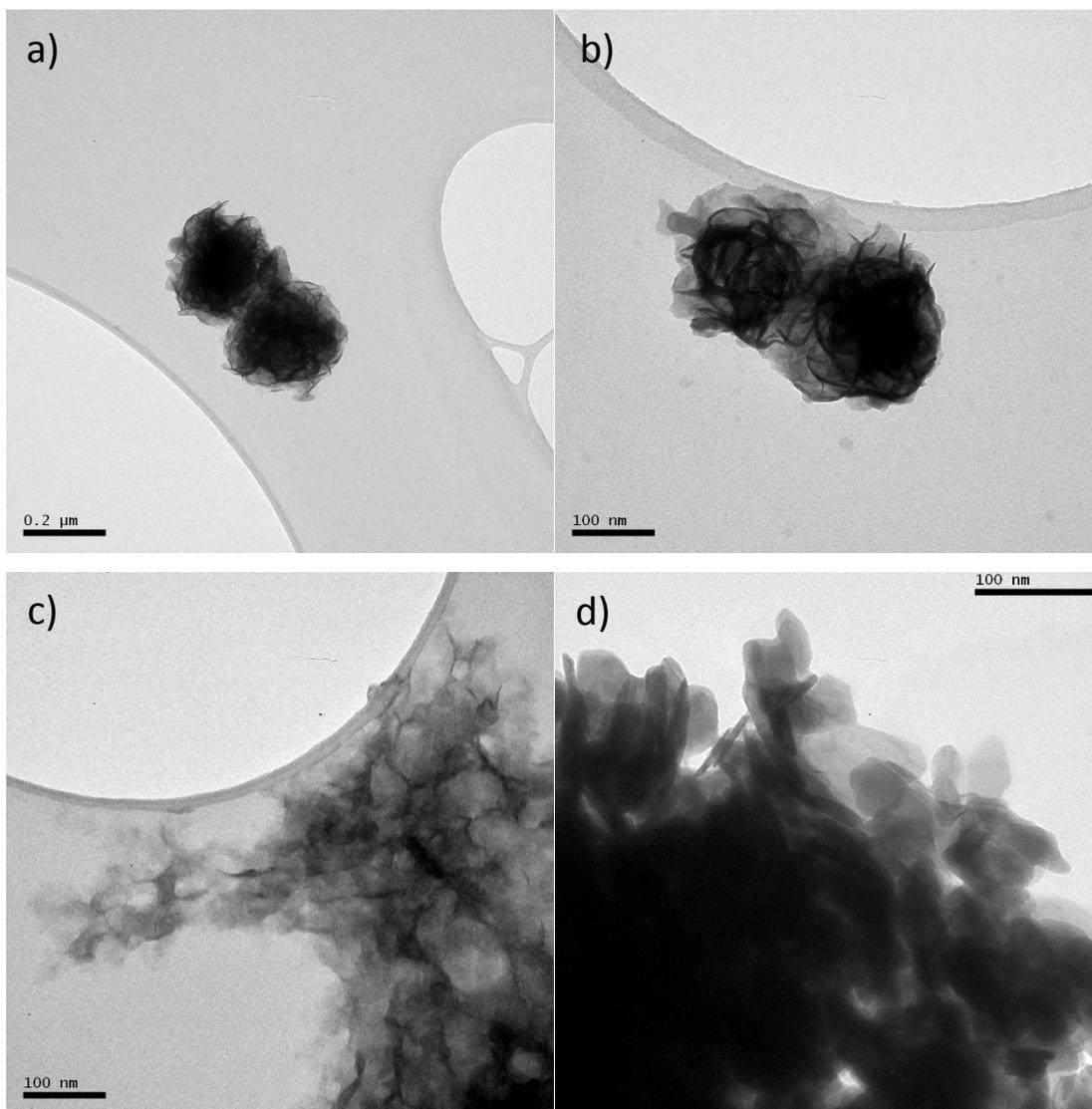


Figura 32 - Imagens MET (a) MoS<sub>2</sub>/L-Cis Sintetizada, (b) MoS<sub>2</sub>/L-Cis 750 °C, (c) MoS<sub>2</sub>/MPA Sintetizada e (d) MoS<sub>2</sub>/MPA 750 °C.

Através de análises pelo método DFT, é observado que as amostras que apresentaram maior área específica (MoS<sub>2</sub>/L-Cis como sintetizadas e após tratamento termico a 750 °C), apresentam um perfil de material não porosos ou macroporosos, mas sim uma apreciável fração de microporos (Figura 33).

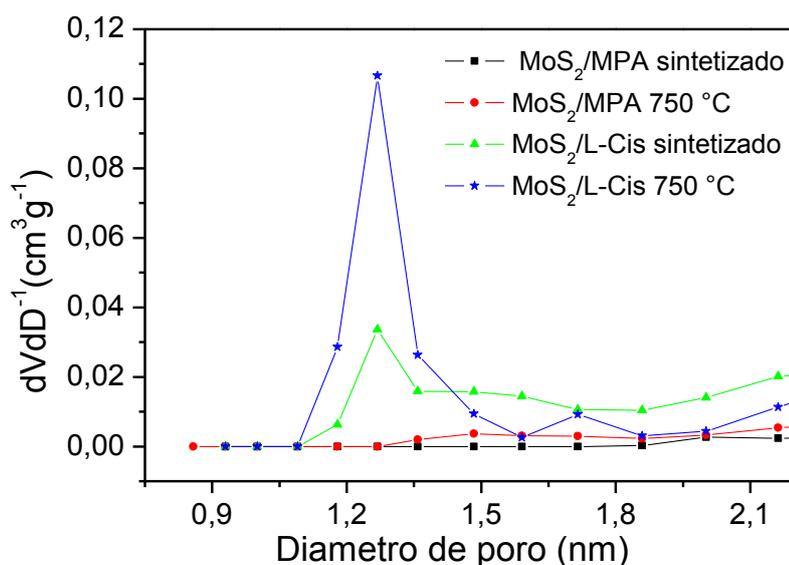


Figura 33 - Diâmetro de microporos das amostras de MoS<sub>2</sub>.

Assim como os precursores podem estar impedindo o acesso do nitrogênio às lamelas, estes poderiam estar impedindo o acesso a poros que ali já existiam. Retirando os precursores pode ser observado um aumento no número de poros com aproximadamente 1,2 nm (MoS<sub>2</sub>/L-Cis) e o aparecimento de poros na amostra de MoS<sub>2</sub>/MPA, mesmo que sutil, após o tratamento térmico.

### 5.6 Produção de Hidrogênio

Resultados mostram que ambos contornos de grãos e vacâncias de enxofre devem ser explorados para melhorar a atividade catalítica de amostras de MoS<sub>2</sub>. Embora sítios catalíticos nas bordas do MoS<sub>2</sub> são mais eficientes para processos de produção de hidrogênio que as vacâncias de enxofre, obter materiais com alta densidade de sítios de borda é um grande desafio, contudo é possível se desenvolver materiais com alta densidade de vacâncias de enxofre [109]. Com a finalidade de compreender melhor o mecanismo do processo fotocatalítico que descreve a formação hidrogênio a partir de uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, um mecanismo proposto na literatura [110,111] é mostrado a seguir. Neste mecanismo os elétrons e buracos formados no semicondutor participam do processo de oxidação e redução (redox) na interface entre semicondutor e solução. No processo de fotólise, a superfície do MoS<sub>2</sub> é bombardeada pela luz, assim promovendo elétrons para a banda de condução deixando um buraco na banda de valência. Neste momento, elétrons reagem com a água para produzir o íon hidroxila e

hidrogênio. A solução  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  atua como o eliminador de buracos, que provavelmente apresenta três rotas diferentes para eliminar estes buracos (passos 3, 4 e 6).

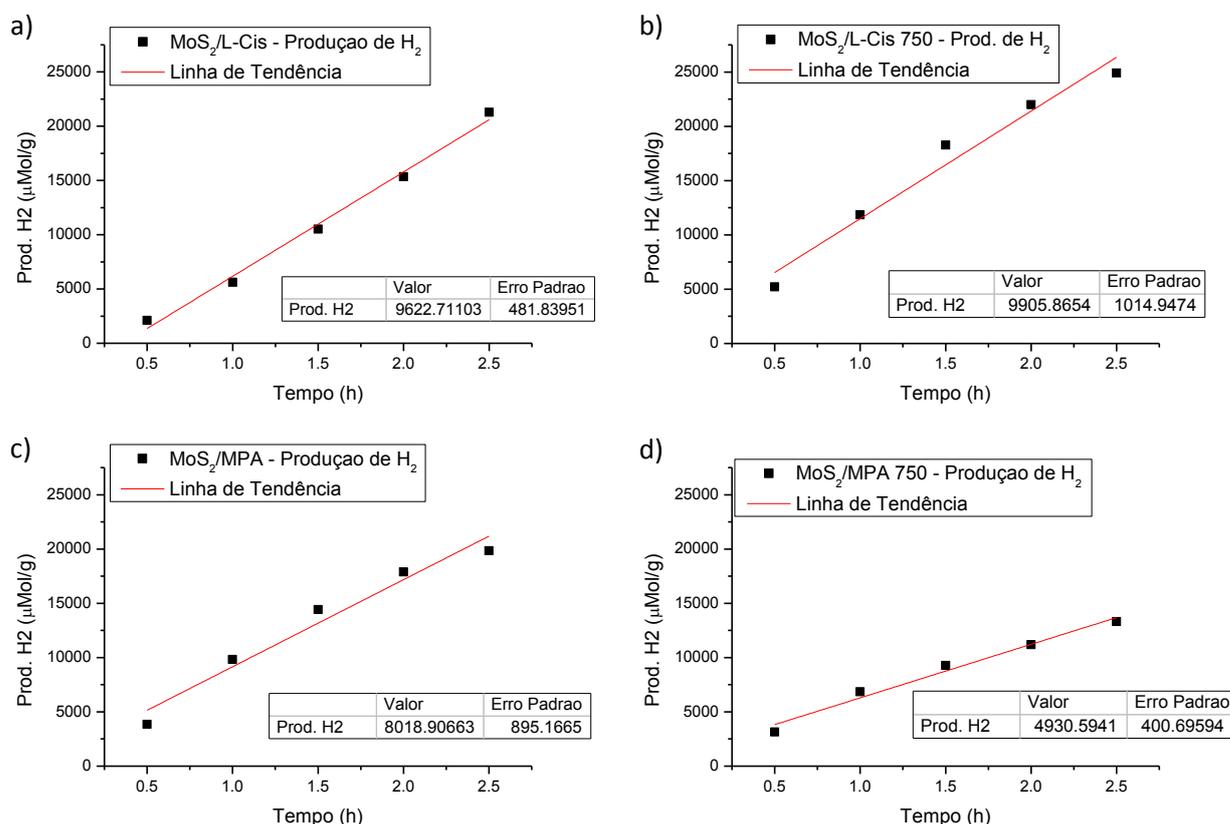
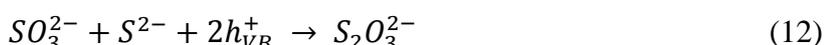
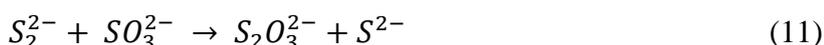
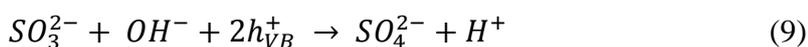
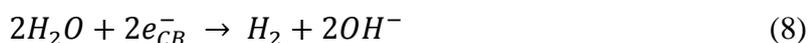
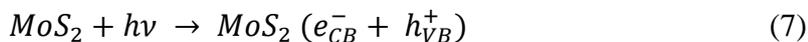


Figura 34 - Produção de Hidrogênio das amostras de (a) MoS<sub>2</sub>/L-Cis Sintetizada, (b) MoS<sub>2</sub>/L-Cis 750 °C, (c) MoS<sub>2</sub>/MPA Sintetizada e (d) MoS<sub>2</sub>/MPA 750 °C.

Foram realizadas medidas de produção de hidrogênio por fotólise utilizando amostras de MoS<sub>2</sub>/MPA e MoS<sub>2</sub>/L-cisteína, que passaram somente pelo processo de secagem (sintetizadas) e das amostras submetidas a tratamento térmico a 750 °C. A

amostra de MoS<sub>2</sub>/L-Cis (Figura 34) antes do tratamento térmico resultou em produção de 9,6 mmol de hidrogênio por grama de amostra por hora, valor sete vezes maior (7x) do que apresentado na literatura para a mesma configuração de irradiação [112]. A amostra de MoS<sub>2</sub>/L-Cis obtida após tratamento térmico a 750 °C, resultou em produção de hidrogênio de 9,9 mmol/gh. Este pequeno aumento pode ser resultado da remoção dos precursores de enxofre permitindo que a solução pudesse alcançar a superfície do MoS<sub>2</sub> com maior facilidade, entretanto o aumento é pouco significativo em comparação com o aumento de aproximadamente 38% de sua área superficial. Em contrapartida, as amostras de MoS<sub>2</sub>/MPA resultaram em produção de 8mmol/gh, o que representa uma redução de 20% em comparação a amostra MoS<sub>2</sub>/L-Cis. Adicionalmente há uma produção de hidrogênio de 4,9mmol/gh após o tratamento térmico, o que representa um decréscimo na casa de aproximadamente 38%, nos levando a questionar se o simples aumento da área superficial seria o suficiente para melhorar a produção de hidrogênio.

Hong Li e equipe [113] desenvolveram um estudo que mostra como as vacâncias de enxofre, assim como a tensão sobre a rede cristalina do MoS<sub>2</sub> são importantes para a produção de hidrogênio, pois estes permitem que a energia livre de Gibbs esteja próxima do ótimo para a produção de hidrogênio, que pelo estudo é de  $\Delta G_H=0$  eV. Na Figura 35 vemos um esquema da importância das vacâncias e da tensão permitindo que o hidrogênio tenha acesso ao molibdênio, região com possibilidades de alcançar uma  $\Delta G_H=0.08$  eV dependendo da quantidade de vacâncias e da tensão aplicada sobre a lamela.

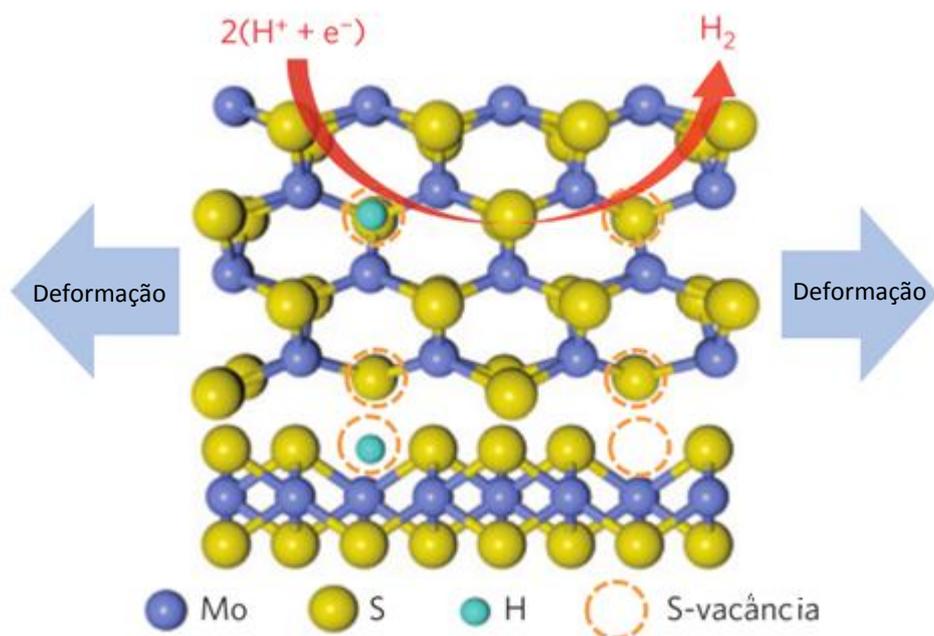


Figura 35 - Esquema de uma lamela de MoS<sub>2</sub> sob tensão e com vacâncias de enxofre [113]

Tendo este estudo em mente, podemos assumir que ao realizar o tratamento térmico nas amostras de MoS<sub>2</sub>/L-Cis embora tenha sido obtido uma maior área superficial, a diminuição das tensões entre os planos e a rede cristalina, reduziu a produção de hidrogênio. Este efeito é mais visível nas amostras de MoS<sub>2</sub>/MPA, com significativa diminuição das tensões nas lamelas de MoS<sub>2</sub>, como é visto nas imagens de MET na Figura 32 c e d, pela planificação da amostra MoS<sub>2</sub>/MPA 750 °C. Este efeito de diminuição da tensão pode também ser observado na Figura 36. Ao comparar os padrões de difração dos materiais após o tratamento térmico a 750 °C, pode ser observado a maior intensidade do pico principal do plano (002) assim como os demais picos na amostra MoS<sub>2</sub>/MPA 750 °C em comparação MoS<sub>2</sub>/L-Cis 750 °C, o que indica que a amostra teve um maior rearranjo de suas estruturas durante o tratamento.

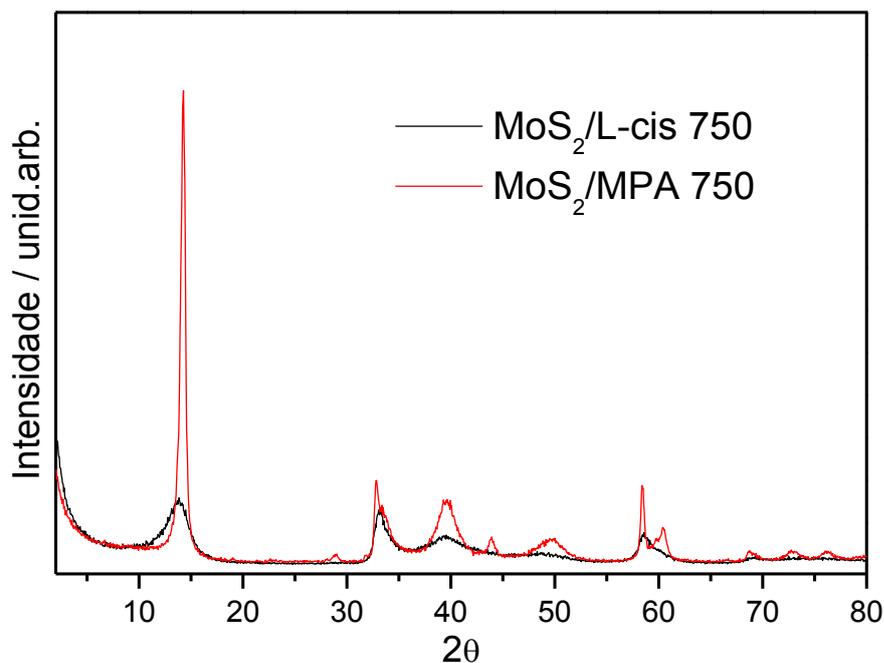


Figura 36 - Padrão de difração das amostras MoS<sub>2</sub>/L-Cis 750 °C e MoS<sub>2</sub>/MPA 750 °C.

### 5.7 Produção de Hidrogênio com amostras com ouro.

Figura 37 mostra os valores de produção de hidrogênio utilizando as amostras MoS<sub>2</sub>/L-Cis@Au e MoS<sub>2</sub>/MPA@Au. Na amostra MoS<sub>2</sub>/L-Cis@Au é observado uma produção de 6,5mmol/gh, o que representa uma queda de produção de aproximadamente 32% em comparação a amostra MoS<sub>2</sub>/L-Cis sintetizada. Foi retirado o último ponto para a verificação da taxa de produção pois este apresentou uma anomalia em relação aos outros pontos, mas foi mantido no gráfico porque iremos discuti-lo a seguir. A amostra MoS<sub>2</sub>/MPA@Au apresentou também uma produção anômala; na primeira hora e meia (1,5 h) a produção de hidrogênio foi de 2,3mmol/gh, entretanto na próxima hora (1 h) foi observada uma queda tanto na taxa de produção de hidrogênio para 1,9 mmol/gh, assim como no valor de hidrogênio produzido pela amostra de 3 mmol/g para 1,5 mmol/g.

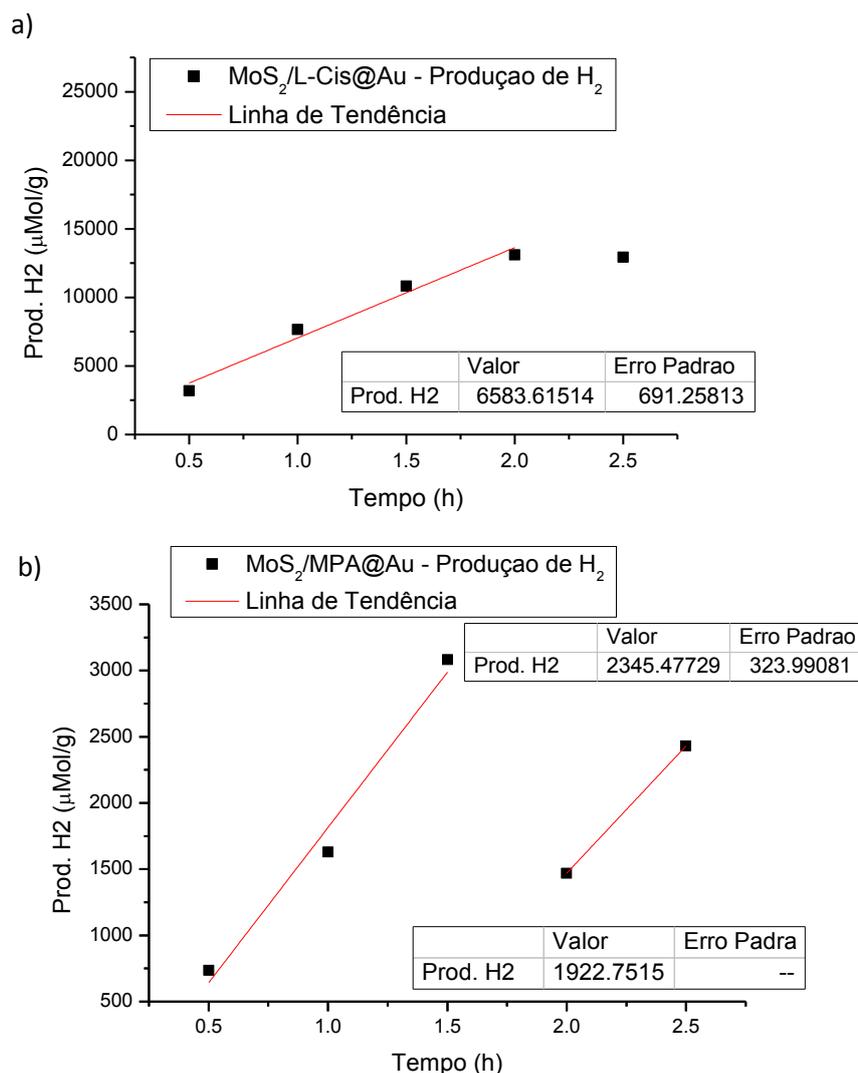


Figura 37 - Produção de hidrogênio das amostras de (a)  $\text{MoS}_2/\text{L-Cis@Au}$  e (b)  $\text{MoS}_2/\text{MPA@Au}$ .

Os valores de produção de hidrogênio apresentados na Figura 37, foram subtraídos da produção de hidrogênio gerada pela solução de 0,35M  $\text{Na}_2\text{S}$  e 0,25M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  sob iluminação. A diminuição na produção de hidrogênio devido à presença das nanopartículas de ouro, sugere que embora as nanopartículas metálicas possam melhorar a eficiência de absorção de luz da camada de  $\text{MoS}_2$ , este ganho não é suficiente para compensar a desativação dos sítios de borda. É importante ressaltar que trabalhos na literatura mostram que estes sítios são os principais responsáveis pela produção de hidrogênio.

## 6. Conclusões

Através de diferentes precursores de enxofre foi possível sintetizar nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> com morfologias, área superficial e atividade catalítica distintas. Devido a presença dos grupos amina nos precursores Cisteamina e L-cisteína, foram obtidas estruturas lamelares em camadas que resultaram na formação de morfologias do tipo flores, que não foram observadas ao utilizar MPA. Embora os precursores Cisteamina e L-cisteína tenham resultado em morfologias similares, a cinética de reação utilizando L-cisteína é muito mais rápida que a reação com cisteamina. A área superficial não é um fator determinante na produção de hidrogênio. Embora as amostras obtidas com MPA apresentem área superficial cerca de cinco vezes (5x) menor que a área da estrutura obtida com L-cisteína, a produção de hidrogênio foi somente 20% menor. Este resultado sugere que a síntese utilizando MPA resulta em uma estrutura que pode conter um maior número de sítios ativos de borda ou uma maior densidade de vacâncias de enxofre. Adicionalmente, a presença das nanopartículas de ouro não resultou em melhora da produção de hidrogênio, mas sim uma piora, possivelmente decorrente da ocupação das vacâncias de enxofre e sítios de borda nas estruturas de MoS<sub>2</sub>.

## 7. Referências bibliográficas

---

- [1] Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* v.32, n.3, 510-519 (1961).
- [2] Dincer, I. Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1954–1971 (2012).
- [3] Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog Energy Combust Sci.* 2010;36(3):307-326.
- [4] Xu J, Cao X. Characterization and mechanism of MoS<sub>2</sub>/CdS composite photocatalyst used for hydrogen production from water splitting under visible light. *Chem Eng J.* 2015;260:642-648.
- [5] Energy S, Sources NE, Academ B, V- M. System for hydrogen production by water photoelectrolysis with p-Si and p-InP photocathodes. 1988;3:3-6
- [6] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature.* 2012;488(7411):294-303.
- [7] Turner JA, Turner JA. A Realizable Renewable Energy Future. 2012;687(1999).
- [8] Guoqing Li, Du Zhang, Qiao Qiao, Yifei Yu, David Peterson, Abdullah Zafar, Raj Kumar, Stefano Curtarolo, Frank Hunte, Steve Shannon, Yimei Zhu, Weitao Yang, and Linyou Cao. All The Catalytic Active Sites of MoS<sub>2</sub> for Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 16632–16638
- [9] Kasinath Ojha, Soumen Saha, Shivali Banerjee, and Ashok K. Ganguli, Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution from MoS<sub>2</sub>-Functionalized Mo<sub>2</sub>N Nanostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 19455–19461
- [10] Laursen, A. B., Kegnæs, S., Dahl, S., & Chorkendorff, I. (2012). Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro - and photoelectrocatalytic hydrogen evolution. *Energy & Environmental Science*, 5(2), 5577.
- [11] Merki, D., & Hu, X. (2011). Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts. *Energy & Environmental Science*, 4(10), 3878.
- [12] Yu, Y., Hu, S., Su, L., Huang, L., Liu, Y., Jin, Z., ... Cao, L. (2015). Equally efficient interlayer exciton relaxation and improved absorption in epitaxial and nonepitaxial MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>Heterostructures. *Nano Letters*, 15(1), 486–491.
- [13] Callister, W., & Rethwisch, D. (2007). Materials science and engineering: an introduction. *Materials Science and Engineering (Vol. 94)*, page 679.
- [14] Li, J., & Wu, N. (2015). Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. *Catal. Sci. Technol.*, 5(3), 1360–1384.
- [15] Toyoda, T., Sato, J., Shen, Q., Toyoda, T., Sato, J., & Shen, Q. (2014). Effect of sensitization by quantum-sized CdS on photoacoustic and photoelectrochemical current spectra of porous TiO<sub>2</sub> electrodes Effect of sensitization by quantum-sized CdS on photoacoustic and photoelectrochemical current spectra of porous TiO<sub>2</sub> electrodes, 297(2003), 10–13.
- [16] Jun, H. K., Careem, M. A., & Arof, A. K. (2013). Quantum dot-sensitized solar cells-perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide

- 
- quantum dots as sensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 148–167.
- [17] Geim, A. K., & Grigorieva, I. V. (2013). Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499(7459), 419–25.
- [18] Zhu, Y. Q., Sekine, T., Van Li, H., Fay, M. W., Zhao, Y. M., Poa, C. H. P., Tenne, R. (2005). Shock-absorbing and failure mechanisms of WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> nanoparticles with fullerene-like structures under shock wave pressure. *Journal of the American Chemical Society*, 127(46), 16263–16272.
- [19] Srivastava, S. K., & Avasthi, B. N. (1985). Synthesis and characterization of indium intercalation compounds of tungsten disulphide: In<sub>x</sub>WS<sub>2</sub> (0 < x < 1). *Synthetic Metals*, 10(3), 213–221.
- [20] Wilson, J. A., & Yoffe, A. D. (1969). The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73), 193–335.
- [21] Schoonheydt, R. A., Pinnavaia, T. O. M., Lagaly, G., Gangas, N., Kiel, È., & Chemie, È. A. (1999). Pillared clays and pillared layered solids. *Pure Applied Chemistry*, 71(12), 2367–2371.
- [22] G. Alberti, U. Constantino, *Layered solids in their intercalation chemistry*. Pergamon, New York, 1996.
- [23] Gaur, A. P. S., Sahoo, S., Ahmadi, M., Dash, S. P., Guinel, M. J., & Katiyar, R. S. Surface Energy Engineering for Tunable Wettability through Controlled Synthesis of MoS<sub>2</sub>, *Nano Lett.* 2014, 14, 4314–4321.
- [24] Kozbial, A., Li, Z., Conaway, C., Mcginley, R., Dhingra, S., Vahdat, V., Li, L. Study on the Surface Energy of Graphene by Contact Angle Measurements, *Langmuir* 2014, 30, 8598–8606.
- [25] X. F. Zhang, B. Luster, A. Church, C. Muratore, A. A. Voevodin, P. Kohli, S. Aouadi and S. Talapatra, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, 1, 735–739
- [26] Akinwande D, Petrone N, Hone J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nat Commun* 2014;5(5678):1e12.
- [27] Wu W, Wang L, Li Y, Zhang F, Lin L, Niu S, et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS<sub>2</sub> for energy conversion and piezotronics. *Nature* 2014;514:470e4.
- [28] Ding, S., Zhang, D., Chen, J. S., & Lou, X. W. (2012). Facile synthesis of hierarchical MoS<sub>2</sub> microspheres composed of few-layered nanosheets and their lithium storage properties. *Nanoscale*, 4(1), 95–98.
- [29] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, *Nat. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors*. *Nanotechnol.*, 2011, 6, 147–150
- [30] Wi, S., Kim, H., Chen, M., Nam, H., Guo, J., Meyhofer, E., ... States, U. (2014). Enhancement of Photovoltaic Response in Multilayer MoS<sub>2</sub> Induced by Plasma Doping, (5), 5270–5281.
- [31] Shanmugam, M., Bansal, T., Durcan, C. A., & Yu, B. (2012). Molybdenum disulphide/titanium dioxide nanocomposite-poly 3-hexylthiophene bulk heterojunction solar cell. *Applied Physics Letters*, 100(15), 13–17.

- 
- [32] Shanmugam, M.; Durcan, C. A.; Yu, B. Layered Semiconductor Molybdenum Disulfide Nanomembrane Based Schottky-Barrier Solar Cells. *Nanoscale* 2012, 4, 7399–7405.
- [33] Li, Y., Wang, H., Xie, L., Liang, Y., Hong, G., & Dai, H. (2011). MoS<sub>2</sub> nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 133(19), 7296–7299.
- [34] Padilha, J. E., Peelaers, H., Janotti, A., & Van De Walle, C. G. (2014). Nature and evolution of the band-edge states in MoS<sub>2</sub>: From monolayer to bulk. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 90(20), 1–5.
- [35] Kuc, A. (2015). Low-dimensional transition-metal dichalcogenides, 1–29.
- [36] Han, B., & Hu, Y. H. (2016). MoS<sub>2</sub> as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water. *Energy Science & Engineering*, 4(5), 285–304.
- [37] Yang, D., Sandoval, S. J., Divigalpitiya, W. M. R., Irwin, J. C., & Frindt, R. F. (1991). Structure of single-molecular-layer MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 43(14), 12053–12056.
- [38] Wypych, F.; Schöllhorn, R. 1T-MoS<sub>2</sub>, A New Metallic Modification of Molybdenum Disulfide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 19, 1386–1388.
- [39] Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y. B.; Li, T. S.; Kim, J.; Chim, C. Y.; Galli, G.; Wang, F., Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett* 2010, 10 (4), 1271-1275.
- [40] Jariwala, D., Sangwan, V. K., Lauhon, L. J., Marks, T. J., & Hersam, M. C. (2014). Emerging Device Applications for. *ACS Nano*, 8(2), 1102–1120.
- [41] Bernardi, M., Palumbo, M., & Grossman, J. C. (2013). Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials. *Nano Letters*, 13(8), 3664–3670.
- [42] Kim, S. et al. High-mobility and low-power thin-film transistors based on multilayer MoS<sub>2</sub> crystals. *Nat Commun* 3, doi:Artn 1011 Doi 10.1038/Ncomms2018 (2012).
- [43] Synthesis of Discrete and Dispersible MoS<sub>2</sub> Nanocrystals Hongtao Yu, Yi Liu, and Stephanie L. Brock\* *Inorganic Chemistry*, Vol. 47, No. 5, 2008
- [44] Etzkorn, J.; Therese, H. A.; Rocker, F.; Zink, N.; Kolb, U.; Tremel, W. *Adv. Mater.* 2005, 17, 2372.
- [45] Mdleleni, M. M.; Hyeon, T.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6189.
- [46] Mahajan, D.; Marshall, C. L.; Castagnola, N.; Hanson, J. C. *Appl. Catal., A* 2004, 258, 83–91.
- [47] Mastai, Y.; Homyonfer, M.; Gedanken, A.; Hodes, G. *Adv. Mater.* 1999, 11, 1010–1013.
- [48] Adaptado de Ultrasonication-assisted direct functionalization of graphene with macromolecules *RSC Adv.*, 2012, 2, 4713–4719 | 4713
- [49] One-Pot, Facile, and Versatile Synthesis of Monolayer MoS<sub>2</sub> /WS<sub>2</sub> Quantum Dots as Bioimaging Probes and Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25, 1127–1136

- 
- [50] Z. Y. Yin , H. Li , L. Jiang , Y. M. Shi , Y. H. Sun , G. Lu , Q. Zhang , X. D. Chen , H. Zhang , *ACS Nano* 2012 , 6 , 74 .
- [51] H. Li , Z. Y. Yin , Q. Y. He , X. Huang , G. Lu , D. W. H. Fam , A. I. Y. Tok , Q. Zhang , H. Zhang , *Small* 2012 , 8 , 63
- [52] T. W. Hickmott , *J. Appl. Phys.* 1966 , 37 , 1928 ; d) B. Radisavljevic , A. Radenovic , J. Brivio , V. Giacometti , A. Kis , *Nat. Nanotechnol.* 2011 , 6 , 147
- [53] J. N. Coleman , M. Lotya , A. O'Neill , S. D. Bergin , P. J. King , U. Khan , K. Young , A. Gaucher , S. De , R. J. Smith , I. V. Shvets , S. K. Arora , G. Stanton , H. Y. Kim , K. Lee , G. T. Kim , G. S. Duesberg , T. Hallam , J. J. Boland , J. J. Wang , J. F. Donegan , J. C. Grunlan , G. Moriarty , A. Shmeliov , R. J. Nicholls , J. M. Perkins , E. M. Grieveson , K. Theuwissen , D. W. McComb , P. D. Nellist , V. Nicolosi , *Science* 2011 , 331 , 568
- [54] K. G. Zhou , N. N. Mao , H. X. Wang , Y. Peng , H. L. Zhang , *Angew. Chem.-Int. Ed.* 2011 , 50 , 10839 .
- [55] Berntsen, N.; Gutjahr, T.; Loeffler, L.; Gomm, J. R.; Seshadri, R.; Tremel, W. *Chem. Mater.* 2003, 15, 4498. (14) Peng, Y.; Meng, Z.; Ahong, C.; Lu, J.; Yang, Z.; Qian, Y. *Mater. Chem. Phys.* 2002, 73, 327–329
- [56] Afanasiev, P.; Bezverkhy, I. *Chem. Mater.* 2002, 14, 2826–2830.
- [57] Nath, M.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. *Adv. Mater.* 2001, 13, 283–286.
- [58] Xiong, Y.; Xie, Y.; Li, Z.; Li, X.; Zhang, R. *Chem. Phys. Lett.* 2003, 382, 180–18
- [59] Ding, Q., Song, B., Xu, P., & Jin, S. (2016). Efficient Electrocatalytic and Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using MoS<sub>2</sub> and Related Compounds. *Chem*, 1(5), 699–726.
- [60] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [61] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338–344.
- [62] Ohko Y, Setani M, Sakata T, Yoneyama H, *Chemistry letter*, 7 (1999) 663 – 664.
- [63] D.J. Fermin, E.A. Ponomarev, L.M. Peter, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 473 (1999) 192–203.
- [64] Xiaobo Chen, Samuel S. Mao, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2891–2959.
- [65] Kudo, A., and Y. Miseki. 2009. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 38:253–278.
- [66] Jafari, T., Moharreri, E., Amin, A., Miao, R., Song, W., & Suib, S. (2016). Photocatalytic Water splitting—The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. *Molecules*, 21(7), 900.
- [67] Xiang, Q., J. Yu, and M. Jaroniec. 2012. Synergetic effect of MoS<sub>2</sub> and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 134:6575–6578.
- [68] Furimsky, E. (1980). Role of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> in Hydrodesulfuritation. *Catalysis Reviews*, 22(3), 371–400.

- 
- [69] Wang, F., Shifa, T. A., Zhan, X., Huang, Y., Liu, K., Cheng, Z., He, J. (2015). Recent advances in transition-metal dichalcogenide based nanomaterials for water splitting. *Nanoscale*, 7(47), 19764–19788.
- [70] Rasmussen, F. A., & Thygesen, K. S. (2015). Computational 2D Materials Database: Electronic Structure of Transition-Metal Dichalcogenides and Oxides. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(23), 13169–13183.
- [71] Hinnemann, B., Moses, P.G., Bonde, J., Jorgensen, K.P., Nielsen, J.H., Horch, S., Chorkendorff, I., and Norskov, J.K. (2005). Biomimetic hydrogen evolution: MoS<sub>2</sub> nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 5308–5309
- [72] Jaramillo, T.F., Jorgensen, K.P., Bonde, J., Nielsen, J.H., Horch, S., and Chorkendorff, I. (2007). Identification of active edge sites for electrochemical H<sub>2</sub> evolution from MoS<sub>2</sub> nanocatalysts. *Science* 317, 100–102
- [73] Kong, D.S., Wang, H.T., Cha, J.J., Pasta, M., Koski, K.J., Yao, J., and Cui, Y. (2013). Synthesis of MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> films with vertically aligned layers. *Nano Lett.* 13, 1341–1347
- [74] Lukowski, M.A., Daniel, A.S., Meng, F., Forticaux, A., Li, L.S., and Jin, S. (2013). Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS<sub>2</sub> nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 10274–10277
- [75] Yang, L., Hong, H., Fu, Q., Huang, Y.F., Zhang, J.Y., Cui, X.D., Fan, Z.Y., Liu, K.H., and Xiang, B. (2015). Single-crystal atomic-layered molybdenum disulfide nanobelts with high surface activity. *ACS Nano* 9, 6478–6483
- [76] Hong, J.H., Hu, Z.X., Probert, M., Li, K., Lv, D.H., Yang, X.N., Gu, L., Mao, N.N., Feng, Q.L., Xie, L.M., et al. (2015). Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers. *Nat. Commun.* 6, 6293.
- [77] Qiu, H., Xu, T., Wang, Z.L., Ren, W., Nan, H.Y., Ni, Z.H., Chen, Q., Yuan, S.J., Miao, F., Song, F.Q., et al. (2013). Hopping transport through defect-induced localized states in molybdenum disulphide. *Nat. Commun.* 4, 2642.
- [78] Yu, Z.H., Pan, Y.M., Shen, Y.T., Wang, Z.L., Ong, Z.Y., Xu, T., Xin, R., Pan, L.J., Wang, B.G., Sun, L.T., et al. (2014). Towards intrinsic charge transport in monolayer molybdenum disulfide by defect and interface engineering. *Nat. Commun.* 5, 5290
- [79] Merki, D., Fierro, S., Vrubel, H., and Hu, X.L. (2011). Amorphous molybdenum sulfide films as catalysts for electrochemical hydrogen production in water. *Chem. Sci.* 2, 1262–1267.
- [80] Saadi, F.H., Carim, A.I., Velazquez, J.M., Baricuatro, J.H., McCrory, C.C.L., Soriaga, M.P., and Lewis, N.S. (2014). Operand synthesis of macroporous molybdenum diselenide films for electrocatalysis of the hydrogen-evolution reaction. *ACS Catal.* 4, 2866–2873
- [81] Merki, D., Vrubel, H., Rovelli, L., Fierro, S., and Hu, X.L. (2012). Fe, Co, and Ni ions promote the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide films for hydrogen evolution. *Chem. Sci.* 3, 2515–2525.

- 
- [82] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* 1951, 11, 55; Enustun, B. V.; Turkevich, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3317
- [83] G. Frens, Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *nature physical science* 241 (1973) 20-22.
- [84] Rosi, N. L., & Mirkin, C. A. (2005). Nanostructures in Biodiagnostics
- [85] Sambles, J. R., Bradbery, G. W., & Yang, F. (1991). Optical excitation of surface plasmons: An introduction. *Contemporary Physics*, 32(3), 173–183.
- [86] D. W. Pohl, *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, Springer, Heidelberg, 2001.
- [87] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, 1983.
- [88] Lesuffleur, A., Im, H., Lindquist, N. C., Lim, K. S., & Oh, S.-H. (2008). Laser-illuminated nanohole arrays for multiplex plasmonic microarray sensing. *Optics Express*, 16(1), 219.
- [89] Lesuffleur, A., Im, H., Lindquist, N. C., & Oh, S. H. (2007). Periodic nanohole arrays with shape-enhanced plasmon resonance as real-time biosensors. *Applied Physics Letters*, 90(24).
- [90] Li, Y. et al. MoS<sub>2</sub> Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J Am Chem Soc* 133, 7296–7299 (2011).
- [91] Zhou, W. et al. Synthesis of Few-Layer MoS<sub>2</sub> Nanosheet-Coated TiO<sub>2</sub> Nanobelt Heterostructures for Enhanced Photocatalytic Activities. *Small* 9, 140–147 (2013).
- [92] Y. Kang, S. Najmaei, Z. Liu, Y. Bao, Y. Wang, X. Zhu, N. J. Halas, P. Nordlander, P. M. Ajayan, J. Lou and Z. Fang, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 6467–6471.
- [93] Y. Shi, J. Wang, C. Wang, T.-T. Zhai, W.-J. Bao, J.-J. Xu, X.-h. Xia and H.-Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 7365–7370.
- [94] Yumeng Shi, Jing-Kai Huang, Limin Jin, Yu-Te Hsu, Siu Fung Yu, Lain-Jong Li, Hui Ying Yang, *SCIENTIFIC REPORTS* | 3 : 1839 |
- [95] Li, Y., Cain, J. D., Hanson, E. D., Murthy, A. A., Hao, S., Shi, F., ... Dravid, V. P. (2016). Au@MoS<sub>2</sub> Core-Shell Heterostructures with Strong Light-Matter Interactions. *Nano Letters*, 16, 7696–7702.
- [96] Cho, S.-Y.; Kim, S. J.; Lee, Y.; Kim, J.-S.; Jung, W.-B.; Yoo, H.-W.; Kim, J.; Jung, H.-T. Highly Enhanced Gas Adsorption Properties in Vertically Aligned MoS<sub>2</sub> Layers. *ACS Nano* 2015, 9, 9314–9321.
- [97] Cho, S.-Y., Koh, H.-J., Yoo, H.-W., Kim, J.-S., & Jung, H.-T. (2017). Tunable Volatile-Organic-Compound Sensor by Using Au Nanoparticle Incorporation on MoS<sub>2</sub>. *ACS Sens.* 2017, 2, 183–189.
- [98] Zhang, P., Lu, X., Huang, Y., Deng, J., Zhang, L., Ding, F., ... Schmidt, O. G. (2015). MoS<sub>2</sub> nanosheets decorated with gold nanoparticles for rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries. *J. Mater. Chem. A*, 3.
- [99] Stark, J. G.; The Oxidation States of Molybdenum. *J. Chem. Educ.*, 1969, 46 (8), p 505

- 
- [100] Lamer, V. K., & Dinegar, R. H. (1950). Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), 4847–4854.
- [101] Thanh, N. T. K., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews*, 114(15), 7610–7630.
- [102] Kwon, S. G., & Hyeon, T. (2011). Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods. *Small*, 7(19), 2685–2702.
- [103] Chang, J., & Waclawik, E. R. (2014). Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media. *RSC Adv.*, 4(45), 23505–23527.
- [104] Wilcoxon, J. P., Newcomer, P. P., & Samara, G. A. (1997). Synthesis and optical properties of MoS<sub>2</sub> and isomorphous nanoclusters in the quantum confinement regime. *Journal of Applied Physics*, 81(12), 7934–7944.
- [105] Wilcoxon, J. P., & Samara, G. A. (1995). Strong quantum-size effects in a layered semiconductor: MoS<sub>2</sub> nanoclusters. *Physical Review B*, 51(11), 7299–7302.
- [106] Y. Wang, J. Z. Ou, S. Balendhran, A. F. Chrimes, M. Mortazavi, D. D. Yao, M. R. Field, K. Latham, V. Bansal and J. R. Friend, *ACS Nano*, 2013, 7, 10083–10093
- [107] Acerce, M., Voiry, D., & Chhowalla, M. (2015). Metallic 1T phase MoS<sub>2</sub> nanosheets as supercapacitor electrode materials. *Nature Nanotechnology*, 10(4), 313–8. <http://doi.org/10.1038/nnano.2015.40>
- [108] Kumar, N. A., Dar, M. A., Gul, R., & Baek, J. B. (2015). Graphene and molybdenum disulfide hybrids: Synthesis and applications. *Materials Today*, 18(5), 286–298.
- [109] Guoqing Li, Du Zhang, Qiao Qiao, Yifei Yu, David Peterson, Abdullah Zafar, Raj Kumar, Stefano Curtarolo, Frank Hunte, Steve Shannon, Yimei Zhu, Weitao Yang, Linyou Cao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138 (51), pp 16632–16638
- [110] Li, C., Hu, P., Meng, H., & Jiang, Z. (2016). Role of Sulfites in the Water Splitting Reaction. *Journal of Solution Chemistry*, 45(1), 67–80.
- [111] Gomathisankar, P., Hachisuka, K., Katsumata, H., Suzuki, T., Funasaka, K., & Kaneco, S. (2013). Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous Na<sub>2</sub>S + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> Solution with B-Doped ZnO. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(8), 982–988.
- [112] Zhou, W., Yin, Z., Du, Y., Huang, X., Zeng, Z., Fan, Z., Zhang, H. (2013). Synthesis of few-layer MoS<sub>2</sub> nanosheet-coated TiO<sub>2</sub> nanobelt heterostructures for enhanced photocatalytic activities. *Small*, 9(1), 140–147.
- [113] Li, H., Tsai, C., Koh, A. L., Cai, L., Contryman, A. W., Fragapane, A. H., Zheng, X. (2015). Activating and optimizing MoS<sub>2</sub> basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies. *Nature Materials*, 15(1), 48–53.