

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES DE
SULFETO DE MOLIBDÊNIO PARA PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA

Marina Medina da Silva*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTORA EM CIÊNCIAS, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientadora: Lucia Helena Mascaro

***bolsista FAPESP**

São Carlos – SP
2023



Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Marina Medina da Silva, realizada em 31/03/2023.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales (UFSCar)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Profa. Dra. Elisabete Inacio Santiago (IPEN)

Prof. Dr. Pablo Sebastián Fernández (UNICAMP)

Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo (UFSCar)

Dedico esta tese à minha
mãe Neiva, ao meu pai João
e ao meu marido Victor.

"It does not matter how slowly you go as long as you do not stop."

Confucius

"Happiness is seeing a bee on the flower you planted."

(autor desconhecido)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus pelo dom da vida, por ter me agraciado com tantos momentos felizes durante a realização deste doutorado e por ter me sustentado em meus momentos de dificuldade.

Agradeço aos meus pais, João e Neiva, por nunca terem medido esforços em nome da minha educação. Se hoje estou aqui me tornando doutora em Química foi porque vocês facilitaram o meu caminho, me incentivando e me fornecendo todos os recursos necessários. As palavras nunca serão suficientes para expressar o meu amor e agradecimento.

Agradeço ao meu marido, Victor Cicone. Obrigada por todo amor, companheirismo, paciência e por ter me apoiado e me ajudado na decisão e em todo o meu processo de morar 06 meses na Alemanha para realização do meu estágio.

Agradeço a minha psicóloga Natalia Bimestre dos Reis pelo seu trabalho atencioso e sensível durante esses anos.

Agradeço à Professora Lucia Helena Mascaro ter me aceitado como aluna de doutorado em seu grupo de pesquisa. Obrigada por toda a orientação científica ao longo desses anos e por ser sensível às situações adversas que por vezes enfrentei. A você a minha gratidão, admiração e respeito.

Agradeço a todos os Professores que passaram pela minha vida, desde a escola Externato Santa Terezinha, em Araraquara, até a graduação e doutorado na UFSCar. A vocês, o meu mais profundo respeito e admiração.

Agradeço ao meu orientador da iniciação científica, Professor Doutor Alexsandro Zimer, por ter me acolhido na minha iniciação científica e ter facilitado o meu caminho de amor pela ciência.

Agradeço ao Doutor F. Willian de Souza Lucas por todo o conhecimento compartilhado comigo no início do meu doutorado, por ter me ensinado na prática como eu deveria realizar as etapas da minha pesquisa e os tratamentos dos dados. Sua ajuda foi fundamental, obrigada por tudo.

Agradeço à Juliana por todas as nossas conversas no caminho entre Araraquara e São Carlos e por ter se tornado a minha amiga. Ju, obrigada por todas as infinitas soluções que você sempre deu para os meus problemas,

sejam eles no laboratório ou na vida em geral. Com você aprendi que a vida pode ser vista de um modo mais simples e feliz.

Agradeço à Patricia G. Corradini por todo conhecimento compartilhado, por ter me ensinado a tratar os dados de XPS, mas, principalmente, por ser um exemplo de ser humano. O mundo seria muito mais bonito se tivesse mais exemplos de Pat espalhados por aí.

Agradeço à Anelisse por sempre ter estado disposta a me ajudar. Obrigada pela sua amizade e carinho, pelas horas de conversa, pelos almoços com tangerina de sobremesa, e por todas as risadas que demos juntas. Você é muito especial para mim.

Agradeço ao Leandro pela amizade e companhia nesses anos que dividimos a salinha do lab. Obrigada por todas as risadas compartilhadas e por sempre ter me ajudado com todos os problemas do meu computador. Obrigada por tudo, Le.

Agradeço ao Magno e ao Hugo pela colaboração nos artigos publicados e pelos conhecimentos compartilhados comigo. Vocês me ajudaram muito e em diversas vezes.

Agradeço ao Prof. Dr. Ralf Peters e ao Dr. Andreas Glösen pela supervisão durante o meu período de estágio no exterior realizado no *Jülich Forschungszentrum*, em Jülich na Alemanha.

Agradeço a todos os demais colegas que fiz durante estes anos de doutorado, vocês tornaram o dia a dia de trabalho muito mais prazeroso e agradável.

Agradeço a todos os técnicos responsáveis pelas análises presentes neste trabalho, agradeço a toda a equipe do LIEC, incluindo as secretárias e as pessoas responsáveis pela divulgação na mídia dos nossos trabalhos.

Agradeço por todas as pessoas que fizeram parte do grupo de pesquisa da Professora Dra. Lucia Mascaro enquanto eu realizava o meu doutorado. Todas foram importantes para que eu aprendesse algo, seja no cotidiano de laboratório ou nas discussões em nossas reuniões.

Agradeço aos Professores membros da banca examinadora de defesa de tese por disponibilizarem o tempo de vocês com a discussão deste trabalho.

Agradeço à FAPESP por ter me concedido as bolsas para o desenvolvimento do meu projeto de pesquisa no Brasil (2017/12794-2) e no exterior (2021/12739-7). Agradeço a CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro e aos demais projetos que estive envolvida: 2013/07296-2 (FAPESP/CEPID), 2014/50249-8 (FAPESP/GSK) e 2017/11986-5 (FAPESP/SHELL).

Lista de tabelas

Tabela 2.1 Lista de materiais e reagentes utilizados e suas especificações....	21
Tabela 3.1 Descrição das condições de obtenção dos eletrodos MoS _x /FTO...	32
Tabela 3.2: Resultados de EDX do filme de MoS _x	43
Tabela 3.3: Posição, área e percentual de Mo 3d, S 2s e S 2p para diferentes estados de oxidação obtidos a partir dos espectros de XPS referente ao MoS _x	45
Tabela 3.4: Parâmetros eletrocatalíticos para a RDH obtidos por outros catalisadores de MoS ₂	47
Tabela 3.5: Resistências estimadas por EIE para os filmes de MoS _x nos substratos de Ti e FTO. Circuito equivalente na Figura 3-14c.	50
Tabela 3.6: Parâmetros de análise da atividade eletrocatalítica com base nas equações 3.6 a 3.10.....	52
Tabela 3.7: Percentual de S 2p, S 2s e Mo 3d nos filmes de MoS _x em substratos de TiO ₂ NT e TiO ₂ filme.....	60
Tabela 3.8: Parâmetros descritivos da atividade eletrocatalítica para RDH dos filmes de MoS _x em substratos de TiO ₂ NT e TiO ₂ filme.....	61
Tabela 3.9: Atividades eletrocatalíticas para a RDH apresentada por diferentes eletrocatalisadores baseados em MoS ₂	62
Tabela 3.10 Parâmetros de análise da atividade eletrocatalítica com base nas equações 3.6 a 3.10.....	65
Tabela 3.11: Parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de EIE utilizando circuito equivalente da Figura 3.28c.....	67
Tabela 3.12: Descrição das condições de deposição dos eletrodos preparados	71
Tabela 3.13: Quantidade de catalisador depositado em função das condições de eletrodeposição.	73
Tabela 3.14: Resultados de percentual atômico obtidos nos pontos 1 a 5 da Figura 3.46.	87

Lista de figuras

Figura 1.1: Produção mundial de H ₂ de acordo com a fonte de energia utilizada contabilizada nos anos 2020 e 2021. Fonte: Adaptada de <i>Global Hydrogen Review</i> (2022). ¹⁴	4
Figura 1.2: Tipologia de código de cores da produção de H ₂ . Fonte: Adaptada de <i>International Renewable Energy Agency</i> (2020). ²	4
Figura 1.3: Utilizações potenciais para o hidrogênio limpo. Fonte: Adaptada de <i>International Renewable Energy Agency</i> (2020). ²	6
Figura 1.4: Densidade de corrente de troca para RDH em função da força de ligação do intermediário metal-hidrogênio durante a reação eletroquímica. Fonte: Adaptada de <i>J. Electroanal. Chem.</i> , 39,1972. ²⁴	11
Figura 1.5: Modelo atômico para as diferentes fases do dicalgeneto de metal de transição MoS ₂ : (a) Fase 2H. (b) Fase 1T. Nota: M = metal de transição; X = dicalcogênio. Fonte: Adaptada de <i>MRS BULLETIN</i> , 2015, 40, p.586. ⁴²	13
Figura 1.6: Representação esquemática do eletrolisador composto por membrana trocadora de prótons (do inglês: <i>Proton Exchange Membrane, PEM</i>).	16
Figura 2.1: (a) Célula eletroquímica de vidro borossilicato encamisada. (b) Tampa de teflon com entrada para eletrodo de trabalho (ET) e os eletrodos de referência (ER), borbulhador e contra eletrodo (CE) (b).	24
Figura 2.2: (a) Célula eletroquímica adaptada para preparar o cátodo MoS _x /PC com 17,64 cm ² . (b) Tampa da célula eletroquímica adaptada com os eletrodos de trabalho, auxiliar (placa de grafite), e referência (Ag/AgCl). <i>Inset</i> : eletrodo após a deposição do filme de MoS _x com solução 10 mmol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ MoS ₄ durante 50 ciclos. Eletrodo no tamanho 4,2 cm x 4,2 cm.	24
Figura 2.3: (a) Compartimento anódico. (b) Visão vertical apresentando as conexões do eletrolisador. (c) Compartimento catódico.....	25
Figura 2.4: Representação esquemática de montagem do eletrolisador PEM. Adaptada de HORIBA Scientific. ¹¹⁵	26
Figura 3.1: Solução precursora de (NH ₄) ₂ MoS ₄ em eletrólito de NaClO ₄ para preparação dos filmes de MoS _x pela técnica da eletrodeposição.	31

Figura 3.2: Voltamogramas cíclicos representativos da deposição do MoS _x no substrato de FTO em 4 mmol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ MoS ₄ em 0,1 mol L ⁻¹ NaClO ₄ na velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	32
Figura 3.3: Imagens dos eletrodos MoS _x /FTO recém-preparados.	33
Figura 3.4: (a) Espectro de EDX e (b) análise da razão elemental S/Mo obtida para o conjunto de nove eletrodos preparados.	35
Figura 3.5: (a) Curvas de polarização obtida a 5 mV s ⁻¹ em solução 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ e (b) valores de sobrepotencial necessários para atingir densidade de corrente de -10 mA cm ⁻² referentes aos eletrodos MoS _x /FTO recém preparados.	36
Figura 3.6: (a) Difratoograma e (b) micrografia obtida por MEV, para o filme de MoS _x preparado com 25 ciclos utilizando solução precursora 4 mmol L ⁻¹	37
Figura 3.7: Espectro Raman do filme de MoS _x preparado com 25 ciclos e solução precursora 4 mmol L ⁻¹	38
Figura 3.8: Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição do MoS _x em Ti utilizando solução precursora 4 mmol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ MoS ₄ em 0,1 mol L ⁻¹ NaClO ₄ na velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	39
Figura 3.9: Difratoograma do filme de MoS _x preparado em substrato de Ti. Na região inferior estão dispostos os padrões de Ti (JCPDF 89-3073) e Mo (JCPDF 74-932).....	40
Figura 3.10: Micrografia obtida por MEV com ampliação de 50k para o filme MoS _x	40
Figura 3.11: Mapeamento elemental realizado por EDX para o eletrodo MoS _x /Ti com (a) delimitador de área feito por Pt, para os elementos (b) Ti, (c) Mo e (d) S. (e) Avaliação da espessura do filme de MoS _x . Micrografias obtidas por MEV equipado com equipamento de feixe de íon focalizado (do inglês: <i>Focused Ion Beam</i>).....	42
Figura 3.12: Espectros de XPS para Mo 3d, S 2s e S2p obtidas com o filme de MoS _x em substrato de Ti.	44
Figura 3.13: (a) Curvas de polarização obtida em solução 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ a 5 mV s ⁻¹ e (b) gráfico de Tafel para os eletrodos MoS _x /Ti e MoS _x /FTO.	46
Figura 3.14: Gráfico de Nyquist para o MoS _x preparado nos substratos de (a) FTO e (b) Ti. (c) Circuito equivalente para as medidas de EIE.	49

Figura 3.15: Voltametrias cíclicas na região capacitiva para os eletrodos (a) MoS _x /Ti e (b) MoS _x /FTO em solução 0,5 mol L ⁻¹ . Utilizou-se o valor de corrente em 0,275 V.....	51
Figura 3.16: Densidade de corrente no potencial de 0,275 V _{EPH} para os eletrodos MoS _x /FTO (azul) e MoS _x /Ti (laranja).....	51
Figura 3.17: Curvas de polarização do eletrodo MoS _x /Ti recém preparado e após envelhecimento por 1000 ciclos em solução 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ na velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	53
Figura 3.18: Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição de MoS _x em substratos de (a) TiO ₂ NT e (b) TiO ₂ filme durante 25 ciclos a 50 mV s ⁻¹ em solução 4 mmol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ MoS ₄	55
Figura 3.19: Difractogramas dos substratos TiO ₂ e TiO ₂ NT não modificados e após deposição do filme de MoS _x	56
Figura 3.20: Micrografias obtida por MEV das superfícies do (a) substrato de TiO ₂ não modificado, (b) MoS _x depositado sobre TiO ₂ NT, (c) substrato de TiO ₂ filme não modificado e (d) MoS _x depositado sobre TiO ₂ filme.	57
Figura 3.21: Representação esquemática dos mecanismos de crescimento (a,b) por camadas e por (c) nucleação-coalescência.	58
Figura 3.22: Espectro de alta resolução da região Mo 3d para os filmes de MoS _x nos substratos de (a)TiO ₂ NT e (b) TiO ₂ filme.	58
Figura 3.23: Espectros de alta resolução da região S 2p do filme de MoS _x em substrato de TiO ₂ NT e TiO ₂ filme.	59
Figura 3.24: (a) Curvas de polarização em solução 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ a 5 mV s ⁻¹ . (b) Gráfico de Tafel para os eletrodos MoS _x /TiO ₂ NT, MoS _x /TiO ₂ filme e Pt.	61
Figura 3.25: Voltametrias cíclicas a 10, 20, 40 e 80 mV s ⁻¹ no intervalo de potencial capacitivo dos eletrodos (a) MoS _x /TiO ₂ e (b) MoS _x /TiO ₂ NT em solução 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	63
Figura 3.26: Densidade de corrente em 0,3 V _{EPH} em função da densidade de corrente. O valor do coeficiente angular (pseudocapacitância) é apresentado para os eletrodos MoS _x /TiO ₂ NT e MoS _x /TiO ₂ filme.	64
Figura 3.27: (a) Valores de ECSA e (b) curva de polarização normalizada pelos valores de ECSA.	65
Figura 3.28: Gráfico de Nyquist para (a) MoS _x /TiO ₂ filme e (b) MoS _x /TiO ₂ NT. (c) Circuito equivalente para as medidas de EIE.....	66

Figura 3.29: Curva de polarização do eletrodo MoS _x /TiO ₂ NT recém preparado e após envelhecimento por 1000 ciclos em solução 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ na velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	67
Figura 3.30: (a) Frente do eletrodo após eletrodeposição do MoS _x . (b) Parte de trás do eletrodo com fita adesiva para evitar contato com solução precursora. (c) nove eletrodos preparados variando a concentração da solução precursora e número de ciclos de deposição.	72
Figura 3.31: Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição do MoS _x em solução 4 mmol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ MoS ₄ durante 25 ciclos a 50 mV s ⁻¹	73
Figura 3.32: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 1.	74
Figura 3.33: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 2.	75
Figura 3.34: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 3.	76
Figura 3.35: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 4.	77
Figura 3.36: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 5.	78
Figura 3.37: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 6.	79
Figura 3.38: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 7.	80
Figura 3.39: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 8.	81
Figura 3.40: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 9.	82
Figura 3.41: (a) Curvas de polarização a 5 mV s ⁻¹ em solução 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ e (b) Sobrepotenciais a -10 mA cm ⁻² dos eletrodos 1 a 9.....	83
Figura 3.42: (a) Curvas de polarização a 5 mV s ⁻¹ em solução 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ e (b) Sobrepotenciais a -10 mA cm ⁻² dos eletrodos 10 a 18 (réplica).....	83
Figura 3.43: (a) Curvas de polarização a 5 mV s ⁻¹ em solução 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ e (b) Sobrepotenciais a -10 mA cm ⁻² dos eletrodos 19 a 27 (tréplica).....	84
Figura 3.44: Média dos valores de sobrepotencial a -10 mA cm ⁻² para cada condição de síntese analisada.	85
Figura 3.45: Micrografias obtidas por MEV do filme de MoS _x eletrodepositado sobre substrato de papel de carbono depositado segundo as condições do filme 9. A região em que ocorreu a deposição do MoS _x pode ser visualizada pela formação da região de coloração cinza claro em contraponto ao substrato de coloração preta/cinza escuro.....	85
Figura 3.46: Micrografia utilizada para a análise de EDX mostrando os pontos em que a análise foi realizada.....	86
Figura 3.47: Mapeamento elementar do filme de MoS _x	88

Figura 3.48: Cátodo de MoS _x /CP preparado por 50 ciclos em solução 10 mmol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ MoS ₄ com área ativa de 17,64 cm ²	88
Figura 3.49: Membrana de Nafion com Ir depositado a 2,1 mg cm ⁻²	89
Figura 3.50: (a) Curvas de polarização obtidas utilizando cátodo de MoS _x /PC e anodo de Ir (2,1 mg/cm ²) depositado sobre membrana Nafion 117 montados no eletrolisador PEM. Curvas obtidas com o cátodo recém preparado e após teste de estabilidade. (b) Teste de estabilidade aplicando 1,9 V durante 8h.	89
Figura 3.51: Densidade de corrente a 1,9 V de cátodos de MoS ₂ aplicados no eletrolisador PEM.....	91

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES DE SULFETO DE MOLIBDÊNIO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA ELETRÓLISE DA ÁGUA. O sulfeto de molibdênio amorfo, MoS_x, tem se mostrado um excelente eletrocatalisador para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH), podendo ser sintetizado por eletrodeposição. Neste presente trabalho, estudou-se a eletrodeposição do MoS_x em substrato condutor de FTO, substrato metálico de Ti e substrato semicondutor de TiO₂ na forma de filme e nanotubos e substrato de papel de carbono (PC). Foram estudadas as condições de deposição e a relação da estrutura, morfologia e composição dos filmes preparados com a atividade eletrocatalítica para a RDH. Os resultados mostraram que o substrato metálico, em comparação ao FTO, atuou na diminuição da resistência na interface substrato/catalisador, visto que o valor para o FTO foi quase 8 vezes maior do que o valor encontrado para o substrato de Ti. A facilidade do transporte elétrico entre Ti-MoS_x comparado ao FTO-MoS_x, teve efeito nos valores do coeficiente de Tafel, diminuindo o valor de 110 mV dec⁻¹ no MoS_x/FTO, para 75 mV dec⁻¹ no eletrodo MoS_x/Ti. A maior atividade eletrocatalítica para a RDH do eletrodo MoS_x/Ti também foi verificada no sobrepotencial necessário para atingir -10 mA cm⁻² (η_{10}), visto que este eletrodo necessitou de 123 mV, enquanto o valor para o MoS_x/FTO foi de 262 mV. A deposição do MoS_x sobre TiO₂ na forma de nanotubos (TiO₂ NT) teve efeito no mecanismo de crescimento do catalisador, alterando a composição química do MoS_x. Através de análises de XPS foi possível constatar um aumento do percentual atômico do sítio mais ativo para RDH (S_{ponte}), em que o valor de 47% foi observado para o MoS_x depositado sobre um filme de TiO₂, enquanto, para o MoS_x depositado em TiO₂NT, o percentual aumentou para 67%. Este resultado está relacionado com a diminuição do valor de η_{10} , em que o MoS_x/TiO₂ necessitou de 190 mV, enquanto o valor para o MoS_x/TiO₂ NT foi de apenas 93 mV. No entanto, este eletrodo não apresentou estabilidade devido, possivelmente, à maior exposição à quebra das ligações S-S após a adsorção do H. A deposição em PC foi possível após tratamento para aumentar a hidrofiliabilidade do substrato. Após análise das condições de deposição, o eletrodo foi aplicado como cátodo no eletrolisador PEM pertencente ao *Jülich Forschungszentrum*, mostrando ser ativo para a RDH

e estável nas condições de operação em que foi avaliado. Em suma, o estudo do tipo de substrato utilizado para a eletrodeposição do MoS_x é essencial para que o catalisador apresente aumento da atividade eletrocatalítica para a RDH.

palavras-chave: sulfeto de molibdênio amorfo, reação de desprendimento de hidrogênio, eletrólise da água, eletrodeposição, efeito do substrato.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF MOLYBDENUM SULFIDE ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN PRODUCTION VIA WATER ELECTROLYSIS. The amorphous molybdenum sulfide, MoS_x, has shown to be an excellent electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction (HER) and can be synthesized by electrodeposition. In this study, the electrodeposition of MoS_x on conductive FTO, Ti, TiO₂ semiconductor in the form of film (TiO₂) and nanotubes (TiO₂ NT), and carbon paper (CP) substrates was investigated. The deposition conditions and the relationship between the structure, morphology, and composition of the prepared films with the electrocatalytic activity for HER were studied. The results showed that the metal substrate, in comparison with FTO, reduced the resistance at the substrate/catalyst interface, as the value for FTO was almost 8 times higher than the value for the Ti substrate. The ease of electrical transport between Ti-MoS_x had an effect on the Tafel coefficient, decreasing the value from 110 mV dec⁻¹ in MoS_x/FTO to 75 mV dec⁻¹ in MoS_x/Ti. The higher electrocatalytic activity for HER of the MoS_x/Ti electrode was also observed at the overpotential required to reach -10 mA cm⁻² (η_{10}), as this electrode required 123 mV, while the value for MoS_x/FTO was 262 mV. The deposition of MoS_x on TiO₂ NT affected the catalyst growth mechanism, altering the MoS_x chemical composition. XPS analysis showed an increase in the atomic percentage of the most active site for HER (S_{bridg}), in which a value of 47% was observed for MoS_x deposited on a TiO₂ film, while for MoS_x deposited on TiO₂ NT, the percentage increased to 67%. This result was related to the decrease in the η_{10} , in which MoS_x/TiO₂ required 190 mV, while the value for MoS_x/TiO₂ NT was only 93 mV. However, this electrode was not stable, possibly due to greater exposure to the breaking of S-S bonds after H adsorption. Deposition on CP was possible after treatment to increase substrate hydrophilicity. After analyzing the deposition conditions, the electrode was applied as a cathode in the PEM electrolyzer at the *Jülich Forschungszentrum*, proving to be active for the RDH and stable under the operating conditions in which it was evaluated. In summary, the study of the type of substrate used for MoS_x electrodeposition was essential to increase the catalyst' electrocatalytic activity for HER.

Keywords: amorphous molybdenum sulfide, hydrogen evolution reaction, water electrolysis, electrodeposition, substrate effect.

Sumário

Agradecimentos	v
Lista de tabelas	viii
Lista de figuras	ix
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
Sumário	xviii
Capítulo 1	1
Introdução	2
1.1 O papel do hidrogênio na transição energética	2
1.2 Hidrogênio: produção e aplicações	3
1.3 O processo de eletrólise da água	6
1.4 A reação de desprendimento de hidrogênio	9
1.5 Eletrocatalisadores para a RDH	10
1.6 Eletrolisadores	15
1.7 O efeito do substrato	18
Objetivos	20
Capítulo 2	21
2. Experimental	21
2.1 Reagentes e Soluções	21
2.2 Eletrodos e Células Eletroquímicas	22
2.3 Metodologias	26
2.3.1 Preparação dos filmes de MoS _x	26
2.3.2 Caracterização física	26
2.3.3 Caracterização eletroquímica	27
Capítulo 3	30

3.1 MoS _x /FTO e MoS _x /Ti	31
3.1.1 Estudo da eletrodeposição do MoS _x em FTO.....	31
3.1.2 Estudo da eletrodeposição do MoS _x em Ti.....	38
3.1.3 Considerações parciais	53
3.2 MoS _x /TiO ₂ NT & MoS _x /TiO ₂	55
3.2.1 Estudo da eletrodeposição do MoS _x em TiO ₂ NT e TiO ₂	55
3.2.2 Caracterização física	56
3.2.3 Caracterização eletroquímica	60
3.2.4 Considerações parciais	68
3.3 Eletrodeposição do MoS _x em papel de carbono para aplicação como cátodo em eletrolisador constituído por membrana trocadora de próton	70
3.3.1 Estudo da eletrodeposição do MoS _x em papel de carbono	70
3.3.2 Aplicação do MoS _x /PC como cátodo no eletrolisador PEM.....	88
3.3.3 Considerações parciais	91
Capítulo 4	93
4.1 Conclusões gerais	93
4.2 Etapas futuras	94
4.3 Referências	96
Capítulo 5	108
Apêndices.....	108
5.1 Informações adicionais	108
5.1.1 Formação académica	108
5.1.2 Formação Complementar	109
5.1.3 Prêmios.....	110
5.1.4 Artigos completos publicados em periódicos	110
5.1.5 Capítulos de livros publicados	111
5.1.6 Apresentações de Trabalho	111

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Capítulo 1

Neste trabalho serão apresentados os dados obtidos durante a realização do projeto de doutorado direto desenvolvido no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), além dos resultados obtidos durante o estágio de pesquisa no exterior realizado no Jülich Forschungszentrum no Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK) no departamento Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-14) na cidade de Jülich na Alemanha pelo período de 6 meses.

Adotou-se a divisão da tese por capítulos em que o Capítulo 1 apresenta a introdução do tema com explanação dos conceitos mais relevantes para o desenvolvimento do trabalho. No Capítulo 2 são apresentadas as metodologias empregadas para síntese, caracterização e aplicação dos filmes de MoS_x em eletrocatalise para a produção de H₂, assim como equipamentos e eletrodos utilizados durante os experimentos. No Capítulo 3 serão apresentados os principais resultados obtidos, os quais foram publicados em dois artigos científicos, além dos resultados obtidos durante o estágio de pesquisa no exterior. Por fim, no Capítulo 4 serão apresentadas as conclusões obtidas após apresentação e análise dos resultados.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Introdução

1.1 O papel do hidrogênio na transição energética

O ano de 2050 tem sido utilizado como parâmetro nas projeções acerca do desenvolvimento socioeconômico. Este será o ano em que, segundo o último relatório divulgado pela Organização das Nações Unidas (ONU) (2022), a população mundial somará 9,7 bilhões de pessoas, significando um aumento de 26% em referência aos valores atuais.¹ O acordo de Paris, assinado em 2015 por governantes de vários países, tem como objetivo limitar o aumento da temperatura global em 1,5 °C e, para isso, é necessário zerar as emissões líquidas de gás carbônico (CO₂) até 2050.^{2,3}

Tendo em vista que o crescimento populacional está intrinsecamente relacionado ao aumento da demanda por energia, e que a matriz energética mundial é constituída por fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural, responsáveis pela emissão de gases agravantes do efeito estufa, tem-se que as demandas do desenvolvimento socioeconômico e os planos de um futuro ambientalmente sustentável estão, atualmente, em divergência.

No entanto, apesar de estarem divergentes estes planos não estão estacionários, pois cientistas e engenheiros espalhados pelo mundo têm concentrado esforços no desenvolvimento de fontes de energia renováveis e não poluentes (sem emissão de carbono), como o vento e o sol. Apesar da energia solar, por exemplo, oferecer energia (3×10^{24} J/ano) além do necessário para suprir as demandas globais⁴, esta é uma fonte intermitente em razão de fatores regionais e sazonais, impondo a necessidade de estratégias para o armazenamento desta energia visando posterior utilização.^{5,6}

Dentre as alternativas analisadas, é consenso que o armazenamento de energia através da ligação química da molécula de hidrogênio (H₂) é uma excelente opção.⁷ No tocante às perdas energéticas, o H₂ não sofrerá auto descarregamento durante o período em que for armazenado, como as baterias de íon-Li, e poderá ser utilizado em células à combustível para posterior regeneração desta energia armazenada. Soma-se a esta vantagem a elevada densidade energética do H₂ (39,42 kWh/kg)⁸, e a não emissão de

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

resíduos poluentes, visto que o subproduto do processo de combustão é água na forma de vapor.^{5,9,10}

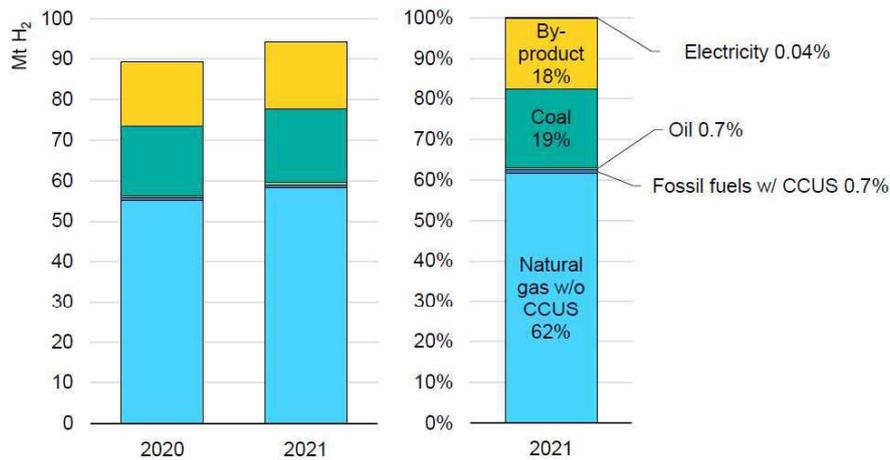
Dessa forma, o hidrogênio é defendido como o combustível do futuro por suprir as demandas energéticas que o crescimento populacional impõe, porém de forma a convergir com um desenvolvimento socioeconômico que seja aliado ao sustentável e limpo.

1.2 Hidrogênio: produção e aplicações

O hidrogênio (H), apresenta massa atômica de aproximadamente 1 u sendo o elemento menos denso da tabela periódica. É também o mais antigo e abundante do universo, sendo matéria-prima das estrelas no estado de plasma. No planeta Terra é naturalmente encontrado na água (H e oxigênio,(O)) e nos combustíveis fósseis (H e carbono, (C)), podendo ser liberado destes compostos na forma de H₂.^{11,12} Atualmente, cerca de 120 milhões de toneladas (Mt) são globalmente produzidas e destinadas à indústria química como matéria-prima para o refinamento de petróleo (remoção de impurezas como o enxofre), síntese de amônia e produção de metanol.^{2,13}

De acordo com a mais recente Revisão Global de Hidrogênio¹⁴, publicada anualmente pela Agência Internacional de Energia, a demanda por H₂ é satisfeita majoritariamente pelo gás natural, Figura 1.1, empregado no processo de produção denominado reforma a vapor, o qual está associado à emissão de CO₂. Como exemplo, o relatório indica que em 2021, a produção total de 94 Mt de H₂ foi responsável pela emissão de mais de 900 milhões de toneladas de CO₂.^{14,15}

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS



Nota: CCUS, w/o e w/ (do inglês: *Carbono Capture, Utilisation and Storage, without e with*).

Figura 1.1: Produção mundial de H₂ de acordo com a fonte de energia utilizada contabilizada nos anos 2020 e 2021. Fonte: Adaptada de *Global Hydrogen Review* (2022).¹⁴

No tocante aos possíveis processos de produção de H₂, estabeleceu-se uma tipologia de código de cores, em que, a depender da fonte de energia e da emissão de gases do efeito estufa, será classificado como cinza, azul ou verde, Figura 1.2.^{2,13}

	HIDROGÊNIO CINZA	HIDROGÊNIO AZUL	HIDROGÊNIO VERDE
PROCESSO	Reforma a vapor ao Gaseificação	Reforma ou gaseificação com captura de carbono	Eletrólise
FONTE DE ENERGIA	Combustíveis fósseis	Combustíveis fósseis	Energia elétrica de fontes renováveis
EMISSÕES ESTIMADAS NO PROCESSO	Reforma: 9 – 11 CO ₂ -eq/kg Gaseificação 18 – 22 CO ₂ -eq/kg	0,4 – 4,5 CO ₂ -eq/kg Assumindo a taxa de 98% a 68% de captura de carbono	0

Figura 1.2: Tipologia de código de cores da produção de H₂. Fonte: Adaptada de *International Renewable Energy Agency* (2020).²

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Atualmente, o principal processo de produção de H₂ é a partir da reforma a vapor do metano, recebendo a classificação cinza. Os processos classificados como azul e verde são as principais alternativas para substituí-lo.
2,13

O H₂ classificado como azul difere-se do cinza pela adição da etapa de captura de CO₂, sendo que a fonte de energia do processo é baseada nos combustíveis fósseis.^{2,13} A vantagem deste método seria o de continuar a utilizar as instalações referentes à produção do H₂ cinza, com o benefício da captura do CO₂.^{2,13} No entanto, vale a pena considerar a adição de custos referentes à captura, armazenamento e transporte de CO₂.^{2,13} Nesse sentido, o H₂ classificado como verde é o mais consistente com os planos para alcançar emissões líquidas zero, em que a energia elétrica advinda de fontes renováveis será utilizada para a produção de H₂ a partir do processo de eletrólise da água.
2,13

De acordo com a Figura 1.1 a somatória da produção de H₂ azul e verde no ano de 2021 foi inferior a 1; no entanto, a quantidade de H₂ produzida a partir da eletrólise da água teve um aumento de 20% em comparação ao ano de 2020, refletindo o aumento de desempenho dos eletrolisadores em função do investimento aplicado nesta tecnologia.¹⁴ Além disso, este mesmo relatório aponta que, se todos os projetos anunciados para a produção de H₂ via eletrólise da água forem efetivados, as projeções indicam a produção de 24 Mt de H₂ de baixa emissão para o ano de 2030.¹⁴

A versatilidade de aplicação do H₂ limpo tanto como matéria-prima, quanto como fonte energética, o colocam como ator principal do cenário das estratégias de descarbonização. Como exemplo, a Figura 1.3 reúne as principais potenciais aplicações do H₂ limpo.²

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

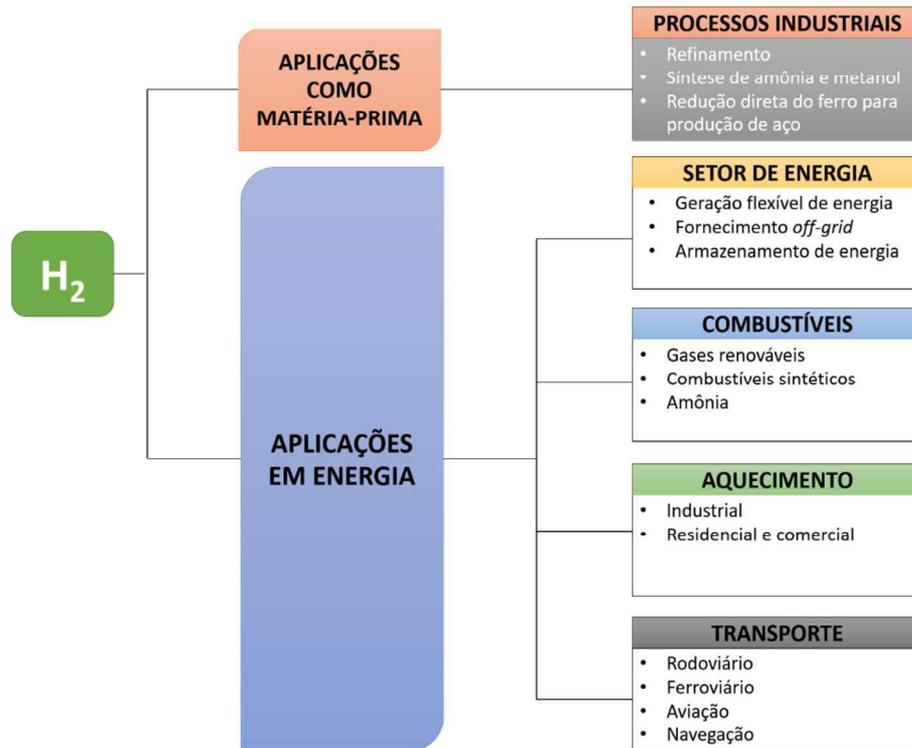


Figura 1.3: Utilizações potenciais para o hidrogênio limpo. Fonte: Adaptada de *International Renewable Energy Agency (2020)*.²

1.3 O processo de eletrólise da água

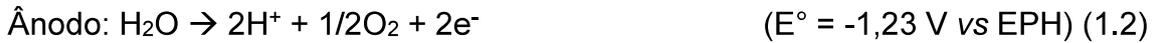
Tendo em vista que o H₂ classificado como verde é produzido pela eletrólise da água, reitera-se a importância de análise e descrição deste processo. Basicamente, um eletrolisador típico pode ser entendido como um sistema composto por um ânodo e um cátodo envolvidos por um eletrólito. Neste sistema ocorre a eletrólise, ou seja, um processo químico não espontâneo que utiliza energia elétrica para realizar a separação da molécula de água para produção de H₂, segundo a reação abaixo:¹⁶⁻¹⁸



Este processo compreende duas semi-reações de meia-célula, sendo elas a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) e a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), que ocorrem nos compartimentos catódico e anódico, respectivamente, segundo as reações 1.2 e 1.3 observadas para meio

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

ácido.¹⁹ Os potenciais das reações são referenciados ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).



O potencial de equilíbrio do processo é descrito pela Eq. 1.4 abaixo:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{ânodo}} - E^\circ_{\text{cátodo}} \quad (1.4)$$

A não-espontaneidade do processo pode ser verificada a partir do cálculo da energia de Gibbs padrão da reação, ΔG_R° pela Eq. 1.5, resultando no valor de 237,2 kJ mol⁻¹, o qual representa a energia elétrica mínima necessária para a produção de hidrogênio nas condições padrões de temperatura, T (298 K) e pressão, p (1 atm).¹⁶⁻¹⁸

$$\Delta G_R^\circ = -nFE^\circ \quad (1.5)$$

n = número de elétrons convertidos por molécula de H₂ = 2

F = constante de Faraday = 96.485 C mol⁻¹

E° = -1,23 V

Quando o sistema está fora das condições padrões, o potencial de equilíbrio, E_{eq} é determinado pelo E° com adição de um termo dependente tanto da T quanto das atividades das espécies de produto e reagente descrita pela Equação de Nernst, Eq. 1.6:¹⁶⁻¹⁸

$$E_{eq} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \log \frac{[a_{\text{produtos}}]}{[a_{\text{reagentes}}]} \quad (1.6)$$

R = constante dos gases

T = temperatura em Kelvin

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

n = número de elétrons

a = atividade

No entanto, deve-se lembrar que os potenciais dos eletrodos são diferentes dos valores de equilíbrio quando há passagem de corrente elétrica no sistema. Nesses casos, os desvios relacionados ao valor de equilíbrio são conhecidos por polarização eletródica, as quais podem ser: polarização por transporte de massa, polarização por ativação e polarização por queda ôhmica.¹⁶⁻¹⁸ A polarização por transporte de massa ocorre quando as espécies reagentes não chegam à superfície do eletrodo, por estarem em baixa concentração ou devido ao esgotamento da espécie reagente pelo fluxo de corrente. A polarização por ativação relaciona-se à energia de ativação do processo de transferência eletrônica. E, por fim, a polarização por queda ôhmica relaciona-se tanto ao circuito elétrico quanto ao iônico, refletindo às dificuldades do transporte eletrônico no sistema e de manutenção da eletroneutralidade da solução, respectivamente.¹⁶

Dessa forma, para que as reações RDH e RDO sejam iniciadas no eletrolisador, deve ser fornecido um valor de potencial além do valor de equilíbrio, o qual é conhecido como sobrepotencial, η , em que:¹⁶

$$\eta = E - E_{eq} \quad (1.7)$$

E = potencial aplicado.

Além disso, devido aos incrementos de resistência do eletrolisador (R_{el}), originadas pelos circuitos elétricos, eletrólito e o próprio desenho da célula, soma-se ao sistema o valor de potencial relacionado à esta queda ôhmica, iR_{el} . Por fim, tem-se que a voltagem operacional do eletrolisador, E_{cel} , pode ser descrita pela equação 1.8 a seguir:¹⁶⁻¹⁸

$$E_{cel} = E_{eq} + \sum n + i \sum R_{el} \quad (1.8)$$

em que,

$$\sum \eta = |\eta_{anodo}(j)| + |\eta_{catodo}(j)| \quad (1.9)$$

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Para mensurar a eficiência do processo de eletrólise da água calcula-se a razão entre o potencial de célula nas condições termodinâmicas de equilíbrio, $E_{eq} = 1,23 \text{ V}$ nas condições padrões, com o potencial real da célula, E_{cel} , medido nas condições de operação.¹⁶⁻¹⁸ Dessa forma, pode-se afirmar que o aumento da eficiência do processo de eletrólise da água está intrinsicamente relacionado tanto à diminuição do sobrepotencial relacionado às reações presentes no ânodo e no cátodo, quanto à diminuição das resistências relacionadas ao eletrolisador.¹⁶⁻¹⁸

1.4 A Reação de Desprendimento de Hidrogênio

O estudo fundamental da adsorção de H teve um papel central na eletroquímica moderna^{16,20}, enquanto que a RDH passou a ser uma das reações eletroquímicas mais investigadas, principalmente devido a importância prática para a indústria de produção de H_2 .¹⁷

Bockris e Potter²¹, em 1950, utilizaram o eletrodo de Ni para realizar as primeiras análises acerca do mecanismo da RDH, o qual, atualmente, é descrito por meio de três reações elementares: Volmer, Heyrovsky ou Tafel; descritas abaixo para o meio ácido, em que o M representa a superfície do catalisador:¹⁶



O mecanismo final poderá ocorrer mediante as reações de Volmer-Tafel ou então, Volmer-Heyrovsky, a depender de fatores como pH, potencial de eletrodo, assim como natureza, estrutura e disponibilidade de sítios ativos do electrocatalisador.^{17,22,23}

Conforme discutido anteriormente nas polarizações eletródicas, os sobrepotenciais relacionados à RDH podem ser resultado tanto do transporte de massa quanto da transferência de elétron na interface eletrodo/solução, cujas relações são analisadas pela Equação de Butler-Volmer, em que, na sua forma

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

reduzida para $\eta \ll 0$, é conhecido como equação de Tafel, $\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \log j_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \log j$

$$(1.10) \quad (1.10)^{20}$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \log j_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \log j \quad (1.10)$$

η = sobrepotencial

α = constante de transferência de elétrons

n = número de elétrons

j = densidade de corrente

j_0 = densidade de corrente de troca

A Eq. 1.10 geralmente é apresentada na forma de equação de primeiro grau, apresentada abaixo, e conhecida como Equação de Tafel: ²⁰

$$\eta = a - b \log j \quad (1.11)$$

A equação de Tafel foi proposta em 1905, pelo pesquisador que leva seu nome, para estudar a cinética da RDH na superfície do eletrodo de Pt em meio ácido, mas até hoje é utilizada para interpretar resultados experimentais de outros materiais eletródicos.¹⁶ Traçando-se o gráfico de η pelo logaritmo da densidade de corrente, $\log(j)$, é possível calcular os dois principais parâmetros de análise de um eletrocatalisador: coeficiente de Tafel, b (V dec⁻¹) e densidade de corrente de troca (j_0).¹⁶ Os significados termodinâmico e cinético destes parâmetros serão explicados com mais detalhes na discussão dos resultados no Capítulo 3.

1.5 Eletrocatalisadores para a RDH

A eletrocatalise pode ser definida como o processo em que uma reação eletroquímica ocorre com velocidades diferentes a depender do material eletródico, ou seja, o eletrocatalisador, que fornecerá os sítios ativos para a adsorção de reagentes e intermediários.¹⁶ Dessa forma, a investigação de materiais que atuem como eletrocatalisadores para a RDH constitui uma das

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

etapas fundamentais para o aumento da eficiência do processo de eletrólise da água para produção de H_2 .¹⁶⁻¹⁸

A atividade eletrocatalítica dos materiais para a RDH é dependente da força de interação entre a superfície do catalisador e o H adsorvido por meio da seguinte relação: se o H for fortemente adsorvido no sítio ativo do catalisador, a reação de dessorção do H_2 será dificultada, somando-se à inutilização do sítio ativo; por outro lado, a fraca adsorção do H impedirá a produção de H_2 pela ausência do intermediário de reação.^{17,24} Essa relação foi estudada em meio ácido para metais puros, cujos resultados foram reportados por Trasatti e colaboradores.²⁴ O gráfico da densidade de corrente em função da força de adsorção do H apresenta um formato característico, conhecido como *Volcano*, apresentado na Figura 1.4.

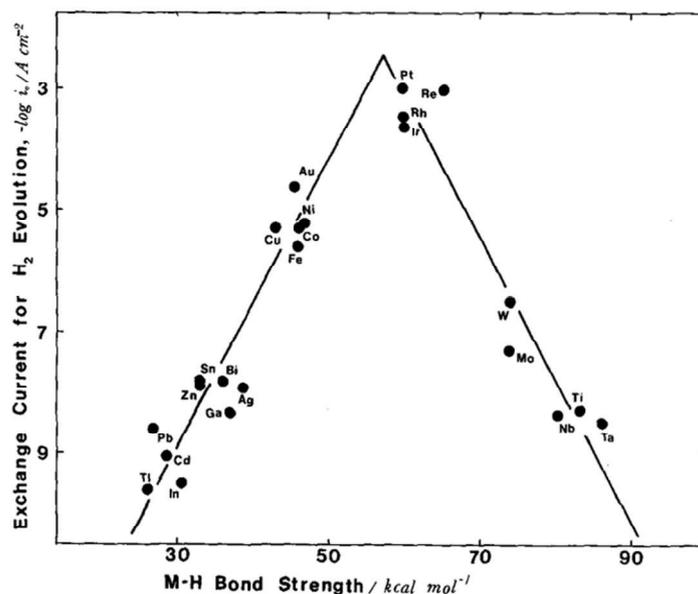


Figura 1.4: Densidade de corrente de troca para RDH em função da força de ligação do intermediário metal-hidrogênio durante a reação eletroquímica. Fonte: Adaptada de *J. Electroanal. Chem.*, 39,1972.²⁴

Ao se falar em eletrocatalisador para a RDH sabe-se que a platina é um dos mais eficientes, e os resultados da Figura 1.4 indicam o porquê: a Pt apresenta força de adsorção de H ideal para maximizar a densidade de corrente para a produção de H_2 .²⁴ No entanto, o alto custo devido à escassez na crosta terrestre evidenciou a necessidade da investigação de materiais alternativos à

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Pt, ou seja, que apresentem elevada atividade para a RDH, mas que sejam constituídos por elementos de menor custo relativo.²⁵⁻²⁹ Dentre as alternativas para o meio ácido, destacam-se a preparação e aplicação de eletrocatalisadores para a RDH baseados em sulfetos³⁰⁻³³, selenetos³⁴, fosfetos³⁵⁻³⁷ e nitretos³⁸ metálicos. Mais especificamente, os dicalcogenetos de metais de transição (DMT) estão em evidência devido às suas abundantes reservas no mundo e elevada atividade para a eletrocatalise da RDH.³⁹ Estes materiais apresentam fórmula química geral MX_2 , em que a letra M indica a existência de um metal de transição como Ta, Nb, Mo e W; e a letra X indica um calcogênio, ou seja, um elemento químico do grupo 16 da tabela periódica, ou mais precisamente, indica a presença de S, Se ou Te.⁴⁰

Os DMT podem ser vistos como uma subdivisão da categoria dos materiais que apresentam estrutura lamelar, como por exemplo o grafite, nitreto de boro e sulfeto de molibdênio.⁴¹ Com relação às ligações químicas presentes nestes materiais, tem-se que a estrutura intra-lamelar é formada por ligações covalentes entre o metal e o calcogênio, enquanto que a estrutura inter-lamelar ocorre mediante forças de van der Waals. Como resultado, as propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas dentro do plano diferem daquelas fora do plano, ou seja, geralmente são classificados como materiais anisotrópicos.⁴¹

A estrutura cristalina é uma das responsáveis por ditar as propriedades eletrônicas dos materiais, e, com relação aos DMT, existem dois tipos de fases.³⁹ Na fase 2H o átomo do metal de transição é coordenado por seis átomos do calcogênio em um arranjo trigonal prismático. Por outro lado, na fase 1T, o átomo do metal de transição apresenta uma coordenação octaédrica com o calcogênio, resultando em um material com propriedades metálicas.⁴² Os números em 1T e 2H referem-se ao número de camadas por célula unitária, em uma sequência de empilhamento com simetria tetragonal e hexagonal, respectivamente. Essas duas fases são apresentadas na Figura 1.5 a seguir.³⁹

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

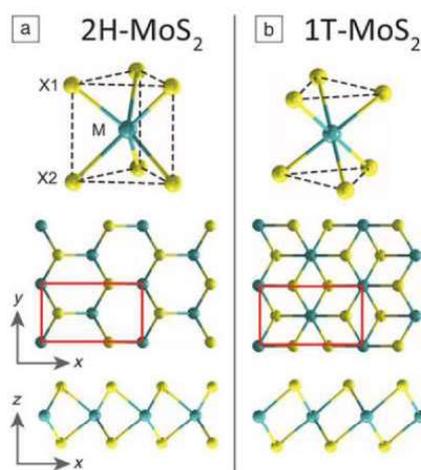


Figura 1.5: Modelo atômico para as diferentes fases do dicalgeneto de metal de transição MoS₂: (a) Fase 2H. (b) Fase 1T. Nota: M = metal de transição; X = dicalcogênio. Fonte: Adaptada de *MRS BULLETIN*, 2015, 40, p.586.⁴²

Os primeiros métodos utilizados para o preparo dos DMT foram a síntese baseada em soluções e a esfoliação química dos materiais já existentes na natureza, sendo que, somente em 1970 ocorreu a síntese dos primeiros filmes finos dos DMT.^{39,43} Uma das primeiras técnicas utilizadas foi a conversão de um filme de óxido de metal de transição, como o MoO₃, em MX₂, mediante exposição do óxido a um calcogênio na forma de vapor, como por exemplo o enxofre gasoso.³⁹ Além deste, utilizou-se também o método de transporte por vapor químico, no qual mistura-se quantidades estequiométricas do metal de transição com o calcogênio e um agente de transporte em um tubo selado à vácuo. Para este sistema, para haver a formação de cristais de MX₂, necessita-se de temperaturas de 700 a 1000 °C.³⁹

O MoS₂ é bem conhecido por sua utilização na indústria como catalisador do processo de hidrodessulfurização do petróleo. No entanto, a partir da década de 70 iniciou-se o estudo da sua utilização como eletrocatalisador para a RDH.⁴⁴ Os estudos iniciais envolvendo a atividade do MoS₂ para a RDH foram feitos por Tributsch e colaboradores⁴⁵, em um trabalho publicado em 1977. Neste estudo avaliou-se os cristais de MoS₂ para eletrocatalise da RDH. Os resultados obtidos na época mostraram que a performance do material não era adequada para o que estava sendo proposto devido à grande resistência interna do eletrodo.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

No entanto, foi somente partir do trabalho de Nørskov, Chorkendorff e colaboradores⁴⁶, publicado em 2005, que o MoS₂ voltou a ser foco de investigação para aplicação como eletrocatalisador da RDH. Neste trabalho, as bordas do MoS₂ foram identificadas como sítios ativo para a RDH, visto que a energia livre de adsorção do H nestes sítios era similar à Pt.⁴⁶ Em 2007, Jaramillo e colaboradores⁴⁷ identificaram que a densidade de corrente de troca dos cristais de MoS₂ era proporcional ao tamanho dos sítios de borda, compostos majoritariamente por átomos de S insaturados, e que os planos basais eram inativos para a RDH. Desde então, são apresentados na literatura diversos trabalhos em que buscou-se reduzir o tamanho do catalisador a fim de aumentar a exposição destes sítios.^{48–52} No entanto, a obtenção do MoS₂ cristalino geralmente envolve processos de mais de uma etapa, utilizando temperatura e pressão elevadas além de solventes tóxicos, como a hidrazina, por exemplo, aumentando o custo e tempo de produção final do catalisador.^{53,54}

Por outro lado, Merki e colaboradores⁵⁵ reportaram que o sulfeto de molibdênio amorfo, MoS_x, apresentava elevada atividade eletrocatalítica para a RDH, em comparação ao MoS₂ nanocristalino, podendo ser preparado por eletrodeposição. A primeira explicação para a origem da elevada atividade eletrocatalítica do MoS_x para a RDH, foi baseada no fato de que, as regiões insaturadas de Mo e S, ou seja, os defeitos da rede, seriam maximizados na estrutura amorfa.⁵⁶

Yano e colaboradores⁵⁷ avaliaram a implicação das bordas insaturadas de enxofre do MoS_x para a eletrocatalise da RDH. Este trabalho foi uma tentativa de elucidar o mecanismo reacional durante a eletrocatalise promovida pelo MoS_x. Para este estudo, os pesquisadores combinaram a espectroscopia de absorção de raios X *in situ* com a eletroquímica. O catalisador foi obtido pela técnica de eletrodeposição por voltametria cíclica em substrato de óxido de estanho dopado com índio (ITO). Com os resultados foi possível avaliar que o material recém preparado é similar ao MoS₃ e que permanece nessa forma até o estado pré-catalítico. No entanto, ao alcançar o estado catalítico, durante a voltametria linear, observou-se que o filme é reduzido para a forma amorfa do MoS₂. Além disso, a presença das unidades terminais de dissulfeto é concomitante com a presença de hidrogênio. Assim, os pesquisadores

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

sugeriram que a etapa determinante da velocidade para a RDH é a redução e protonação dessas unidades de dissulfeto no catalisador em questão.⁵⁷

A partir do conhecimento de que as bordas de enxofre insaturadas do MoS₂ são os sítios ativos para a eletrocatalise da RDH, buscou-se aprimorar a investigação da forma amorfa do material. Neste sentido, Tran e colaboradores⁵⁸, combinaram as técnicas espectroscópicas e eletroquímicas com a química quântica para investigar a estrutura e reatividade da forma amorfa do sulfeto de molibdênio. Os resultados revelaram a estrutura polimérica e a natureza molecular do MoS_x, a qual pode ser designada como um polímero de coordenação baseado nos *clusters* de [Mo₃S₁₃]²⁻ que compartilham os ligantes de dissulfeto. Além disso, apontaram que os centros catalíticos no interior do MoS_x são formados pelos sítios de defeito de Mo, como por exemplo as vacâncias de Mo insaturadas. Os sítios de defeito podem ser criados de duas formas: durante o crescimento do MoS_x ou na etapa de ativação eletroquímicas acompanhada da corrosão parcial do material.⁵⁸

A obtenção do MoS_x por eletrodeposição se mostra um método atraente no sentido de ser de fácil aplicação, resultar em filmes finos, uniformes e aderentes, e não necessitar de condições elevadas temperatura e pressão ou alto vácuo.⁵⁹ Além disso, é passível de ser aplicada em larga escala, utilizar substratos de diferentes materiais e em diferentes geometrias.⁶⁰ Possibilita o estudo de diversas variáveis de deposição como janela de potencial aplicado, velocidade de varredura, número de ciclos; além de serem empregadas diferentes técnicas em um mesmo método, como a eletrodeposição pulsada, varreduras lineares ou cíclicas e polarizações potencioestática ou galvanostática.⁵⁵

1.6 Eletrolisadores

O primeiro eletrolisador foi inventado 200 anos atrás², e desde então, otimizou-se o desenho e a composição dos eletrolisadores a fim de diminuir as resistências agregadas ao sistema. Atualmente, os principais sistemas de eletrólise da água podem ser divididos em dois tipos: (i) eletrolisador alcalino e (ii) eletrolisador por membrana trocadora de prótons (do inglês: *proton exchange membrane (PEM) water electrolyser, PEMWE*).^{19,61}

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A eletrólise alcalina é considerada uma tecnologia madura, empregada em nível comercial que utiliza catalisadores não nobres, como o Ni, em um meio reacional altamente alcalino (30-40 % KOH).⁶² Para separar o ânodo e o cátodo utiliza-se um diafragma poroso, constituído por óxido cerâmico. Este sistema apresenta densidade de corrente máxima reduzida devido, principalmente, à moderada mobilidade do OH⁻.⁶³ Além disso, o diafragma não é eficiente para prevenir o transporte de O₂ para a câmara catódica, o que, além de reduzir a eficiência de produção do H₂, compromete a segurança do sistema.^{64,65}

Por outro lado, o eletrolisador ácido do tipo PEM, Figura 1.6, é uma tecnologia relativamente nova, desenvolvida em 1955, mas que também atua em nível comercial, apresentando boa performance e estabilidade.^{66,67} Neste sistema utiliza-se uma fina membrana polimérica ácida (20-300 µm) como separador e como eletrólito sólido, a qual é mais efetiva tanto para a separação dos gases quanto para a diminuição da polarização ôhmica do sistema.⁶⁸⁻⁷⁰ O ambiente ácido (pH ~2) de operação em conjunto com os valores elevados de potencial aplicado para manter a densidade de corrente em 2 A cm⁻², demandam o uso de catalisadores estáveis, os quais, em geral, são constituídos por metais nobres como a Pt (RDH) e Ir (RDO).⁷¹⁻⁷³

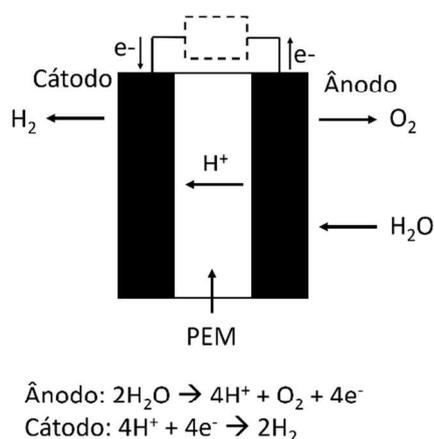


Figura 1.6: Representação esquemática do eletrolisador composto por membrana trocadora de prótons (do inglês: *Proton Exchange Membrane*, PEM).

Fonte: Adaptada de *Sustainable Energy Fuels*, 2020, 4, 2114.⁶⁵

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Um dos maiores desafios para a aplicação em escala industrial dos eletrolisadores PEM relaciona-se à durabilidade do sistema, a qual é afetada principalmente pela estabilidade tanto da membrana polimérica quanto dos catalisadores utilizados para a RDO e RDH.^{70,73-77} Catalisadores baseados em metais nobres como Pt e Ir são altamente estáveis e ativos para a RDH e RDO, respectivamente; no entanto, apresentam alto custo devido à baixa disponibilidade na crosta terrestre. Tendo em vista o objetivo futuro de produção de H₂ em larga escala, a grande demanda por esta classe de catalisadores pode ocasionar tanto o aumento do preço, já considerado alto, quanto no esgotamento das reservas disponíveis. Neste sentido, um dos focos de estudo concentra-se na busca por materiais alternativos aos metais nobres, ou seja, que sejam altamente ativos para a RDH e RDO mas formados por elementos mais abundantes e de baixo custo relativo.⁷⁸⁻⁸²

Embora os eletrodos baseados em MoS₂ apresentem resultados expressivos para a catálise da RDH, a maioria dos trabalhos avaliam a atividade electrocatalítica em testes de meia-célula, ou seja, na configuração de célula electroquímica comum de três eletrodos. Nesse sentido, é fundamental que a atividade do MoS₂ seja avaliada através da aplicação prática como cátodos no eletrolisador PEM.^{53,83,84}

O método de preparo dos catalisadores é reportado através de métodos complexos, envolvendo múltiplas etapas em condições de pressão e temperatura elevadas. Após o processo de síntese, o catalisador é obtido na forma de pó, precisando ser dispersado em solventes com adição de ionômeros, os quais atuam na aderência do catalisador na camada de difusão gasosa (CDG).⁸⁵⁻⁸⁹ Além disso, os ionômeros também atuam na maximização da área electroquímica dos catalisadores preparados na forma de pó. No entanto, este procedimento pode ser ineficaz para a adesão do catalisador ao substrato, além da possibilidade do ionômero bloquear os sítios ativos da superfície do catalisador, diminuindo a eficiência máxima do sistema.⁹¹

Por outro lado, a eletrodeposição é um procedimento de uma etapa que permite a deposição direta do catalisador na CDG, resultando na formação de um filme com espessura comparativamente mais fina ao catalisador que foi preparado na forma de pó e disperso na CDG.⁹² Por consequência, um filme mais fino apresentará menor queda ôhmica e um regime de *bulk* mais simples.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.7 O efeito do substrato

Para que o eletrocatalisador seja aplicado na reação eletroquímica de interesse ele precisará ser suportado sobre outro material, e, portanto, o tipo de substrato utilizado poderá ser decisivo na cinética de reação, visto que atuará na injeção ou coleta dos transportadores de carga do eletrocatalisador.^{92–96}

Neste sentido, tendo em vista que uma das temáticas da eletrocatalise envolve a busca de caminhos que acelerem o processo de interesse,¹⁶ e que o tipo de material utilizado terá um papel importante tanto no acoplamento elétrico quanto na resistência formada entre o substrato e o catalisador⁹⁷, o estudo do material do substrato pode ser uma interessante direção para o aprimoramento da eficiência de produção de H₂ do eletrocatalisador.

A preparação de nanoestruturas cristalinas de MoS₂ é normalmente relatada por rotas reacionais que exigem pressão e temperatura elevadas.^{42,98–102} Na maioria delas, o catalisador preparado é suportado em substrato condutores como FTO, ITO e carbono vítreo. Estes mesmos substratos também são utilizados para técnicas de deposição direta como a eletrodeposição ou deposição química.^{55,103,104} Assim, essa foi uma das razões principais pela qual o presente trabalho também iniciou os estudos de eletrodeposição do MoS_x utilizando o FTO como substrato.

No entanto, a literatura aponta que o sulfeto de molibdênio, em sua forma cristalina ou amorfa, apresenta intrínseca baixa condutividade elétrica, assim como sítios ativos limitados, os quais diminuem a eficiência máxima do processo de transferência de elétron.^{45,105,106} Deste modo, tem-se que uma das possíveis estratégias para o aprimoramento da condutividade elétrica dos eletrocatalisadores baseados em MoS₂, envolve a utilização de substratos ideais que não somente melhorem a condutividade do catalisador, mas que também promovam o aumento da exposição dos sítios ativos.

Devido a sua excelente condutividade eletrônica e estabilidade química, é reportado na literatura a utilização de substratos baseados em alótropos de carbono como grafeno ou óxido de grafeno reduzido, assim como nanotubos e nanoesferas de carbono.^{92,107–114} Mesmo sendo uma alternativa eficaz no que tange à condutividade elétrica, estes substratos apresentam

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

questões relacionadas ao custo relativo, assim como envolvimento de etapas adicionais e complexas para obtenção do eletrodo final.

Dessa forma, este presente trabalho optou por avaliar qual seria o efeito do uso de diferentes substratos tanto no crescimento do filme de MoS_x , quanto na sua composição estrutural, e qual seria o efeito resultante na atividade eletrocatalítica para RDH. Como primeira alternativa, escolheu-se avaliar o uso do substrato de Ti, o qual é de fácil obtenção e baixo custo relativo, podendo ser facilmente aplicado em larga escala; além de ser quimicamente estável em solução ácida, condição em que será aplicado como cátodo da RDH. Sabendo que este metal se encontra passivado, ou seja, com algum óxido em sua superfície, depositou-se o MoS_x sobre óxidos de Ti, na forma de filme e na forma de nanotubos. Por fim, visando aplicação como cátodo no eletrolisador PEM utilizado no *Jülich Forschungszentrum*, investigou-se as condições de eletrodeposição do MoS_x em substrato de papel de carbono, o qual é utilizado como camada de difusão gasosa no compartimento catódico deste tipo de eletrolisador.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento e avaliação de cátodos baseados no eletrocatalisador MoS_x obtidos pelo processo de eletrodeposição para a eletrólise da água visando a produção de hidrogênio. Dentro deste contexto espera-se o entendimento do processo catalítico de filmes amorfos de MoS_x eletrodepositados sobre diferentes substratos para a RDH. Para a melhor compreensão do estudo proposto, destacam-se os seguintes objetivos específicos:

- a) Sintetizar o MoS_x por eletrodeposição utilizando a técnica da voltametria cíclica.
- b) Verificar a influência da concentração da solução precursora e do número de ciclos de deposição do MoS_x na atividade eletrocatalítica para a RDH.
- c) Verificar o efeito dos substratos de FTO, Ti, TiO_2 (filme e nanotubos) e papel de carbono na morfologia, estrutura e composições elementar e química do MoS_x preparado por eletrodeposição.
- d) Verificar o efeito dos substratos de FTO, Ti, TiO_2 (filme e nanotubos) e papel de carbono na atividade eletrocatalítica para a RDH do cátodo preparado.
- e) Avaliar a eficiência eletrocatalítica para a RDH do eletrocatalisador MoS_x aplicado como cátodo no eletrolisador composto por membrana trocadora de prótons.

EXPERIMENTAL

Capítulo 2

2. Experimental

Neste capítulo serão apresentados os reagentes utilizados bem como o detalhamento das metodologias empregadas na síntese, caracterização e aplicações dos eletrodos produzidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes empregados na síntese dos materiais produzidos e caracterizados nesta tese foram utilizados sem nenhum processo de purificação adicional e estão especificados na Tabela 2.1. Todas as soluções foram preparadas com água purificada obtida por um sistema Millipore Milli-Q.

Tabela 2.1 Lista de materiais e reagentes utilizados e suas especificações.

Nome	Fórmula química	Pureza (%)	Marca
Hidróxido de sódio	NaOH	95,0	Synth
Acetona	C ₃ H ₆ O	98,5	Synth
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	98,0	Synth
Tetratimolibdato de amônio	(NH ₄) ₂ MoS ₄	99,99	Sigma-Aldrich
Perclorato de sódio	NaClO ₄	99,99	Merck
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Composição de 97%	Sigma-Aldrich
Nitrogênio	N ₂	99,0	Linde
Fosfato de sódio monobásico	NaH ₂ PO ₄	99,0	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	KOH	85,0	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	Composição de 37%	Sigma-Aldrich
Ácido fluorídrico	HF	Composição de 37%	Sigma-Aldrich
Isopropóxido de titânio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	97	Sigma-Aldrich

EXPERIMENTAL

2.2 Eletrodos e Células Eletroquímicas

No desenvolvimento do trabalho utilizou-se como eletrodo auxiliar uma placa de Pt com pureza de 99,9 % e 1 cm² e como eletrodo de referência o Ag/AgCl/Cl⁻(KCl sat.), preparado no laboratório.

Como eletrodos de trabalho foram utilizados diferentes substratos, os quais são descritos abaixo:

1. Placa de vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor (do inglês: *fluorine-doped tin oxide (FTO)*), Sigma-Aldrich, com resistividade elétrica de 7 Ω sq⁻¹, de 1 cm x 2 cm, sendo a área exposta para a deposição de 1 cm x 1 cm. Os substratos de FTO foram limpos em etanol, água deionizada e acetona. Para todos os solventes os substratos foram deixados em banho ultrassônico durante 5 min. Finalizado o processo de limpeza, as placas foram armazenadas em água deionizada.

2. Folha de Titânio (Ti), Alfa Aesar com espessura de 0,25 mm e pureza de 99,5 % (base metálica). A área do eletrodo era de 1 cm x 2 cm, sendo a área exposta para a deposição de 1 cm x 1 cm. As folhas foram desengraxadas em solução 10% (m/m) de KOH e então, realizou-se o tratamento com HCl 30% (m/m) a 100 °C por 1 h. Por fim, as folhas foram lavadas em água destilada e secas com N₂.

3. Nanotubos de TiO₂ (TiO₂ NT): Os eletrodos de nanotubos de dióxido de titânio (TiO₂) foram produzidos por oxidação de placas de titânio (*Sigma Aldrich*, pureza de 99,5%, 0,3 mm). A área do eletrodo era de 1 cm x 2 cm, sendo a área exposta para a deposição de 1 cm x 1 cm. As placas de titânio foram limpas em meio de acetona, álcool isopropílico e água por 20 minutos em cada um deles. Após este procedimento, estas placas foram secas pela passagem de gás N₂. Estas chapas foram transferidas para um reator eletroquímico, onde agiu como ânodo, sob potencial de 20 V durante 2 horas, e uma placa de rutênio foi utilizada como cátodo. Neste sistema utilizou-se um eletrólito de suporte contendo íons fluoreto (solução de NaH₂PO₄ 1,0 mol L⁻¹ + 0,3 % HF). Após o término da anodização, as placas foram lavadas com água deionizada, secas em gás nitrogênio e calcinadas em mufla a 450 °C por um período de 2 horas.

EXPERIMENTAL

4. Filme de TiO₂: O filme fino de TiO₂ foi preparado em substrato de titânio metálico pela técnica de *spin coating*. A área do eletrodo era de 1 cm x 2 cm, sendo a área exposta para a deposição de 1 cm x 1 cm. Primeiramente, as placas de titânio (*Sigma Aldrich*, pureza de 99,5%) foram limpas conforme descrito acima. Em seguida, para a obtenção do filme fino de dióxido de titânio utilizou-se 100 µL de solução de isopropóxido de titânio 30% em isopropanol, sob rotação a 300 rpm por 30 segundos sob atmosfera de N₂. Por fim, realizou-se tratamento térmico a 450 °C por 2 horas com rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. O filme foi resfriado também a 2 °C min⁻¹ até temperatura ambiente antes de ser retirado do forno.

5. Papel de Carbono (PC), Toray paper, código TGP-H-090, espessura de 0,28 mm, porosidade de 78 %, resistividade elétrica de 5,6 mΩ cm. Este substrato foi modificado com MoS_x por eletrodeposição e foi empregado nos estudos dos eletrolisadores do tipo PEM. Dois diferentes tamanhos de eletrodos foram utilizados, como 1 cm x 1 cm e de 4,2 cm x 4,2 cm (17,64 cm²), dependendo da célula empregada no estudo da RDH. Este tamanho maior era necessário para os testes nos eletrolisadores em uso no *Jülich Forschungszentrum*. A fim de aumentar a hidrofiliabilidade do substrato de papel de carbono, realizou-se tratamento em HNO₃ 30% (m/m) a 50 °C durante 30 min. Ao final, os substratos foram lavados em água deionizada diversas vezes e secos à vácuo em 60 °C por 12 h.

No desenvolvimento do trabalho foram utilizados diferentes tipos de células, dependendo de sua aplicação, as quais são descritas abaixo.

Para os experimentos de eletrodeposição de MoS_x crescidos sobre os diferentes substratos descritos acima e estudo do desempenho dos catalisadores na RDH, utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro borossilicato encamisada e com tampa de teflon. A célula possui volume interno de 30 mL e a tampa possui entradas para borbulhador de vidro para gás, eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência. A célula eletroquímica com a tampa e os eletrodos são apresentados na Figura 2.1 abaixo.

EXPERIMENTAL

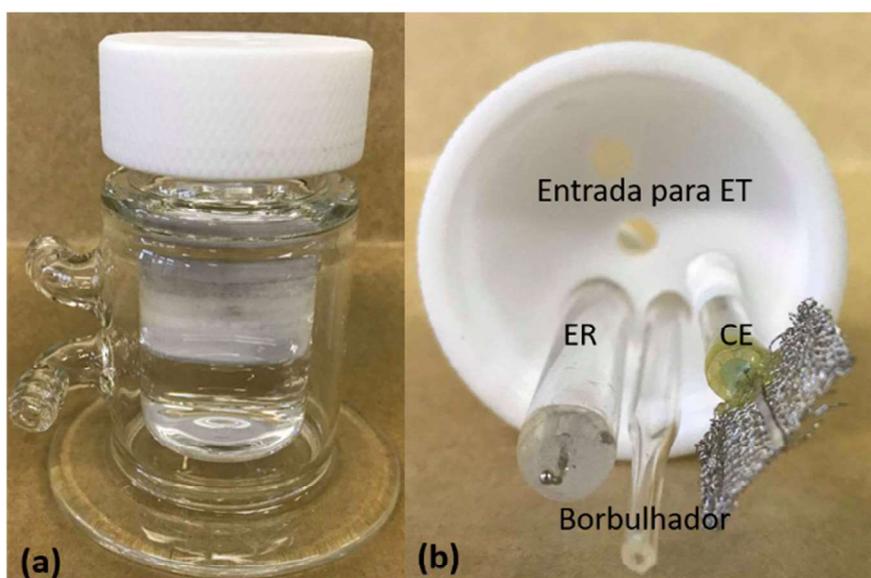


Figura 2.1: (a) Célula eletroquímica de vidro borossilicato encamisada. (b) Tampa de teflon com entrada para eletrodo de trabalho (ET) e os eletrodos de referência (ER), borbulhador e contra eletrodo (CE) (b).

A célula de eletrodeposição utilizada para preparar os eletrodos de 1 cm^2 não apresentava volume adequado para a preparação de eletrodos maiores. Assim, a eletrodeposição no eletrodo de $17,64 \text{ cm}^2$ foi realizada em uma célula eletroquímica adaptada, apresentada na Figura 2.2.



Figura 2.2: (a) Célula eletroquímica adaptada para preparar o cátodo MoS_x/PC com $17,64 \text{ cm}^2$. (b) Tampa da célula eletroquímica adaptada com os eletrodos de trabalho, auxiliar (placa de grafite), e referência (Ag/AgCl). *Inset*: eletrodo

EXPERIMENTAL

após a deposição do filme de MoS_x com solução 10 mmol L^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ durante 50 ciclos. Eletrodo no tamanho $4,2 \text{ cm} \times 4,2 \text{ cm}$.

Os estudos da RDH nos eletrolisadores do tipo PEM foram realizados em um eletrolisador com entrada de solução e saída de gases apresentado na Figura 2.3.

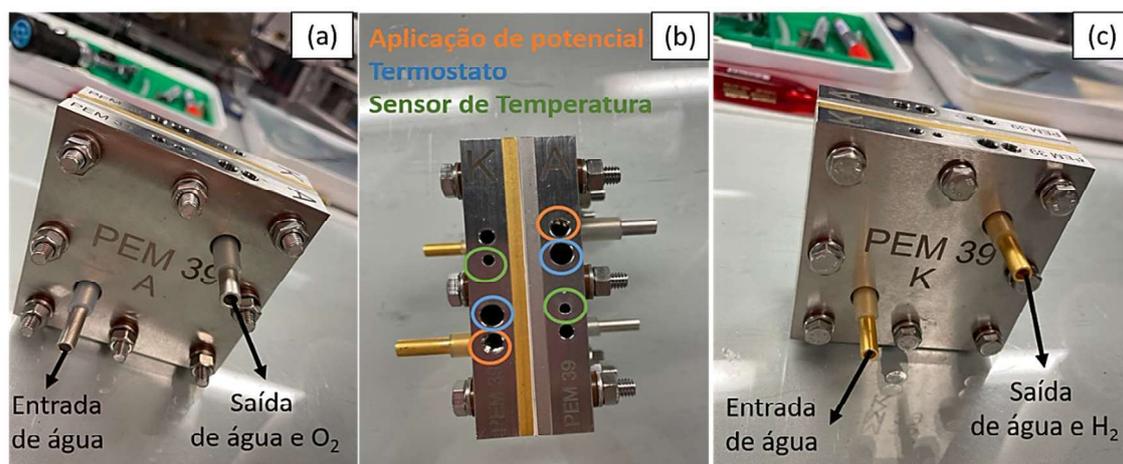


Figura 2.3: (a) Compartimento anódico. (b) Visão vertical apresentando as conexões do eletrolisador. (c) Compartimento catódico.

Uma representação esquemática da montagem da célula é apresentada na Figura 2.4, sendo que, para o presente trabalho, o material do cátodo, MoS_x , foi eletrodepositado diretamente na camada de difusão gasosa constituída pelo papel de carbono. O ânodo foi depositado na membrana Nafion 117 por prensagem à quente, o qual foi produzido por um técnico do *Jülich Forschungszentrum*, sendo que não tive acesso a detalhes mais específicos da sua preparação. A exigência de manter a configuração do ânodo depositado na membrana foi feita pelo meu supervisor do exterior, pois ele gostaria que, para melhor avaliação dos resultados, apenas um compartimento (cátodo) fosse alterado com relação ao original, ou seja, ao uso de Pt como eletrocatalisador. A área ativa dos catalisadores era de $17,64 \text{ cm}^2$.

EXPERIMENTAL

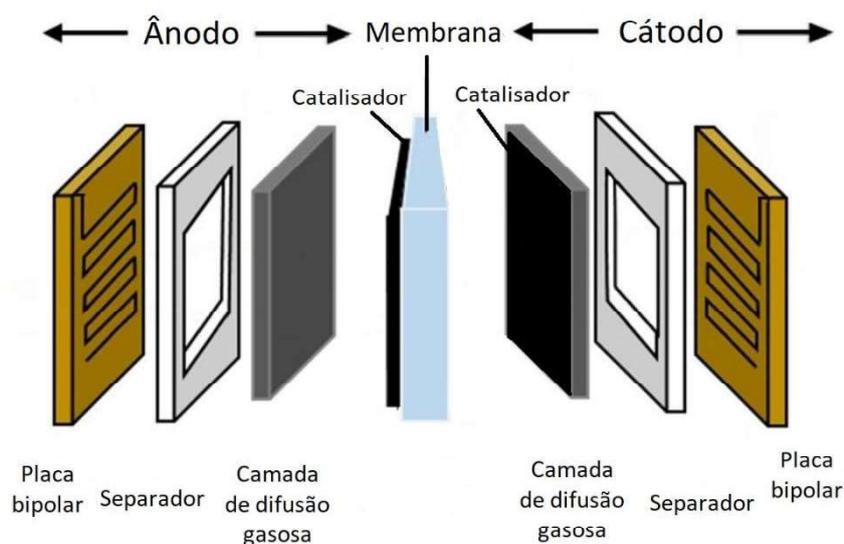


Figura 2.4: Representação esquemática de montagem do eletrolisador PEM. Adaptada de HORIBA Scientific.¹¹⁵

2.3 Metodologias

2.3.1 Preparação dos filmes de MoS_x

Os filmes foram preparados em diferentes substratos por eletrodeposição utilizando o método da voltametria cíclica (VC) no intervalo de potencial $-1,0 \text{ V}$ a $0,1 \text{ V}$ vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (KCl sat.) na velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , variando-se o número de ciclos em 05, 25 e 50. O banho de deposição de MoS_x foi composto por $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ nas concentrações 2, 4, 6 e 10 mmol L^{-1} em eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$. Antes da eletrodeposição, a solução foi desaerada por 15 minutos, mantendo o fluxo de N_2 durante o experimento.

2.3.2 Caracterização física

Para as medidas de difração de raios X (DRX) utilizou-se um difratômetro de raios X Shimadzu modelo XRD – 6000. A radiação produzida pelo tubo de cobre era $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda $1,54 \text{ \AA}$, a qual foi produzida mediante uma voltagem de aceleração de $40,0 \text{ kV}$ e uma corrente de feixe de $30,0 \text{ mA}$. A faixa de 2θ investigada foi de 10 a 60° com velocidade de varredura de $2,0^\circ \text{ min}^{-1}$ e operando com passo de $0,0200^\circ$. Para a indexação dos padrões de difração utilizou-se o software *Crystallographica Search-Match* versão 2.1.1.1.

EXPERIMENTAL

Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro micro Raman SENTERRA (Bruker). O laser possuía comprimento de onda de 532 nm e potência de 10 mW. O número de acumulações obtidas para cada espectro foi de 3 com um tempo de integração de 8 s, e resolução aproximada de 3-5 cm^{-1} .

As micrografias dos filmes foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura de modelo FEI-Inspect F50. Os espectros de energia dispersiva de raios-X (FEI-XL30-FEG com um detector *Oxford Instruments-Link ISIS 300*) dos filmes foram obtidos no mesmo microscópio.

A espessura do filme de sulfeto de molibdênio em substrato de titânio foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura (FEI Vectra-IET) integrado a um feixe de íons (do inglês: *focused ion beam, FIB*).

Os espectros de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês: *X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*) foram obtidos em um espectrômetro Scienta Omicron (ESCA 2SR) com fonte de radiação Al $K\alpha$ (1486,7), em que as posições de pico foram calibradas com relação ao pico de carbono 1 s em 284,7 eV. O *software CasaXPS* (versão 2.3) foi utilizado para a quantificação elementar a partir do espectro. Este *software* também foi utilizado para a deconvolução dos espectros de alta resolução dos elementos Mo e S.

Para as análises de espectroscopia de massa por plasma acoplado indutivamente (do inglês: *inductively coupled plasma mass spectroscopy, ICP-MS*) a digestão da amostra foi realizada em recipiente fechado em sistema micro-ondas com 3 mL HNO_3 / 1 mL H_2O_2 . Os recipientes foram aquecidos a 160 °C em 20 min e mantidos nessa temperatura por 15 min. Cada solução de digestão foi transferida e completada até um volume total de 10 mL. 3 diluições paralelas de cada amostra (500 vezes) foram feitas e analisadas. Esta análise foi realizada por um técnico do *Jülich Forschungszentrum*.

2.3.3 Caracterização eletroquímica

O estudo do desempenho dos catalisadores para os diferentes substratos foi realizado por voltametria linear em solução 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 (pH 0), com início em 0,3 V e finalizado em -0,6 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (KCl sat.) na velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . Antes dos experimentos o eletrólito foi desaerado durante 15 min com N_2 , mantendo o fluxo durante a realização das medidas. Um potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N foi utilizado para a realização das

EXPERIMENTAL

medidas eletroquímicas empregando as técnicas de voltametrias cíclica, linear de varredura e potenciostática. O *software* utilizado para realizar estas técnicas eletroquímicas foi o Nova versão 2.1.

Os valores de potenciais estão referenciados ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), mas para os experimentos utilizou-se o eletrodo de referência $\text{Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}$. Para a conversão dos potenciais utilizou-se a seguinte equação:

$$E_{(\text{EPH})} = E_{\text{Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}} + (0,059 \times \text{pH}) \text{ V} \quad (2.1)$$

A partir da curva de polarização obtida em estado quase estacionário, foi possível determinar os seguintes parâmetros eletroquímicos para a RDH: sobrepotencial a -10 mA cm^{-2} , coeficiente de Tafel (b) e a densidade de corrente de troca (j_0), sendo que estes dois últimos foram obtidos a partir da equação 1.11. O fator j_0 corresponde a intercepção em $\eta = 0$ na região linear da curva de Tafel e, assim, reflete a atividade eletrocatalítica intrínseca do material.¹¹⁶ Devido à grande quantidade de bolhas de H_2 produzidas em altos valores de sobrepotencial, o valor do $\log(j)$ tende a desviar da relação linear. Por isso, o ajuste linear à equação de Tafel é determinado em baixos valores de sobrepotencial.¹¹⁷

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada em $-0.347 \text{ V vs Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}$ com uma frequência aplicada variando de 10 kHz a 0.1 Hz e uma amplitude de potencial de 5 mV .

O envelhecimento dos eletrodos foi avaliado por voltametria cíclica entre os potenciais $-0,1 \text{ V}$ e $-0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl/Cl}^-_{(\text{KCl sat.})}$ durante 1000 ciclos a 100 mV s^{-1} .

A área de superfície eletroquimicamente ativa foi avaliada por voltametria cíclica no intervalo de potencial referente à região que apresentava comportamento capacitivo. As velocidades de varredura aplicadas foram $10, 20, 40, 80, 160$ e 160 mV s^{-1} em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

No caso dos estudos de RDH no eletrolisador do tipo PEM foi utilizado o eletrodo MoS_x/PC como cátodo, enquanto o ânodo foi composto por Ir depositado em membrana de Nafion 177 ($2,1 \text{ mg cm}^{-2}$). Tecido de Ti foi

EXPERIMENTAL

utilizado como camada de difusão gasosa (CDG) no lado anódico, sendo que o substrato de papel de carbono do cátodo também atuou como a CDG no compartimento catódico. Separadores com espessura de 200 e 351 μm foram utilizados para os compartimentos catódico e anódico, respectivamente. A área ativa foi de 17,64 cm^2 . O torque utilizado para montagem das células foi primeiramente fixado em 4 N.m e depois em 6 N.m. Água deionizada foi pré-aquecida a 80 $^{\circ}\text{C}$ e então injetada no eletrolisador com o fluxo de 25 mL min^{-1} . O desempenho do eletrolisador foi testada nos potenciais de 1,45 a 2,0 V com um intervalo de 0,05 V. Cada potencial foi mantido por 5 min. Ao final, realizou-se teste de estabilidade aplicando 1,9 V por 8 h e novamente realizada a medida nos potenciais de 1,45 a 2,0 V com um intervalo de 0,05 V sendo cada potencial mantido por 5 min.

Capítulo 3

Neste capítulo serão apresentados alguns dos resultados mais relevantes que foram obtidos durante a realização deste projeto de doutorado direto, os quais foram reunidos para publicação em dois artigos.

Seção 3.1:

- *Facile One-Step Electrodeposition Fabrication of Amorphous MoS₂ catalyst in Titanium for Hydrogen Evolution Reaction. J. Braz, Chem. Soc., Vol. 30, No. 10, 2210-2218, 2019.*

Seção 3.2:

- *The Substrate Morphology Effect for Sulfur-Rich Amorphous Molybdenum Sulfide for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. Journal of The Electrochemical Society, Vol. 169, 026519, 2022.*

Além disso, na Seção 3.3, serão apresentados os resultados obtidos durante o estágio de pesquisa no exterior no *Jülich Forschungszentrum no Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK) no departamento Elektrochemische Verfahrenstechnik_(IEK-14) na cidade de Jülich na Alemanha pelo período de 6 meses com o projeto intitulado “MoS₂-based compounds prepared by electrodeposition as cathodes for Proton Exchange Membrane (PEM) water electrolysis”.*

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MoS_x/FTO e MoS_x/Ti

O estudo da eletrodeposição do MoS_x foi iniciado em substrato de FTO pois a literatura apresentava a utilização deste tipo de material tanto para a obtenção do catalisador por métodos químicos como eletroquímicos. No entanto, tendo em vista o sobrepotencial comparativamente elevado dos eletrodos que foram preparados, optou-se por realizar a eletrodeposição do MoS_x em substrato de Ti, pois este material apresenta menor resistividade elétrica de superfície, comparado ao FTO, além de ser um material de fácil obtenção, baixo custo relativo e estável em meio ácido. Visando comparar o efeito do substrato na atividade electrocatalítica do eletrodo preparado, utilizou-se no substrato de Ti as mesmas condições de eletrodeposição do MoS_x em FTO.

3.1.1 Estudo da eletrodeposição do MoS_x em FTO

Para a preparação dos filmes de MoS_x pelo método da eletrodeposição foram utilizadas soluções precursoras de (NH₄)₂MoS₄ em NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte, não havendo dificuldade para a solubilização desses sais em água. A solução precursora resultante era transparente e apresentava coloração vermelha-amarronzada, conforme pode ser observado na Figura 3.1.



Figura 3.1: Solução precursora de (NH₄)₂MoS₄ em eletrólito de NaClO₄ para preparação dos filmes de MoS_x pela técnica da eletrodeposição.

O método utilizado para a eletrodeposição do MoS_x foi a voltametria cíclica. Primeiramente, a fim de realizar análise inicial dos parâmetros aplicados na eletrodeposição dos filmes de MoS_x, optou-se por variar a concentração da solução precursora em 2, 4 e 6 mmol L⁻¹ e, para cada solução, preparar filmes

RESULTADOS E DISCUSSÃO

variando-se o número de ciclos de deposição em 05, 25 e 50 ciclos, totalizando nove eletrodos, conforme descrição na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Descrição das condições de obtenção dos eletrodos MoS_x/FTO.

Eletrodo	Solução precursora (mmol L ⁻¹)	Nº de ciclos de deposição
1		05
2	2	25
3		50
4		05
5	4	25
6		50
7		05
8	6	25
9		50

A Figura 3.2 mostra o perfil dos voltamogramas cíclicos obtidos para a solução 4 mmol L⁻¹ (NH₄)₂MoS₄ em 0,1 mol L⁻¹ NaClO₄, pH 6.8 no substrato de FTO.

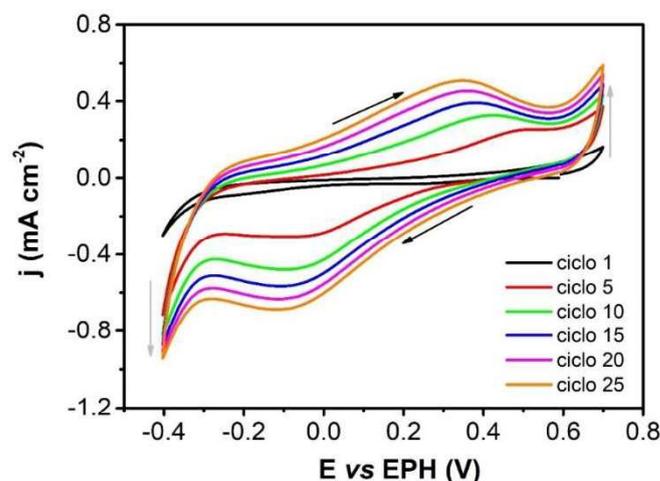


Figura 3.2: Voltamogramas cíclicos representativos da deposição do MoS_x no substrato de FTO em 4 mmol L⁻¹ (NH₄)₂MoS₄ em 0,1 mol L⁻¹ NaClO₄ na velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

No primeiro ciclo os valores de corrente eram pequenos, mas com o aumento do número de ciclos é possível observar a definição de um pico de oxidação em 0,3 V, e um pico de redução em -0,1 V. Além disso, observa-se

RESULTADOS E DISCUSSÃO

também um aumento das correntes de oxidação e de redução nos limites positivos e negativos, respectivamente, do intervalo de potencial aplicado. Conforme apresentado na Figura 3.3, a evolução dos ciclos de deposição é concomitante ao crescimento de um filme de coloração marrom, sendo este o primeiro indício da efetividade de deposição do catalisador.

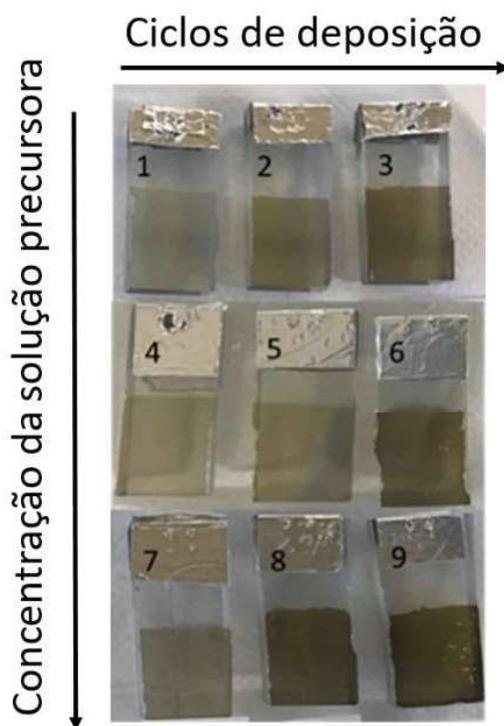
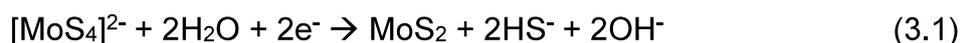


Figura 3.3: Imagens dos eletrodos MoS_x/FTO recém-preparados.

Nos ciclos de deposição iniciais, Figura 3.2, a deposição redutiva é observada entre -0,1 V e -0,4 V, Eq. 3.1, a qual foi primeiramente descrita por Lévy-Clément e colaboradores.¹¹⁸ Nesta reação, os grupos aniônicos formados juntamente ao MoS₂ poderão se coordenar ao molibdênio e formar oxissulfetos metálicos.²⁹



A presença de um evento de oxidação, começando em -0,3 V até 0,6 V, está associada à deposição oxidativa, a qual pode ocorrer mediante a reação apresentada na Eq. 3.2, em que ocorre a co-deposição de MoS₃ e S.²⁹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Além disso, também é relatada a formação de MoS₃ a partir do MoS₂ pré-depositado (Eq. 3.3).¹¹⁹



O aumento do número de ciclos torna evidente o processo de redução iniciado em 0,1 V até -0,3 V, o qual é associado à corrosão redutiva, (3.4, em que, segundo Vruble e Hu, ocorre o consumo de aproximadamente 70% do filme recém preparado.²⁹



No entanto, a literatura também aponta que a redução do MoS₃ pode ocorrer mediante outras reações, como a descrita por Tan e colaboradores¹¹⁹, em que o MoS₃ fornecerá sítios para formação do MoS₂ através da reação com MoS₄²⁻, no processo via 4 elétrons descrito na Eq. 3.5.



Com o aumento do número de ciclos, observa-se a formação de um ombro largo de oxidação centrado no potencial de 0,3 V. Acredita-se que o mesmo não esteja relacionado a processos de deposição e corrosão, mas sim à expressiva corrente capacitiva relativa à porosidade do filme preparado.^{29,120}

A fim de avaliar a presença de S e Mo nos filmes eletrodepositados, realizou-se a análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). No gráfico da Figura 3.4a, além do S e Mo, também é possível verificar a presença dos elementos O, F e Sn, sendo que F e Sn estão relacionados ao substrato de FTO utilizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

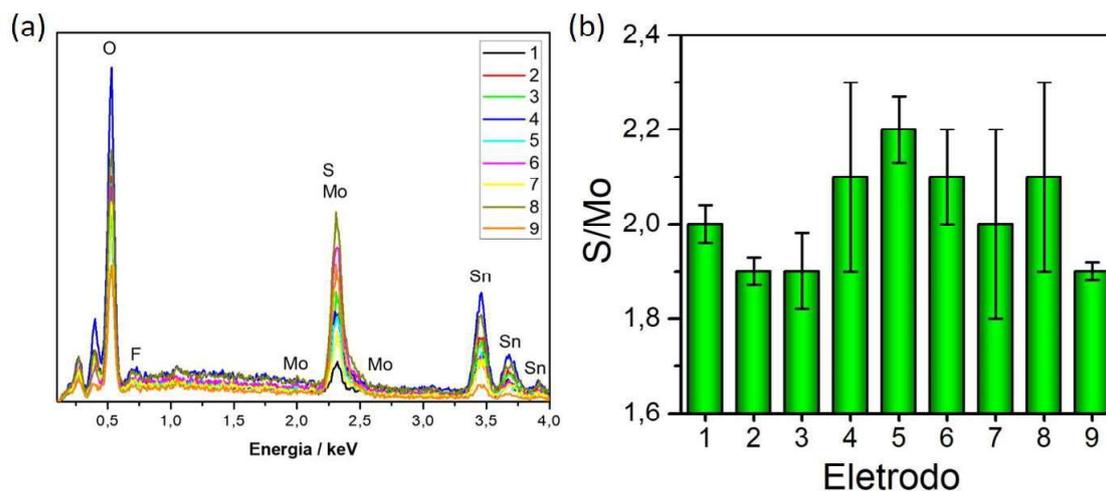


Figura 3.4: (a) Espectro de EDX e (b) análise da razão elementar S/Mo obtida para o conjunto de nove eletrodos preparados.

A análise da razão elementar S/Mo é apresentada na Figura 3.4b. Tendo em vista a gama de possibilidades reacionais, discutida na análise das reações químicas relacionadas ao crescimento do filme, é esperado que a técnica de voltametria cíclica resulte na formação de filmes compostos por MoS_3 e MoS_2 e que, portanto, o filme resultante não seja estequiométrico. Isso justifica a presença de barras de erro expressivas como a observada na maioria dos eletrodos preparados. Acredita-se que devido ao seu caráter não-estequiométrico, o filme de sulfeto de molibdênio depositado pode ser amorfo sendo referenciado através da fórmula MoS_x ($x = 2-3$)⁵⁵, em contraste à estrutura nanocristalina altamente ordenada referenciada como MoS_2 .⁵⁴

Após a deposição deste conjunto composto por nove eletrodos MoS_x/FTO , desejou-se avaliar qual condição de deposição que resultou no eletrodo com maior atividade eletrocatalítica para a RDH, a qual, neste primeiro momento, seria avaliada principalmente pelo valor de sobrepotencial na densidade de corrente de -10 mA cm^{-2} (η_{10}). Assim, os eletrodos foram avaliados para a eletrocatalise da RDH a partir de voltametria linear de varredura em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a 5 mV s^{-1} .

A Figura 3.5a apresenta as curvas de polarização resultantes, em que o aumento exponencial da corrente catódica, em função do potencial aplicado, indica que os nove eletrodos preparados apresentaram atividade eletrocatalítica para a RDH.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

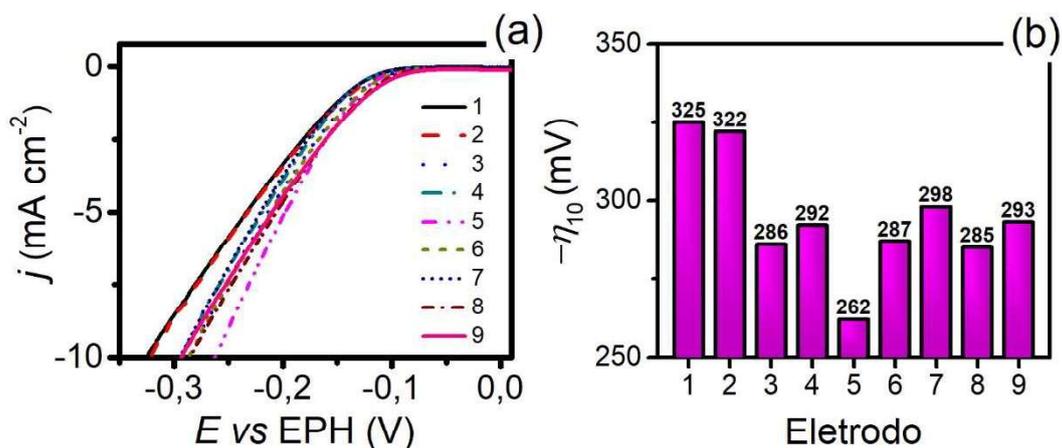


Figura 3.5: (a) Curvas de polarização obtida a 5 mV s^{-1} em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e (b) valores de sobrepotencial necessários para atingir densidade de corrente de -10 mA cm^{-2} referentes aos eletrodos MoS_x/FTO recém preparados.

Um dos parâmetros utilizados para investigar a atividade eletrocatalítica de determinado material é o η_{10} . Sabendo-se que o sobrepotencial é definido como o valor adicional ao potencial de equilíbrio da reação, dentre um conjunto de eletrodos, aquele que apresentar o menor valor para atingir um mesmo valor de densidade de corrente será avaliado como o mais ativo. A literatura indica que o valor de η_{10} foi adotado como parâmetro comparativo de avaliação da atividade eletrocatalítica para RDH por esta ser a densidade de corrente esperada para que dispositivos solares de geração de H_2 , a partir da eletrólise da água, atinjam eficiência de 12%.^{117,121}

Desse modo, organizou-se os valores de η_{10} do conjunto de eletrodos preparados no gráfico da Figura 3.5b. A análise dos resultados indica que o eletrodo 5, preparado com 25 ciclos e com solução precursora de $4 \text{ mmol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, foi aquele que apresentou menor valor de sobrepotencial, podendo ser classificado como o mais ativo para a RDH deste conjunto de eletrodo preparados. Ao voltar à análise dos resultados de EDX, Figura 3.4b, tem-se que o catalisador preparado nestas condições foi o que apresentou maior razão elementar S/Mo. Além disso, ao comparar-se a razão S/Mo na Figura 3.4b, com os valores de η_{10} na Figura 3.5b, observa-se que, dentro do conjunto de eletrodos preparados com a mesma concentração da solução precursora, aqueles que apresentaram maior razão S/Mo foram aqueles que necessitaram de um menor sobrepotencial para atingir -10 mA cm^{-2} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por fim, devido ao eletrodo 5 apresentar menor valor de η_{10} , adotou-se como condição otimizada de deposição a utilização de solução precursora de 4 mmol L^{-1} e a preparação do filme de MoS_x durante 25 ciclos.

Em seguida, realizou-se caracterizações físicas por difração de raios X (DRX), micrografia eletrônica de varredura (MEV), e espectroscopia Raman do filme preparado na condição otimizada.

As análises de DRX foram realizadas a fim de identificar a estrutura cristalina do material. O MoS_2 cristalino apresenta três principais picos de difração em $14,4$; $33,5$ e $57,5^\circ$ correspondentes aos planos (002), (101) e (110) (JCPDF 74-932), respectivamente.^{122,123} No entanto, na Figura 3.6a, é possível observar apenas o padrão de difração do substrato de FTO (JCPDF 77-451) e a presença do halo amorfo entre 20 - 30° . A ausência de picos de difração característicos da estrutura cristalina do MoS_2 sugere a existência da fase amorfa, a qual é consistente com análises prévias apresentadas na literatura para a obtenção de filmes de sulfeto de molibdênio por eletrodeposição.^{44,103,80,120}

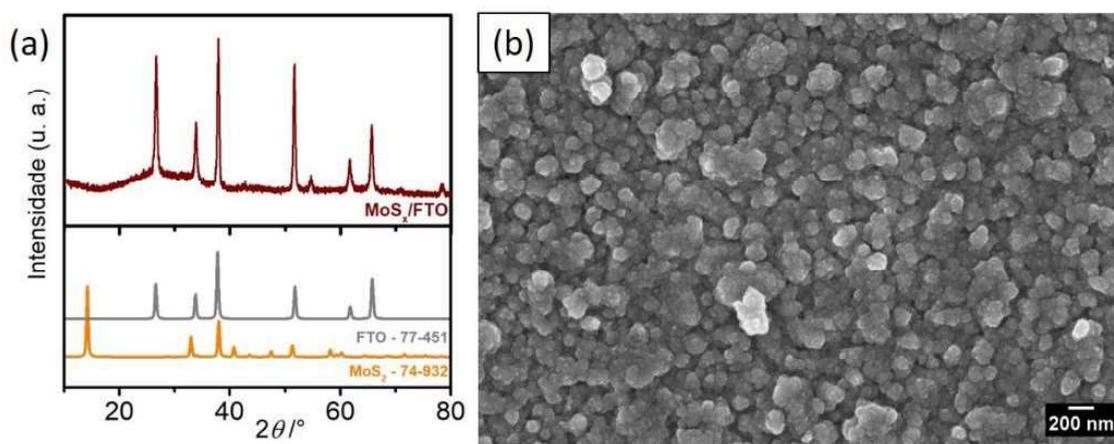


Figura 3.6: (a) Difrátograma e (b) micrografia obtida por MEV, para o filme de MoS_x preparado com 25 ciclos utilizando solução precursora 4 mmol L^{-1} .

Na Figura 3.6b é mostrada a micrografia da superfície do filme de MoS_x , em que se observa uma morfologia do tipo globular, a qual é tipicamente obtida para o MoS_x .^{124,125}

O espectro Raman do substrato de FTO e do filme de MoS_x preparado sobre FTO na condição otimizada é apresentado na Figura 3.7, em

RESULTADOS E DISCUSSÃO

que não foi verificado a presença de picos característico do MoS₂ cristalino. Este resultado soma-se aos demais na sugestão de que o MoS_x preparado apresenta estrutura amorfa.

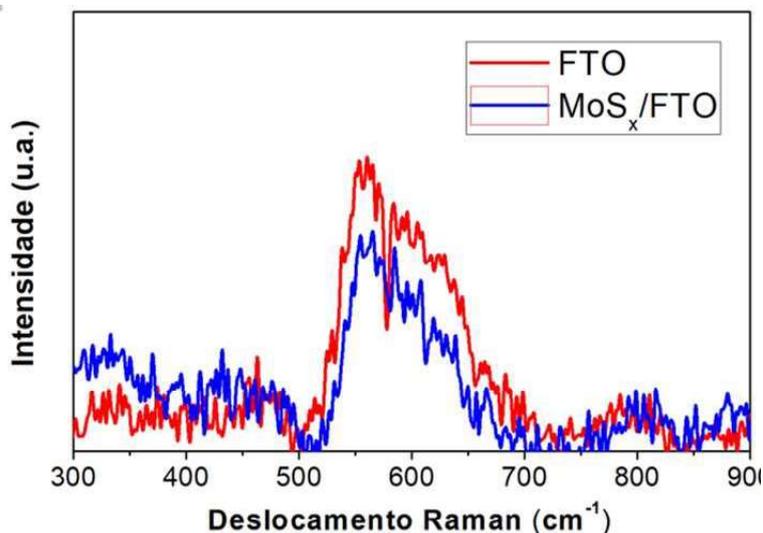


Figura 3.7: Espectro Raman do filme de MoS_x preparado com 25 ciclos e solução precursora 4 mmol L⁻¹.

3.1.2 Estudo da eletrodeposição do MoS_x em Ti

Na Figura 3.8 são apresentados os voltamogramas cíclicos referentes à eletrodeposição do MoS_x sobre Ti em solução 4 mmol L⁻¹ (NH₄)₂MoS₄ durante 25 ciclos, em que se observa a presença de eventos de oxidação e redução similares aos observados na eletrodeposição do MoS_x em FTO, Figura 3.2. Assim, considera-se que os mesmos processos descritos e discutidos nas equações 3.1 a 3.5 também são válidos para a deposição sobre Ti.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

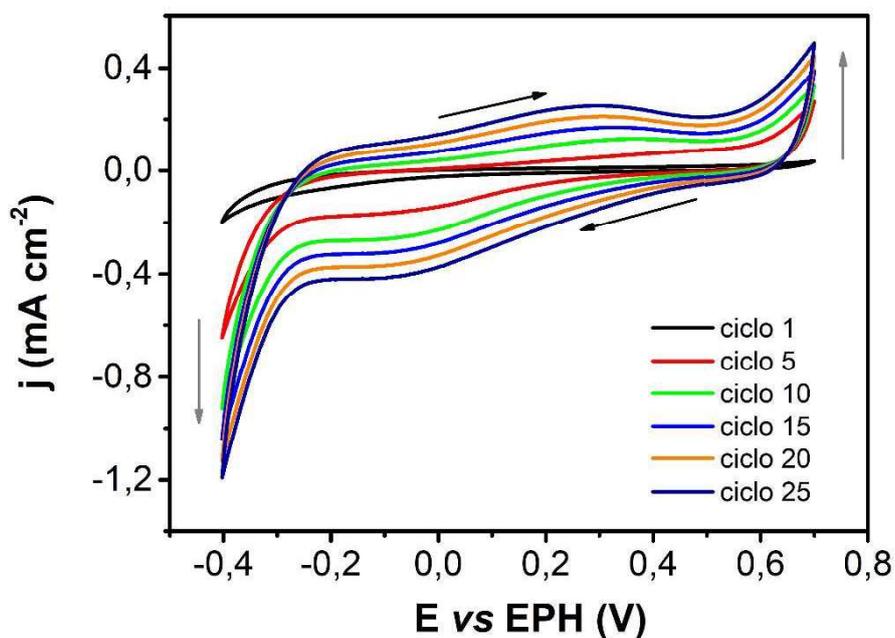


Figura 3.8: Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição do MoS_x em Ti utilizando solução precursora 4 mmol L⁻¹ (NH₄)₂MoS₄ em 0,1 mol L⁻¹ NaClO₄ na velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

A Figura 3.9 mostra o difratograma de DRX para o filme de MoS_x no substrato de Ti em que não foram observados picos de difração relativos a obtenção do MoS₂ cristalino, verificando-se apenas picos referentes ao Ti. Assim, sugere-se novamente a obtenção do catalisador na forma amorfa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

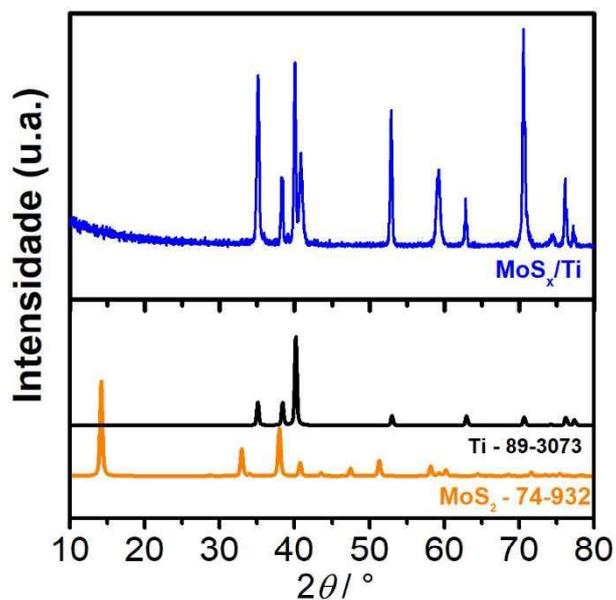


Figura 3.9: Difratoograma do filme de MoS_x preparado em substrato de Ti. Na região inferior estão dispostos os padrões de Ti (JCPDF 89-3073) e Mo (JCPDF 74-932).

Na Figura 3.10 é apresentada a micrografia obtida por MEV da superfície do eletrodo MoS_x/Ti, em que se observa a formação de um recobrimento com morfologia globular, similar ao obtido na deposição em FTO, Figura 3.6b.

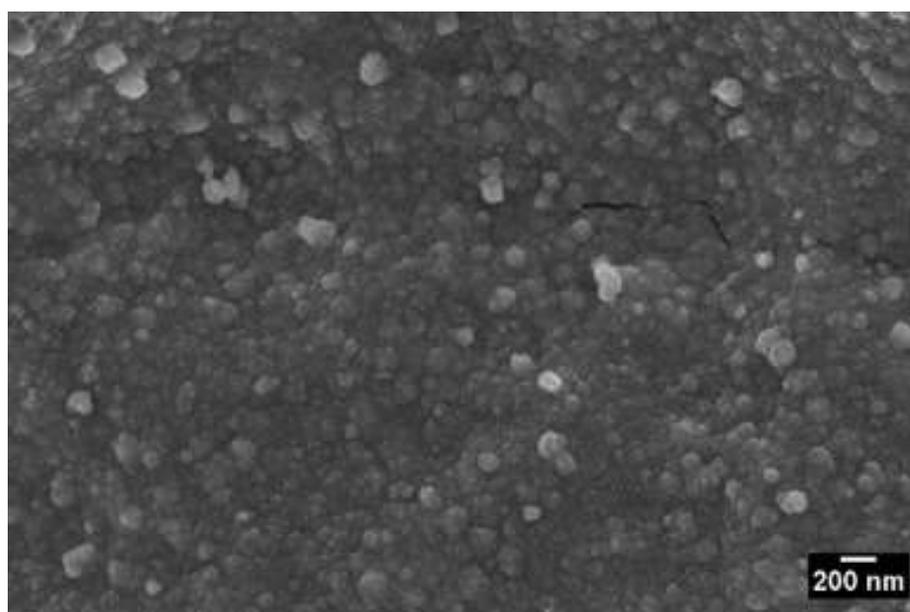


Figura 3.10: Micrografia obtida por MEV com ampliação de 50k para o filme MoS_x.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3.11 tem-se a imagem obtida por MEV equipado com *FIB* (do inglês: *Focused Ion Beam*) sendo este um equipamento formado por dois feixes em que um deles possibilita o corte do material e o outro a obtenção da imagem. Nesta análise foi possível obter informações de composição e mapeamento elementar, assim como avaliar a espessura do filme de MoS_x. Nesta técnica é comum realizar a deposição de uma camada de Pt na região de interesse antes de realizar o corte transversal a fim de proteger o filme catalisador de possíveis danos. Esta camada pode ser vista na Figura 3.11a.

A Figura 3.11e mostra o resultado da determinação da espessura do filme em cinco diferentes regiões. A partir do cálculo médio avaliou-se que o filme tem a espessura de 121 nm, o qual está em concordância com a literatura para a deposição do MoS_x durante 25 ciclos em solução 4 mmol L⁻¹ de (NH₄)₂MoS₄.¹⁰³

RESULTADOS E DISCUSSÃO

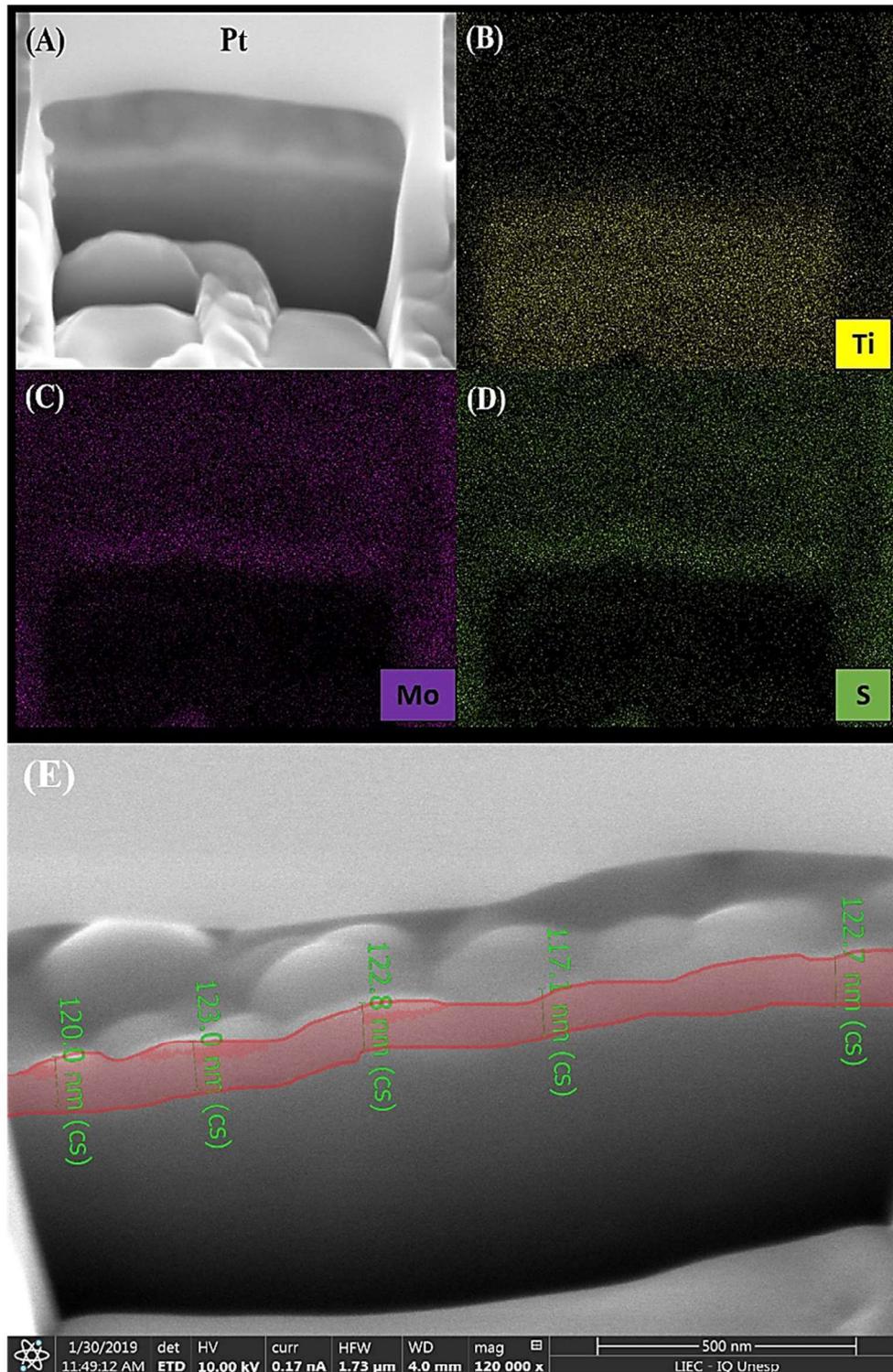


Figura 3.11: Mapeamento elementar realizado por EDX para o eletrodo MoS_x/Ti com (a) delimitador de área feito por Pt, para os elementos (b) Ti, (c) Mo e (d) S. (e) Avaliação da espessura do filme de MoS_x. Micrografias obtidas por MEV equipado com equipamento de feixe de íon focalizado (do inglês: *Focused Ion Beam*).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O mapeamento dos elementos Mo e S é apresentado nas Figura 3.11c e Figura 3.11d, respectivamente, demonstrando, através da intensidade da coloração, que ambos estão homogeneamente distribuídos pela superfície do filme. A partir dos resultados de EDX foi possível quantificar a presença dos elementos S e Mo. Ressalta-se que, devido a essa ser uma técnica semiquantitativa, a análise foi realizada em três regiões distintas para verificar a reprodutibilidade.

Tabela 3.2: Resultados de EDX do filme de MoS_x.

Eletrodo	Região	% at S	% at Mo	S/Mo	Média
MoS_x/Ti	A	0,76	0,40	1,9	2,2
	B	0,82	0,32	2,6	
	C	0,78	0,37	2,1	

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3.2 verificou-se que não houve variação expressiva com relação à porcentagem atômica dos elementos analisados. A razão elementar S/Mo média foi de 2,2, sendo este um indício da obtenção da mistura de MoS₃ e MoS₂, conforme esperado através das reações químicas descritivas dos processos de deposição do MoS_x por voltametria cíclica (eqs. 3.1 a 3.5).

Para maior entendimento da composição química do filme de MoS_x, realizou-se análise de XPS e os espectros resultantes para o Mo 3d, S 2s e S 2p, são mostrados na Figura 3.12. A região do Mo 3d foi deconvoluída em dois dupletos diferentes, assinalados como Mo^(A) e Mo^(B). O duplete de menor energia de ligação é atribuído ao estado de oxidação 4+ relativo ao MoS₂ ou MoS₃; enquanto que o duplete Mo^(B) de maior energia é atribuído ao íon de Mo presente nos oxissulfetos de molibdênio.²⁹ De acordo com Benck e colaboradores a estrutura amorfa do catalisador impede a determinação definitiva do estado de oxidação formal, visto que a energia de ligação sofre influência tanto da estrutura local de ligação como do estado de oxidação e da coordenação de enxofre.¹²⁶

RESULTADOS E DISCUSSÃO

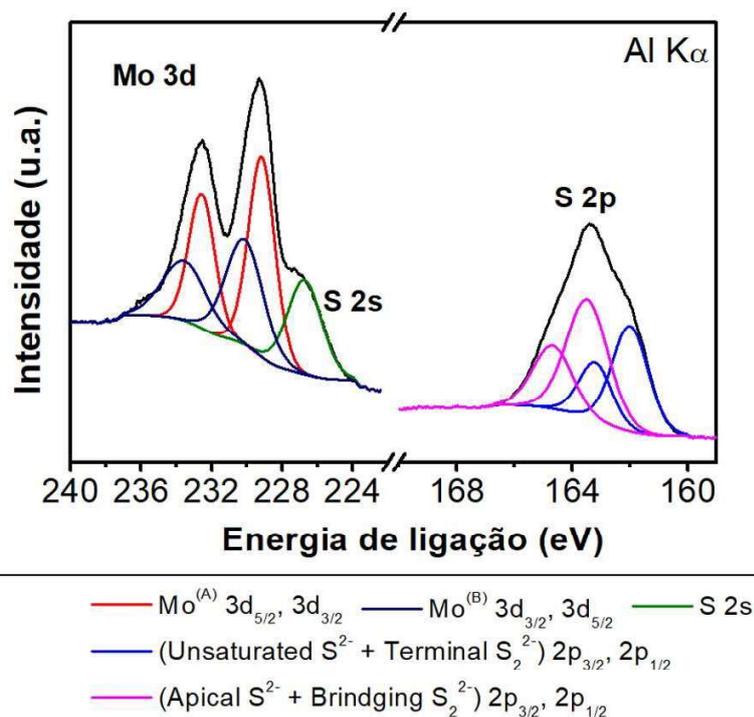


Figura 3.12: Espectros de XPS para Mo 3d, S 2s e S2p obtidas com o filme de MoS_x em substrato de Ti.

O espectro de alta resolução do S 2p fornece informações relevantes tanto para a confirmação de obtenção da estrutura amorfa do catalisador, quanto para a discussão da atividade eletrocatalítica para RDH do eletrodo preparado.

A composição estrutural do MoS_x foi analisada por Tran e colaboradores¹²⁵ através de estudos combinados de espectroscopia e técnicas eletroquímicas com química quântica. Os resultados revelaram que o MoS_x é um polímero de coordenação de base molecular, sendo constituído por “blocos construtores” de [Mo₃S₁₃]²⁻. Nestes agrupamentos os átomos de S se coordenam em quatro configurações distintas, são elas: ponte S₂²⁻, apical S²⁻, insaturada S²⁻ e terminal S₂²⁻, as quais não são encontradas para o MoS₂ cristalino.^{29,58} A Figura 3.12 apresenta o espectro de alta resolução para o S 2p, em que a deconvolução em 2 dupletos exibe a presença do S nas 4 configurações esperadas, confirmando a obtenção do MoS_x. Além disso, dentre estas configurações, investigações teóricas e experimentais mostraram que o S₂²⁻ na configuração ponte, S_{ponte}, atua como o sítio mais ativo para a RDH, por apresentar a menor energia livre de Gibbs comparativa para adsorção de H.^{125,127–129} Na Tabela 3.3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

constata-se que o S de maior energia de ligação, referente ao S_{ponte} , apresentou o maior percentual, com o valor de 59,5%, em comparação ao percentual de apenas 40,5% para o duplete de menor energia, menos ativo para a RDH.

Tabela 3.3: Posição, área e percentual de Mo 3d, S 2s e S 2p para diferentes estados de oxidação obtidos a partir dos espectros de XPS referente ao MoS_x .

		Posição	Área	% atom.	% duplete	% total
Mo 3d	$\text{Mo}^{4+} 3d_{5/2}$	228,9	1534,01	20,4	40,1	23,8
	$\text{Mo}^{4+} 3d_{3/2}$	232,2	1022,0	19,7		
	$\text{Mo}^{5+} 3d_{5/2}$	229,8	700,3	9,4	18,4	
	$\text{Mo}^{5+} 3d_{3/2}$	233,5	466,5	9,0		
S 2s		226,3	791,6	41,5		
S 2p	$\text{S}^{2-} 2p_{3/2}$	163,0	1,1	30,1	59,5	76,2
	$\text{S}_2^{2-} 2p_{1/2}$	164,3	0,6	29,4		
	$\text{S}^{2-} 2p_{3/2}$	161,6	1,1	20,5	40,5	
	$\text{S}_2^{2-} 2p_{1/2}$	162,6	0,6	20,0		

A curva de polarização obtida para a avaliação da atividade eletrocatalítica do MoS_x/Ti para a RDH é apresentada na Figura 3.13a, sendo possível observar o aumento exponencial da corrente catódica em função do potencial aplicado para ambos os eletrodos preparados. Além disso, verifica-se que o aumento ocorre de forma mais rápida para o filme de MoS_x preparado sobre Ti em comparação ao preparado em FTO, sendo este um indício de que o transporte de elétrons na interface eletrodo/solução foi facilitado ao utilizar como substrato a folha de Ti. Ao analisar o valor de η_{10} tem-se que o MoS_x/Ti necessitou de um sobrepotencial de apenas 139 mV, em comparação ao valor de 262 mV do catalisador preparado sobre FTO, representando uma significativa diminuição de 123 mV para a RDH.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

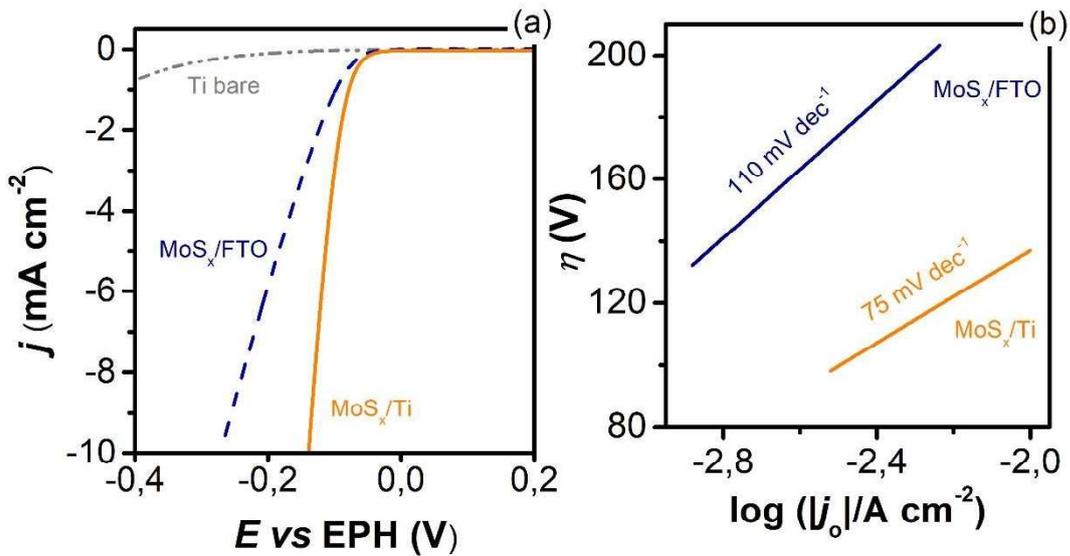


Figura 3.13: (a) Curvas de polarização obtida em solução 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ a 5 mV s⁻¹ e (b) gráfico de Tafel para os eletrodos MoS_x/Ti e MoS_x/FTO.

Os resultados obtidos durante a voltametria de varredura linear também são utilizados para a construção do gráfico de Tafel, em que os dados da densidade de corrente (j) versus potencial (E) são transformados em sobrepotencial (η) versus em $\log(j)$, apresentado na Figura 3.13b.

$$\text{A equação } \eta = a - b \log j \quad (1.11)$$

reapresentada abaixo, é utilizada para realizar o ajuste da porção linear do gráfico de Tafel, extraindo-se dois parâmetros importantes: o coeficiente de Tafel, b e a densidade de corrente de troca, j_0 .

$$\eta = b \log \frac{j}{j_0}$$

A unidade de b (mV dec⁻¹) expressa o caráter termodinâmico do parâmetro, ou seja, o valor de potencial que deverá ser fornecido ao sistema para aumentar a densidade de corrente em uma década. Este é um parâmetro utilizado tanto para avaliar a atividade do catalisador quanto para discutir o mecanismo pelo qual ocorrerá produção de H₂ na superfície do catalisador.⁵⁰⁻⁵²

O mecanismo de Volmer-Heyrovsky é a rota mais comum para uma ampla gama de catalisadores baseados em metais não-nobres aplicados à RDH em meio ácido, sendo este o caso do MoS_x.^{23,35,117,121} Para este mecanismo, os valores de b variam entre 50 e 120 mV dec⁻¹, o qual, de acordo com Voiry e

RESULTADOS E DISCUSSÃO

colaboradores⁹⁴, dependerá da eficiência da injeção de elétrons do substrato para o catalisador e seu transporte para o sítio ativo. Valores de b próximos a 120 mV dec^{-1} indicam mecanismos em que a adsorção do H é a etapa limitante devido à baixa condução elétrica nas interfaces substrato/catalisador e catalisador/solução.^{94,132} Por outro lado, valores de b próximos a 40 mV dec^{-1} , indicam o aumento do acoplamento elétrico entre o substrato e o catalisador, o qual aumentará a eficiência de transporte eletrônico, e portanto, permitirá que o H se adsorva mais facilmente no catalisador.^{94,133}

Conforme apresentado na Figura 3.13b, os valores de b para os eletrodos MoS_x/FTO e MoS_x/Ti foram de 110 e 75 mV, respectivamente, indicando que o possível aumento da eficiência de transporte de carga observado para o MoS_x sobre Ti, em comparação à deposição do MoS_x sobre FTO, favoreceu a adsorção do H nos sítios ativos, resultando no menor módulo de b .

A densidade de corrente de troca (j_0) expressa a velocidade de transferência de elétron na interface eletrodo/solução no potencial de equilíbrio. O cálculo resultante apresentou o valor de $83 \mu\text{A cm}^{-2}$ para o eletrodo MoS_x/FTO , enquanto que para o MoS_x/Ti foi observado um aumento de 75%, resultando no valor de $146 \mu\text{A cm}^{-2}$. Conforme os valores apresentados na Tabela 3.4, este é um valor elevado comparado a outros catalisadores baseados em sulfeto de molibdênio preparados em diferentes substratos.

Tabela 3.4: Parâmetros eletrocatalíticos para a RDH obtidos por outros catalisadores de MoS_2 .

Eletrodo	Síntese	η_{10} (mV)	b (mV dec ⁻¹)	j_0 ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Ref.
Pt	comercial	10	33	978	134
MoS₂ nanopartículas/Au	<i>drop-casting</i>	300	69	9.3	135
MoS_(2+x) /Carbon vulcan	Redução química	200	35	-	122

RESULTADOS E DISCUSSÃO

MoS_x/nanotubo de C	Decomposição térmica	200	40	33	136
MoS_{2x}Se_{2(1-x)} nanotubos	solvotermal	219	55	-	137
MoS₃ and MoS₂	Redução química	200	54	-	55
MoS₃ amorfo	Redução química	272	53-65	-	126
MoS_xCo_y/TiO₂ nanotubos	eletrodeposição	197	53.3	-	138
MoS_x/FTO	eletrodeposição	229 ± 22	110	83	*
MoS_x/Ti	eletrodeposição	147 ± 5	75	146	*

*este trabalho.

A resistência à transferência de carga nas interfaces substrato/catalisador/solução foi investigada por EIE. A Figura 3.14a e Figura 3.14b, mostram os gráficos de Nyquist para o filme de MoS_x nos substratos de FTO e Ti, respectivamente. Dois semicírculos podem ser vistos para ambos os materiais, sendo o menor na escala de alta frequência (10 kHz-100 Hz) e o maior semicírculo nos valores de baixa frequência. A literatura descreve o primeiro semicírculo para o contato entre o substrato e o filme de MoS_x (R_{filme}) e o semicírculo em menores frequências é correlacionado à resistência à transferência de carga (R_{tc}) e pseudocapacitância (Q_{tc}) do processo de transferência de carga.^{126,139,140}

RESULTADOS E DISCUSSÃO

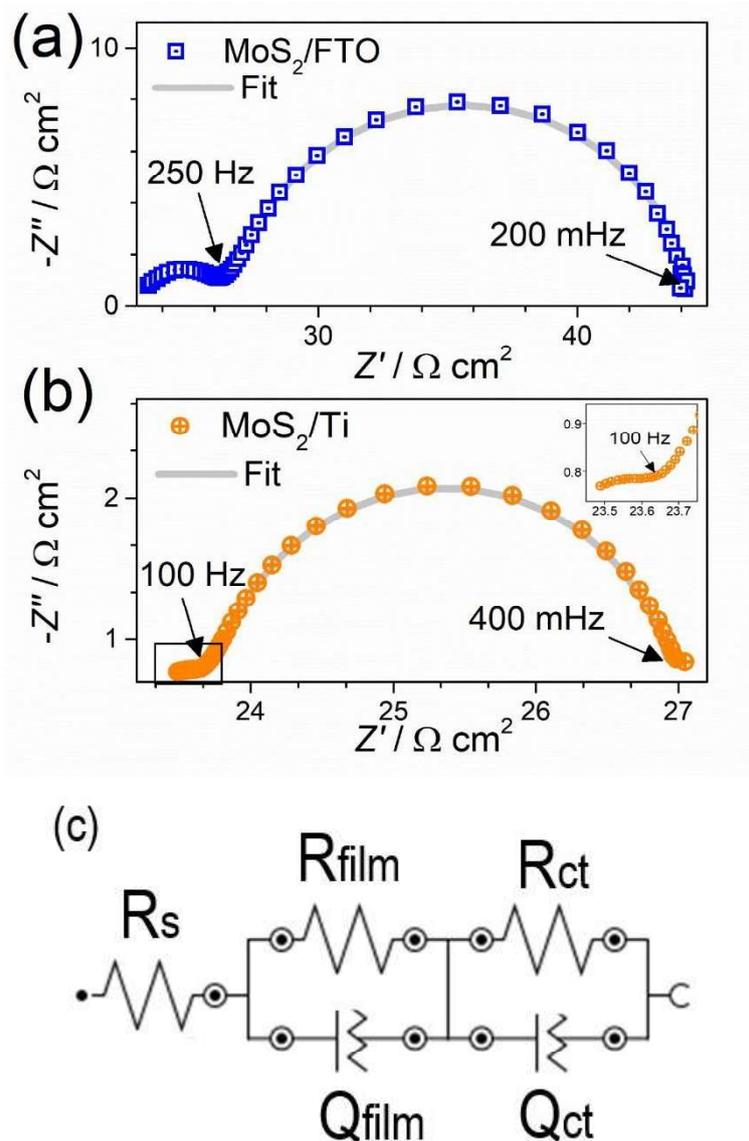


Figura 3.14: Gráfico de Nyquist para o MoS_x preparado nos substratos de (a) FTO e (b) Ti. (c) Circuito equivalente para as medidas de EIE.

Para estimar as diferentes resistências, ambos eletrodos foram ajustados com um circuito elétrico equivalente, apresentado na Figura 3.14c, com os valores apresentados na Tabela 3.5. A R_{filme} para o FTO é quase 8 vezes maior do que o valor encontrado para o substrato de Ti, indicando que o transporte elétrico entre Ti-MoS_x ocorre mais facilmente quando comparado ao FTO-MoS_x. Além disso, a R_{tc} para o Ti foi 80% menor que para o FTO. Ou seja, o aumento da eficiência eletrocatalítica para a RDH observada no eletrodo MoS_x/Ti está relacionada à eficiência de injeção dos elétrons do substrato para o catalisador e seu transporte para os sítios ativos na interface eletrodo/solução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse sentido tem-se que os valores do coeficiente de Tafel corroboram com os resultados obtidos pela EIE.

Tabela 3.5: Resistências estimadas por EIE para os filmes de MoS_x nos substratos de Ti e FTO. Circuito equivalente na Figura 3.14c.

	R_{filme} (Ω cm²)	R_{tc} (Ω cm²)
MoS_x/FTO	4,2	17,8
MoS_x/Ti	0,5	3,1

A análise da atividade intrínseca dos sítios ativos constitui uma métrica importante na comparação de materiais eletrocatalisadores. Para isso, Jaramillo e colaboradores¹²⁶ apresentaram uma metodologia de cálculos utilizando medidas de pseudocapacitância eletroquímica para estimar a área de superfície eletroquimicamente ativa (do inglês *electrochemically active surface area, ECSA*), e, a partir dela, analisar a frequência de rotatividade (do inglês *turnover frequency, TOF*) de produção do H₂ nos sítios ativos do catalisador.^{110,126,138} Neste ponto, vale a pena destacar que o termo pseudocapacitância é utilizado para descrever um mecanismo eletroquímico que aparenta ser capacitivo mas que é originado do processo de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito.¹⁴¹ Neste processo, as correntes de carregamento, *i_c*, apresentam aumento de módulo em função do aumento das velocidades de varredura em um dado intervalo de potencial.²⁰ Neste sentido, as pseudocapacitâncias eletroquímicas foram mensuradas pela técnica de voltametria cíclica, a partir dos valores da corrente não-faradáica (*i_c*) em diferentes velocidades de velocidade de varredura (*v*).¹²⁶ Na Figura 3.15 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos no intervalo de potencial capacitivo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

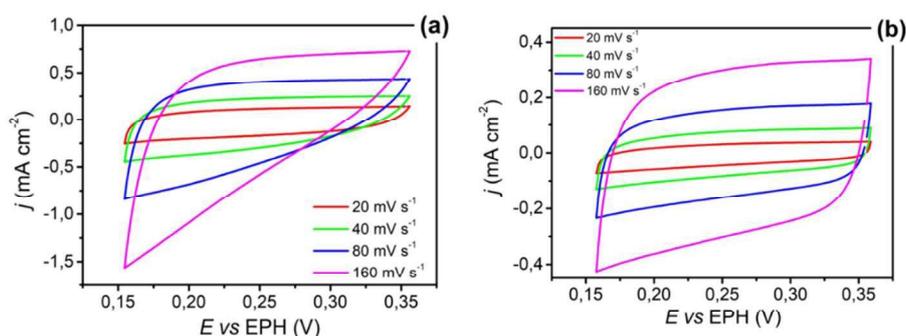


Figura 3.15: Voltamétrias cíclicas na região capacitiva para os eletrodos (a) MoS_x/Ti e (b) MoS_x/FTO em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Utilizou-se o valor de corrente em $0,275 \text{ V}$.

Os valores de densidade de corrente para os eletrodos MoS_x/FTO e MoS_x/Ti , medidas no potencial $0,275 \text{ V}$ em função da velocidade de varredura, são apresentadas na Figura 3.16.

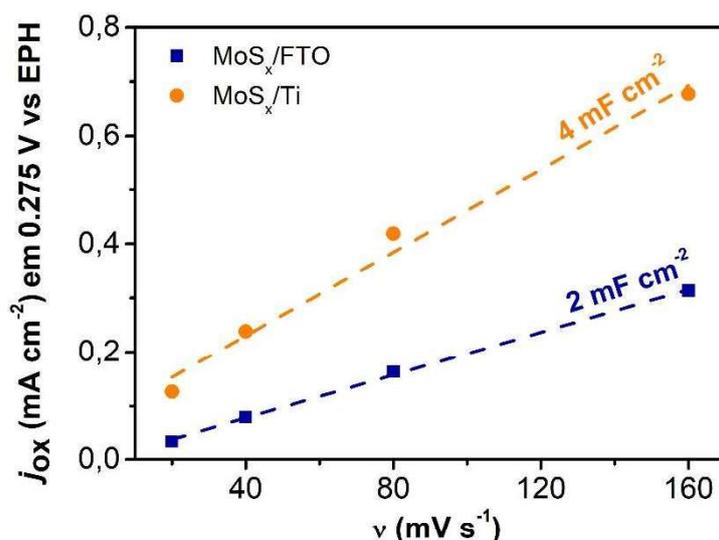


Figura 3.16: Densidade de corrente no potencial de $0,275 \text{ V}_{\text{EPH}}$ para os eletrodos MoS_x/FTO (azul) e MoS_x/Ti (laranja).

A partir dos valores do coeficiente angular da reta, ou seja, os valores de pseudocapacitâncias, Figura 3.16, foi possível estimar alguns parâmetros indicativos da eficiência eletrocatalítica intrínseca, como o ECSA e a atividade média de cada sítio, ou seja, a frequência de rotatividade (do inglês, *TOF*) para produção de H_2 . Para isso, foram realizados cálculos utilizando as equações 3.6 a 3.10, em que se considerou eficiência faradáica de 100%.¹²⁶

RESULTADOS E DISCUSSÃO

$$a. FR = \frac{\text{pseudocapacitância (catalisador)}}{\text{capacitância da dupla-camada (MoS2 padrão, } 60 \mu \frac{F}{cm^2})} \quad (3.6)$$

$$b. \text{ Sítios de superfície} = RF \times (1,164 \times 10^{15}) \quad (3.7)$$

$$c. ECSA = \frac{\text{pseudocapacitância (catalisador)}}{\text{comportamento capacitivo, Cs (} 0,040 \frac{mF}{cm^2})} \quad (3.8)$$

$$d. \text{ Número total de H}_2 \text{ (100 \% eficiência faradáica)} = j \frac{mA}{cm^2} \times \frac{1A}{1000mA} \times \frac{1C}{1A} \times \frac{1 \text{ mol elétrons}}{96.485,3 C} \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol elétrons}} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ H}_2 \text{ moléculas}}{1 \text{ mol H}_2} \quad (3.9)$$

$$e. TOF = \frac{\text{número total de moléculas de H}_2}{\text{número de sítios de superfície}} \quad (3.10)$$

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.6, fornecendo indícios complementares da maior eficiência eletrocatalítica do MoS_x/Ti, como por exemplo a maior frequência de rotatividade (TOF) da produção do H₂, sendo o dobro do valor apresentado pelo MoS_x/FTO.

Tabela 3.6: Parâmetros de análise da atividade eletrocatalítica com base nas equações 3.6 a 3.10.

Eletrodo	MoS _x /FTO	MoS _x /Ti
Pseudocapacitância (mF cm⁻²)	2	4
^a Fator de Rugosidade (FR)	33,3	66,7
^b Sítios de superfície (cm²)	4×10 ¹⁶	8×10 ¹⁶
^c ECSA (cm²)	50	100
j em -200 mV (mA cm⁻²)	6	24
^d Número de H₂ (s⁻¹ cm⁻²)	2×10 ¹⁶	7× 0 ¹⁶
^e TOF (s⁻¹)	0,5	0,9

*Os valores de a-e foram calculados a partir das equações 3.6 a 3.10.

No entanto, é importante considerar que estes valores foram obtidos a partir de aproximações realizadas entre sistemas semelhantes. Ou seja, considerou-se propriedade conhecidas do MoS₂ padrão plano¹²⁶, as quais

RESULTADOS E DISCUSSÃO

não refletem perfeitamente o MoS_x que foi preparado neste trabalho. No entanto, esta análise fornece indícios do aperfeiçoamento do sistema estudado ao comparar os parâmetros obtidos pelos eletrodos MoS_x/Ti e MoS_x/FTO, estando de acordo com todas as análises realizadas anteriormente.

O eletrodo MoS_x/Ti foi submetido a um teste de envelhecimento por meio de voltametria de varredura cíclica entre -0,1 e -0,7 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻(KCl sat.) com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ em solução 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄. A Figura 3.17 apresenta os resultados das curvas de polarização com o eletrodo recém preparado e após o teste de envelhecimento, em que foi constatado um aumento aproximado 10% no η₁₀, ou seja, o valor inicial de 139 mV aumentou para 151 mV.

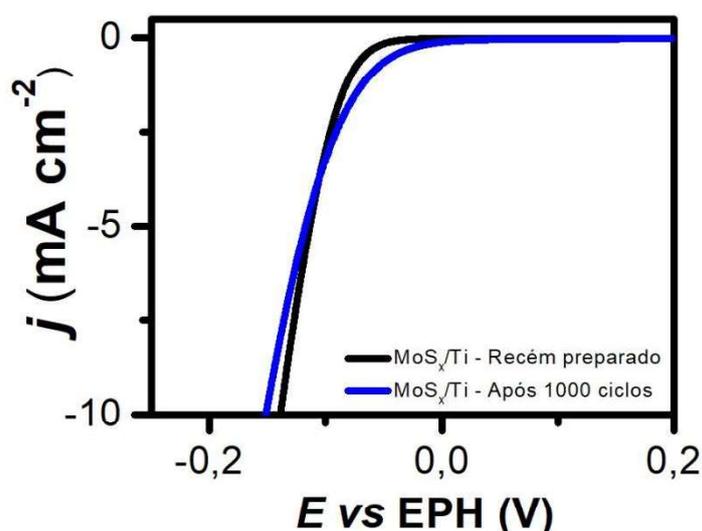


Figura 3.17: Curvas de polarização do eletrodo MoS_x/Ti recém preparado e após envelhecimento por 1000 ciclos em solução 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ na velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

3.1.3 Considerações parciais

O substrato de FTO foi utilizado como primeira opção para a eletrodeposição do MoS_x devido ao seu uso ser intensamente reportado na literatura, tanto para suportar nanopartículas de MoS₂ como para obtenção do MoS_x por métodos diretos como a eletrodeposição, por exemplo. Tendo em vista que os valores de η₁₀ apresentados pelos eletrodos resultantes eram elevados,

RESULTADOS E DISCUSSÃO

comparados a outros catalisadores baseados em MoS_x , optou-se por avaliar o efeito da substituição do substrato tanto na eletrodeposição quanto na posterior aplicação do eletrocatalisador da RDH. Para isso, utilizou-se as condições de síntese avaliadas como condições padronizadas no substrato de FTO, ou seja, solução precursora de 4 mmol L^{-1} e 25 ciclos de deposição. O substrato de Ti foi escolhido por ser uma opção de fácil obtenção, baixo custo relativo e ser estável em solução ácida. A partir da comparação dos voltamogramas de deposição do MoS_x em ambos substratos, foi possível concluir que, aparentemente, a deposição não é dependente do substrato utilizado, visto que os mesmos eventos de oxidação e redução, relativos ao crescimento do filme, foram observados para os dois casos. Além disso, através das caracterizações físicas de DRX, EDX, MEV, XPS, é possível concluir que o catalisador preparado apresenta estrutura amorfa, independentemente do substrato utilizado. A partir da análise de XPS pode-se concluir que as espécies de S_{ponte} , mais ativas para a eletrocatalise da RDH, estão presentes em maior concentração no MoS_x/Ti do que as configurações de S menos ativas. Os resultados de caracterização eletroquímica mostraram diferenças significativas na atividade eletrocatalítica da RDH entre os cátodos preparados. Primeiramente, com relação ao η_{10} , observou-se que o MoS_x/Ti necessitou de um sobrepotencial 123 mV menor do que o valor apresentado pelo MoS_x/FTO . A partir da análise do coeficiente de Tafel, concluiu-se que o transporte eletrônico nas interfaces substrato/catalisador/eletrólito foi facilitado com o uso do Ti, sendo este valor corroborado pelos resultados da EIE, em que R_{filme} para o FTO é quase 8 vezes maior do que o valor da R_{filme} para o Ti. Além disso a R_{tc} para o Ti foi 80% menor em comparação ao FTO. Pode-se concluir que a cinética da reação de desprendimento de H_2 foi favorecida na interface eletrodo/solução para o caso do MoS_x/Ti , visto que este eletrodo apresentou um aumento de 75% no valor de j_0 quando comparado ao valor calculado para o MoS_x/FTO . Este valor coincide com o cálculo do TOF, em que a rotatividade reacional do MoS_x/Ti foi duas vezes maior do que para o MoS_x/FTO . Assim, conclui-se que todos os resultados apresentados indicam que a utilização do substrato de Ti promoveu o aumento da atividade eletrocatalítica do MoS_x , sendo este substrato não-tóxico, de baixo custo e abundante, adequado para aplicação em larga escala, podendo ser utilizado para demais aplicações do MoS_x .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2 MoS_x/TiO₂NT & MoS_x/TiO₂

Considerando os bons resultados sobre substrato de Ti e sabendo que este metal usualmente se encontra passivado, ou seja, com algum óxido em sua superfície, um outro estudo foi realizado para a RDH utilizando o catalisador MoS_x agora depositado sobre óxidos de Ti. Neste caso, dois tipos de óxidos foram utilizados, um oxido depositado por spin coating sobre substrato de Ti (filme de TiO₂) e outro obtido na forma de nanotubos (TiO₂ NT), preparado por polarização anódica de uma folha de Ti. A intenção deste último estudo era ver se havia um efeito significativo na área do substrato uma vez que os nanotubos teriam uma alta área superficial se fossem decorados com o MoS_x.

3.2.1 Estudo da eletrodeposição do MoS_x em TiO₂ NT e TiO₂

As condições de eletrodeposição classificadas como “condição padrão” foram utilizadas para a deposição do MoS_x nos substratos de TiO₂ na forma de filme (TiO₂) e na forma de nanotubos (TiO₂ NT). Os voltamogramas cíclicos de deposição são apresentados na Figura 3.18.

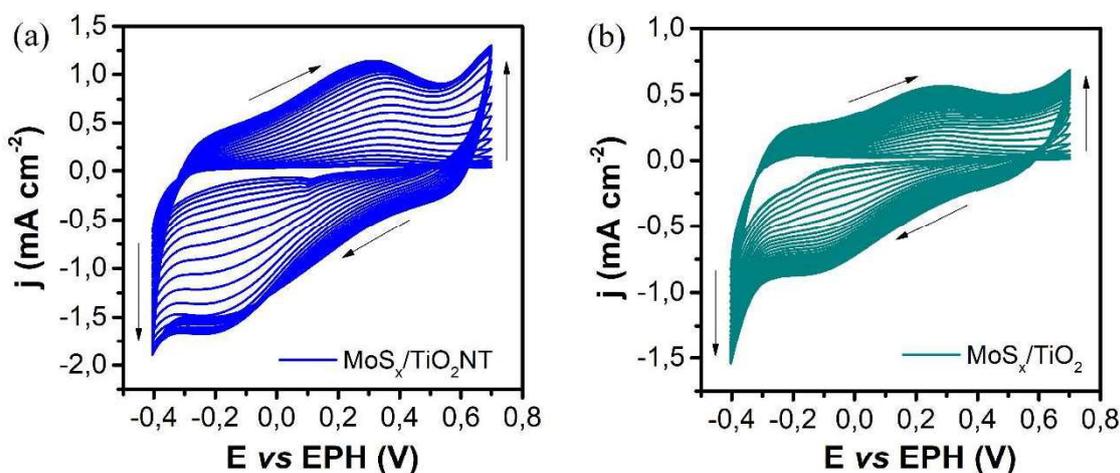


Figura 3.18: Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição de MoS_x em substratos de (a) TiO₂NT e (b) TiO₂ filme durante 25 ciclos a 50 mV s⁻¹ em solução 4 mmol L⁻¹ (NH₄)₂MoS₄.

A análise dos perfis voltamétricos de deposição permite constatar que os eventos de oxidação e redução, observados para os substratos de FTO e Ti, Figura 3.2a e Figura 3.8, respectivamente, são similares aos observados

RESULTADOS E DISCUSSÃO

nas deposições do MoS_x nos substratos de TiO_2 e TiO_2 NT e podem ser descritos pelas reações $[\text{MoS}_4]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{MoS}_2 + 2\text{HS}^- + 2\text{OH}^-$ (3.1)

a $\text{MoS}_3 + \text{MoS}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 2\text{MoS}_2 + 3\text{HS}^- + 3\text{OH}^-$ (3.5).

3.2.2 Caracterização física

Na Figura 3.19 apresenta-se os difratogramas dos substratos de TiO_2 NT e TiO_2 não modificados, assim como para os filmes de MoS_x nos eletrodos $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$ NT e $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$. A análise dos difratogramas revela picos na mesma posição e formato dos substratos. Além disso, confirmou-se que ambos os substratos de semicondutores de TiO_2 foram obtidos na forma anatase.

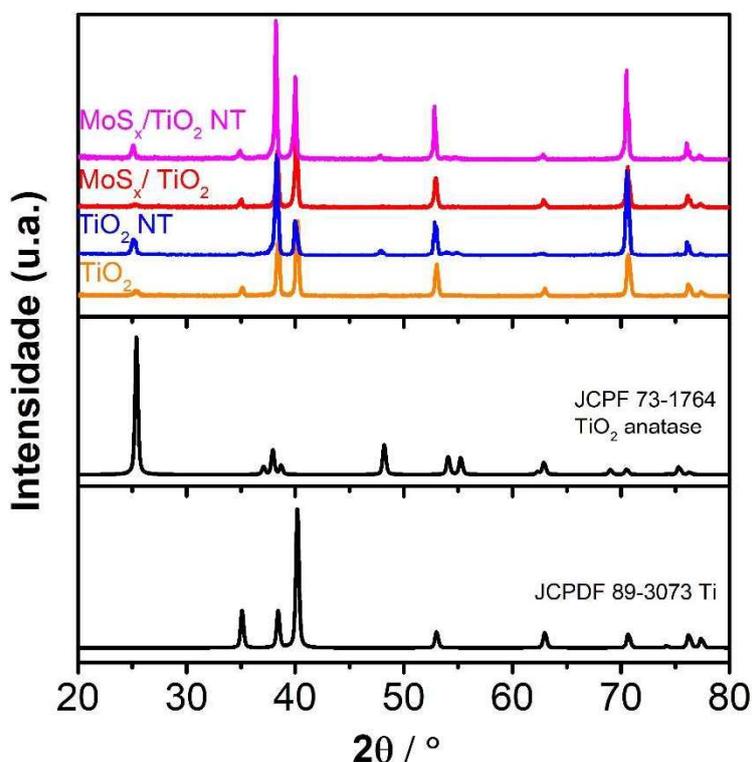


Figura 3.19: Difratogramas dos substratos TiO_2 e TiO_2 NT não modificados e após deposição do filme de MoS_x .

Análise de MEV foi utilizada para caracterizar a morfologia e verificar o padrão de nucleação do MoS_x em ambos os substratos. Primeiramente, a Figura 3.20a mostra o substrato de TiO_2 NT não modificado, revelando a presença dos nanotubos; enquanto que o filme de TiO_2 é

RESULTADOS E DISCUSSÃO

apresentado na Figura 3.20c com a morfologia padrão para essa estrutura, conhecida como barro rachado.¹⁴²

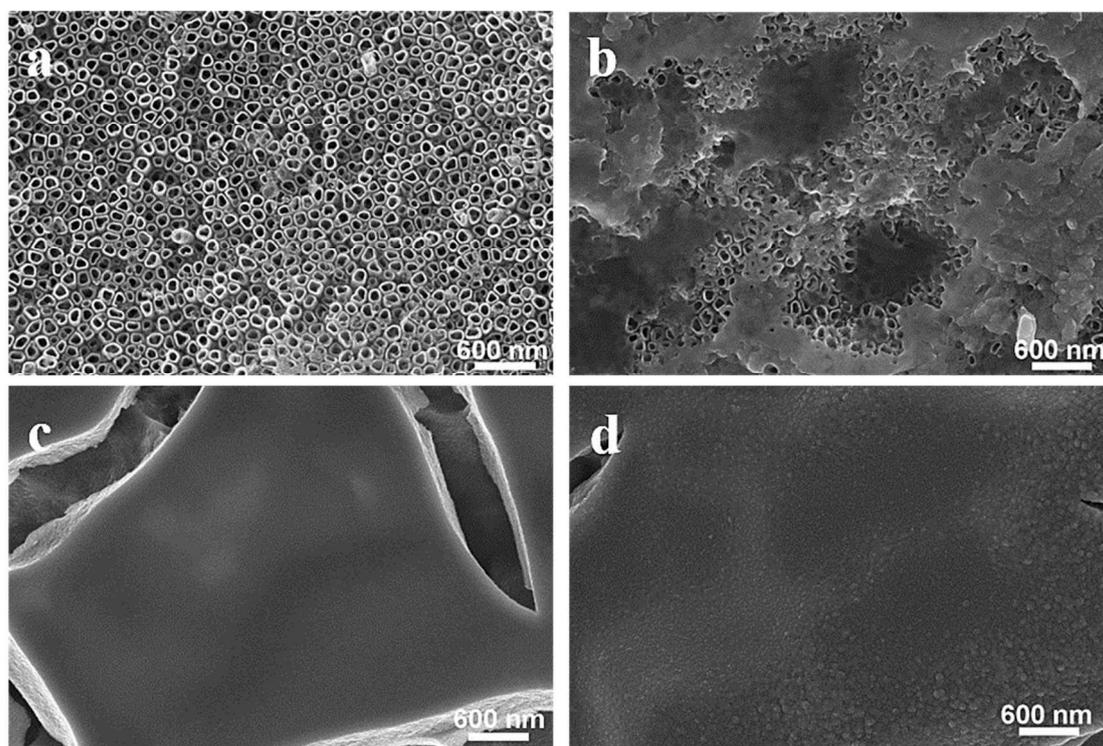


Figura 3.20: Micrografias obtida por MEV das superfícies do (a) substrato de TiO_2 não modificado, (b) MoS_x depositado sobre TiO_2 NT, (c) substrato de TiO_2 filme não modificado e (d) MoS_x depositado sobre TiO_2 filme.

Ao comparar as superfícies do filme de MoS_x depositado no TiO_2 na forma de nanotubos e na forma de filme, foi possível constatar algumas diferenças. Primeiramente, a Figura 3.20d, revelou que a deposição do MoS_x ocorreu de forma homogênea sobre toda a superfície disponível substrato de TiO_2 de acordo com o mecanismo de eletrodeposição por camadas, conforme representado na Figura 3.21(a,b).¹⁴³ Por outro lado, a micrografia da superfície do eletrodo $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$ NT, Figura 3.20b, revelou que a deposição do MoS_x foi realizada em sítios preferenciais, pelo mecanismo de nucleação e crescimento¹⁴³, Figura 3.21c, resultando na formação de aglomerados que recobrem a superfície dos nanotubos. Destaca-se que, a priori, não foi observada a deposição de MoS_x nas paredes dos nanotubos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

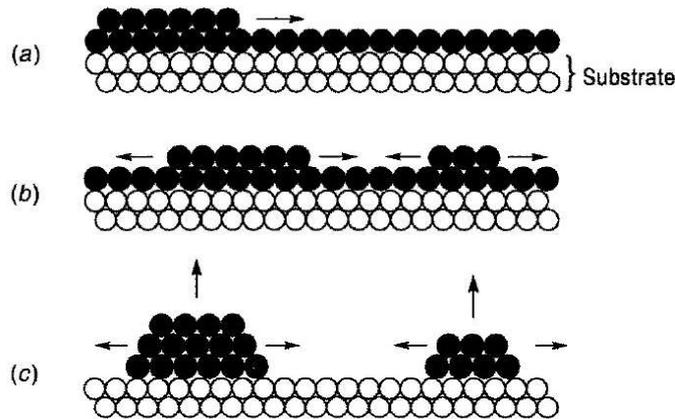


Figura 3.21: Representação esquemática dos mecanismos de crescimento (a,b) por camadas e por (c) nucleação-coalescência.

A alteração do padrão de crescimento do filme de MoS_x teve efeito na atividade eletrocatalítica para a RDH do eletrodo final pois, como observado na Figura 3.21, a disponibilidade dos sítios do catalisador, representados pelas esferas, será diferente para cada mecanismo de eletrodeposição.

Conforme discutido anteriormente, dentre as diferentes configurações de S presentes na estrutura $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ do MoS_x , a adsorção do H ocorre mais facilmente no S_{ponte} , e, portanto, esta configuração representa o sítio mais ativo para a RDH. Nesse sentido, a análise dos resultados de XPS constitui uma ferramenta importante para o entendimento das diferenças de atividade eletrocatalítica dos eletrodos preparados e os espectros obtidos para ambos os eletrodos são apresentados na Figura 3.22.

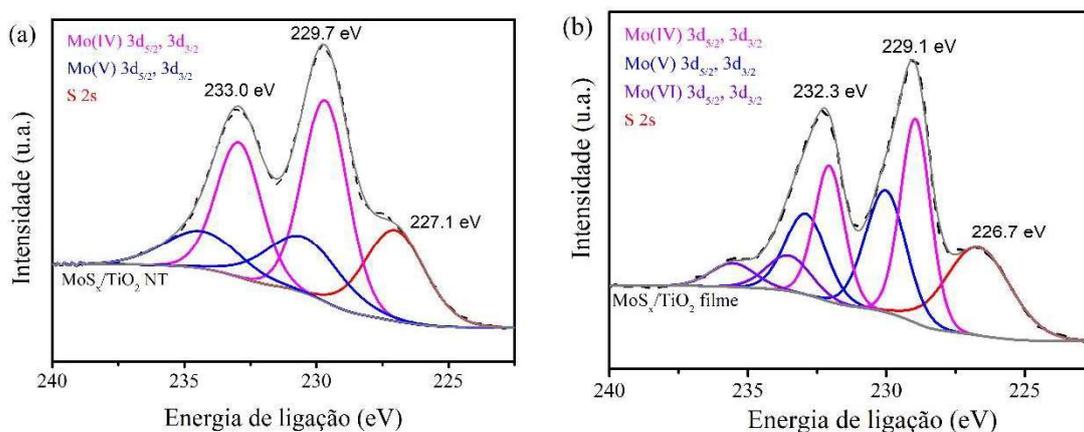


Figura 3.22: Espectro de alta resolução da região Mo 3d para os filmes de MoS_x nos substratos de (a) TiO_2 NT e (b) TiO_2 filme.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de alta resolução do Mo 3d, para os filmes preparados sobre os nanotubos de TiO₂, apresenta dois dubletos, Figura 3.22a. O de menor energia de ligação possui dois picos em 229,7 e 233,0 eV e corresponde ao estado de oxidação Mo⁴⁺, relacionado ao MoS₂ e MoS₃ da estrutura amorfa; enquanto os picos de maior energia de ligação, 230,7 e 234,5 eV corresponde ao Mo⁵⁺ presente nos oxissulfetos de molibdênio. Os mesmos dubletos foram encontrados para o MoS_x depositado no filme de TiO₂, Figura 3.22b, com adição do dubleto correspondente ao Mo⁶⁺, indicando a presença de óxido superficial que pode ter sido formado durante o período de armazenamento da amostra.

Os espectros de alta resolução da região S 2p são mostrados na Figura 3.23. Para o MoS_x depositado tanto sobre o filme de TiO₂ quanto para os nanotubos, o ajuste dos dados foi realizado através de dois dubletos, sendo um deles de maior energia de ligação, correspondente à configuração S_{ponte}, e um de menor energia relacionado à configuração terminal, S_{term}.

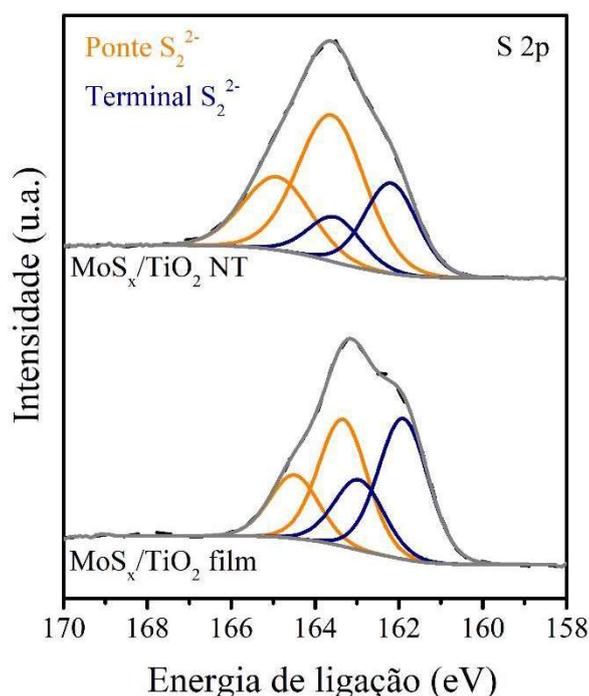


Figura 3.23: Espectros de alta resolução da região S 2p do filme de MoS_x em substrato de TiO₂ NT e TiO₂ filme.

A Tabela 3.7 mostra o percentual do S_{ponte} (dubleto de maior energia de ligação) calculado na superfície do MoS_x. Para o catalisador depositado sobre o

RESULTADOS E DISCUSSÃO

filme de TiO₂, este valor foi de 47%. No entanto, para o MoS_x depositado nos nanotubos, este valor foi de 67%, indicando um aumento significativo da presença desta espécie que é a mais ativa para a RDH. Dessa forma, pode-se inferir que o crescimento não homogêneo do MoS_x, observado sobre os nanotubos de TiO₂, resultou no aumento da exposição dos sítios ativos do catalisador.

Tabela 3.7: Percentual de S 2p, S 2s e Mo 3d nos filmes de MoS_x em substratos de TiO₂ NT e TiO₂ filme.

MoS _x /TiO ₂		Posição	Área	% pico	% dubleto
Mo 3d	Mo ⁴⁺ 3d _{5/2}	228,9	193,2	13,0	25,5
	Mo ⁴⁺ 3d _{3/2}	232,1	186,4	12,5	
	Mo ⁵⁺ 3d _{5/2}	230,0	156,5	10,5	20,6
	Mo ⁵⁺ 3d _{3/2}	232,9	151,0	10,1	
	Mo ⁶⁺ 3d _{5/2}	233,5	49,4	3,3	6,5
	Mo ⁶⁺ 3d _{3/2}	235,5	47,6	3,2	
S 2s		226,7	703,2	47,3	
S 2p	S ²⁻ 2p _{3/2}	163,3	496,8	23,7	47
	S ₂ ²⁻ 2p _{1/2}	164,5	486,1	23,2	
	S ²⁻ 2p _{3/2}	161,9	561,4	26,8	53
	S ₂ ²⁻ 2p _{1/2}	163,0	549,3	26,2	
MoS _x /TiO ₂ NT		Posição	Área	% pico	% dubleto
Mo 3d	Mo ⁴⁺ 3d _{5/2}	229,1	1455,5	21,3	42
	Mo ⁴⁺ 3d _{3/2}	232,4	969,7	20,6	
	Mo ⁵⁺ 3d _{5/2}	230,1	458,0	6,7	13
	Mo ⁵⁺ 3d _{3/2}	233,8	305,1	6,5	
S 2s		226,5	781,2	44,95	
S 2p	S ²⁻ 2p _{3/2}	163,1	799,1	34,0	67
	S ₂ ²⁻ 2p _{1/2}	164,4	399,4	33,2	
	S ²⁻ 2p _{3/2}	161,7	390,34	16,6	33
	S ₂ ²⁻ 2p _{1/2}	162,9	195,1	16,2	

3.2.3 Caracterização eletroquímica

A atividade eletrocatalítica para a RDH dos eletrodos preparados foi avaliada por voltametria de varredura linear a 5 mV s⁻¹ em solução 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄. A Figura 3.24a apresenta as curvas de polarização, sendo possível

RESULTADOS E DISCUSSÃO

constatar que o substrato de TiO_2 não é ativo para a RDH. Por outro lado, verifica-se o aumento exponencial da densidade de corrente em função do potencial aplicado para os eletrodos $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$ NT e $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$, indicando a atividade eletrocatalítica para RDH de ambos os eletrodos preparados. Os resultados de polarização foram utilizados para a construção do gráfico de Tafel e a Figura 3.24b mostra a porção linear ajustada pela equação de Tafel, Eq. 1.11.

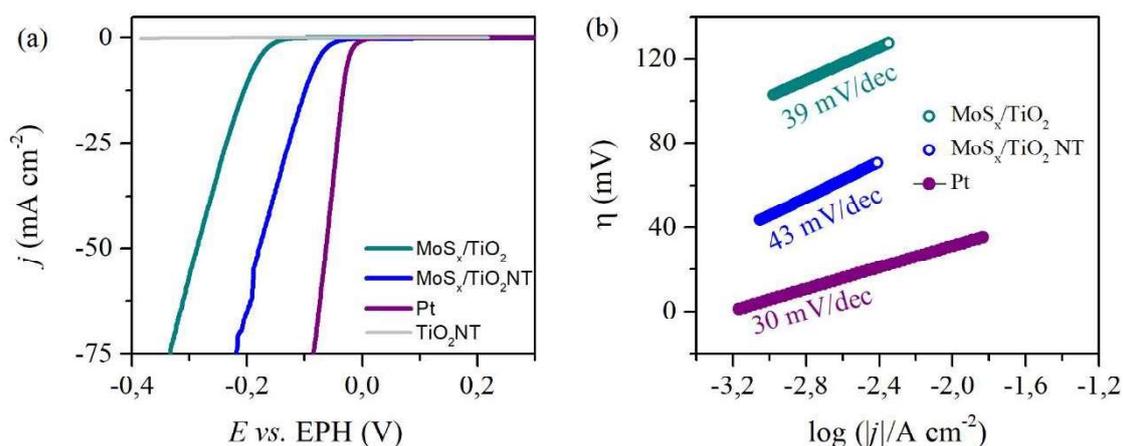


Figura 3.24: (a) Curvas de polarização em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a 5 mV s^{-1} . (b) Gráfico de Tafel para os eletrodos $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$ NT, $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$ filme e Pt.

Os efeitos do maior percentual do S_{ponte} no MoS_x depositado sobre o TiO_2 NT são vistos no aprimoramento dos parâmetros eletroquímicos utilizados para avaliar a catálise da RDH, Tabela 3.8. O sobrepotencial necessário para atingir -10 mA cm^{-2} foi reduzido de 190 mV para 93 mV , sendo este um dos menores valores para depósitos de MoS_x em substratos de nanotubos de TiO_2 , conforme observado na Tabela 3.9.

Tabela 3.8: Parâmetros descritivos da atividade eletrocatalítica para RDH dos filmes de MoS_x em substratos de TiO_2 NT e TiO_2 filme.

Eletrodo	η_{10} (mV)	b (mV dec^{-1})	j_0 ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
$\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$	190 ± 4.20	39	0.15
$\text{MoS}_x/\text{TiO}_2\text{NT}$	93 ± 7.5	43	91.0

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 3.9: Atividades eletrocatalíticas para a RDH apresentada por diferentes eletrocatalisadores baseados em MoS₂.

Cátodo	Síntese	Eletrólise	η_{10}^* (mV)	b_c^Δ (mV/dec)	Ref.
MoS _x /C-fibras	Eletrodeposição 50 ciclos	1 M HClO ₄	-160	-	144
MoS _x	solvotermal	0,5 M H ₂ SO ₄	-209	72	145
Co-MoS ₂	Hidrotermal	0,5 M H ₂ SO ₄	-218	50	146
Nanoestruturado MoS ₂	Síntese química	0,5 M H ₂ SO ₄	-200	60	126
MoS ₂ folhas	Exfoliação	0,5 M H ₂ SO ₄	-200	45	147
MoS ₂ /MGF	Solvotermal	0,5 M H ₂ SO ₄	-150	42	148
MoS _x /GCNT/CP	Eletrodeposição	0,5 M H ₂ SO ₄	-141	41	110
3D MoS ₂ nanfolhas	Hidrotermal	0,5 M H ₂ SO ₄	-160	46	149
Ni-doped MoS ₂ nanosheets	Calcinação e hidrotermal	0,5 M H ₂ SO ₄	-158	-	112
1T MoS ₂	Laser pulsado	0,5 M H ₂ SO ₄	-151	38	150
MoS ₂ /TiO ₂ nanobastões	Hidrotermal	0,5 M H ₂ SO ₄	-300	67	151
MoS _x /TiO ₂ nanotubo	Eletrodeposição, potencial constante	0,5 M H ₂ SO ₄	-157	53	152
MoS ₂ nanopartículas / TiO ₂ nanotubos	Redução fotocatalítica	0,5 M H ₂ SO ₄	-	52	153
MoS ₂ /TiO ₂ nanotubos	Hidrotermal	0,5 M H ₂ SO ₄	-170	70	154
MoS_x/TiO₂ nanotubos	Eletrodeposição 25 ciclos	0,5 M H₂SO₄, T = 25 °C	-93	43	Este trabalho

*sobrepotencial em -10 mA cm⁻²

Δ coeficiente de Tafel

- dados não disponíveis

A análise dos valores de b permite inferir que em ambos os eletrodos a RDH ocorre pelo mecanismo de Volmer-Tafel. No entanto, os valores

RESULTADOS E DISCUSSÃO

de j_o indicam que a cinética de transferência do elétron é maior para o eletrodo $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2\text{NT}$, pois apresentou um aumento de 600 vezes quando comparado ao j_o do $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$. Uma pergunta que surge desse resultado é se o aumento observado ocorreu em função da variação de área do substrato. Por isso, para analisar as propriedades catalíticas intrínsecas aos sítios ativos do MoS_x , é necessário mensurar a ECSA.

A determinação da ECSA dos eletrodos de $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$ NT e $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$ filme foi realizada como descrito anteriormente, e as curvas voltamétricas e os valores de pseudocapacitância obtidos são apresentados na Figura 3.25 e Figura 3.26, respectivamente. Esses valores são importantes para o cálculo dos parâmetros apresentados na Tabela 3.10 que representam a atividade intrínseca dos sítios ativos do MoS_x nos eletrodos preparados.

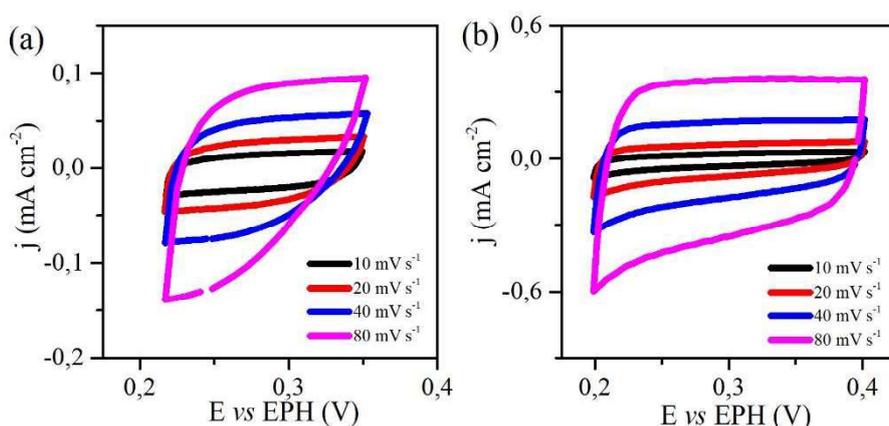


Figura 3.25: Voltametrias cíclicas a 10, 20, 40 e 80 mV s^{-1} no intervalo de potencial capacitivo dos eletrodos (a) $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$ e (b) $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2\text{NT}$ em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

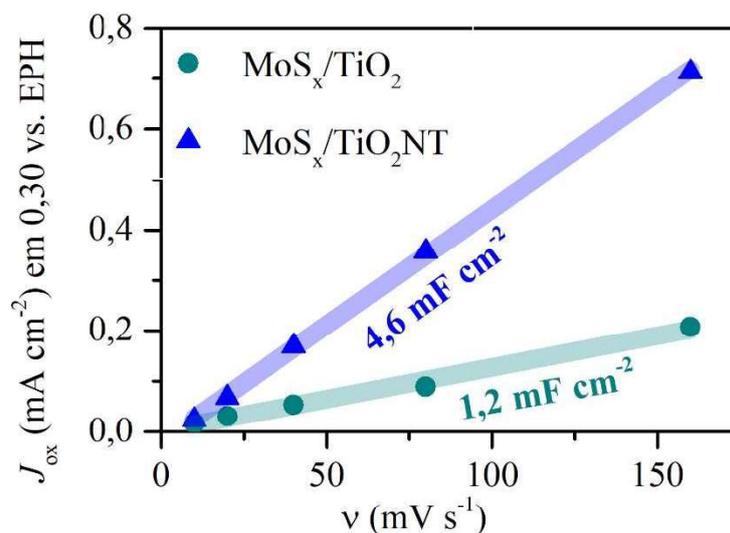


Figura 3.26: Densidade de corrente em 0,3 V_{EPH} em função da densidade de corrente. O valor do coeficiente angular (pseudocapacitância) é apresentado para os eletrodos MoS_x/TiO₂ NT e MoS_x/TiO₂ filme.

Como observado na Figura 3.27a, o eletrodo MoS_x/TiO₂NT apresentou ECSA cerca de 4 vezes maior comparando ao MoS_x/TiO₂, portanto, um aumento de cerca de 600 vezes na j_0 não pode ser atribuído exclusivamente ao aumento de área eletroativa devido à presença dos nanotubos. Estes resultados de ECSA foram utilizados para normalizar as atividades a fim de obter propriedades catalíticas intrínsecas aos sítios ativos do MoS_x. A curva de polarização normalizada é apresentada na Figura 3.27, refletindo o aumento real da área de superfície verdadeiramente exposta ao eletrólito para a adsorção do H. Observa-se na Figura 3.27b que mesmo após a normalização pela ECSA, o sobrepotencial para a RDH apresentado pelo eletrodo MoS_x/TiO₂NT é menor, sugerindo que a resposta eletrocatalítica não é exclusivamente um efeito de área.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

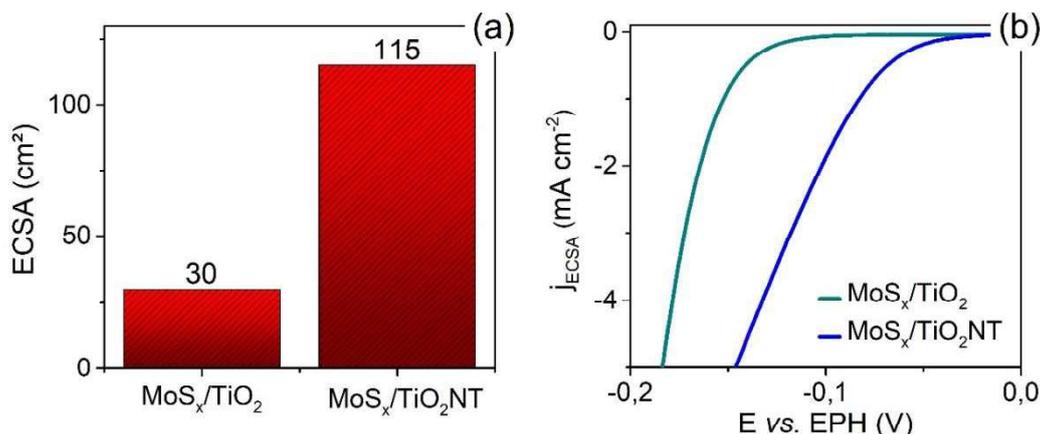


Figura 3.27: (a) Valores de ECSA e (b) curva de polarização normalizada pelos valores de ECSA.

O valor do TOF foi investigado utilizando o procedimento proposto por Jaramillo e colaboradores¹²⁶ com as etapas descritas nas equações 3.6 a 3.10. Os resultados mostrados na Tabela 3.10 indicam que a rotatividade de produção do H₂ foi maior no eletrodo MoS_x/TiO₂NT, apresentando aumento da atividade catalítica em comparação ao eletrodo MoS_x/TiO₂.

Além disso, ao comparar com os valores calculados para o eletrodo MoS_x/Ti, Tabela 3.6, observa-se que os sítios de superfície apresentam o mesmo valor aproximado, no entanto, o valor de TOF para o MoS_x/TiO₂NT apresenta um aumento de 2,5 vezes, indicando o aumento da atividade intrínseca dos sítios ativos do MoS_x sobre TiO₂NT.

Tabela 3.10 Parâmetros de análise da atividade eletrocatalítica com base nas equações 3.6 a 3.10.

Eletrodo	MoS _x /TiO ₂	MoS _x /TiO ₂ NT
Pseudocapacitância (mF/cm ²)	1.2	4.6
RF ^a	20.0	77,7
Sítios de superfície ^b (cm ²)	2 x 10 ¹⁶	9 x 10 ¹⁶
ECSA ^c (cm ²)	30	115
Número de H ₂ ^d (s ⁻¹ cm ⁻²)	3 x 10 ¹⁶	20 x 10 ¹⁶
j em -200 mV (mA cm ⁻²)	10.8	65.1
TOF ^e (s ⁻¹)	1.5	2.3

Os valores de a-e foram calculados a partir das equações 3.6 a 3.10.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medidas de EIE foram realizadas para comparar a eficiência do transporte de carga no filme de MoS_x ao ser depositado em TiO_2 na forma de filme e nanotubos. A Figura 3.28 mostra o gráfico de Nyquist para o MoS_x em TiO_2 (Figura 3.28a) e TiO_2NT (Figura 3.28b), em que são observados dois semicírculos, sendo um na escala de alta frequência com baixa intensidade e outro para valores de baixa frequência com alta intensidade. O semicírculo pequeno é correlacionado à resistência e pseudocapacitância do contato entre o filme MoS_x e o substrato (R_{filme} e Q_{filme} , respectivamente). O semicírculo maior refere-se à resistência e pseudocapacitância do processo de transferência de carga (R_{tc} e Q_{tc} , respectivamente). Para estimar os valores de cada elemento do circuito, foi utilizado o circuito equivalente apresentado na Figura 3.28c.

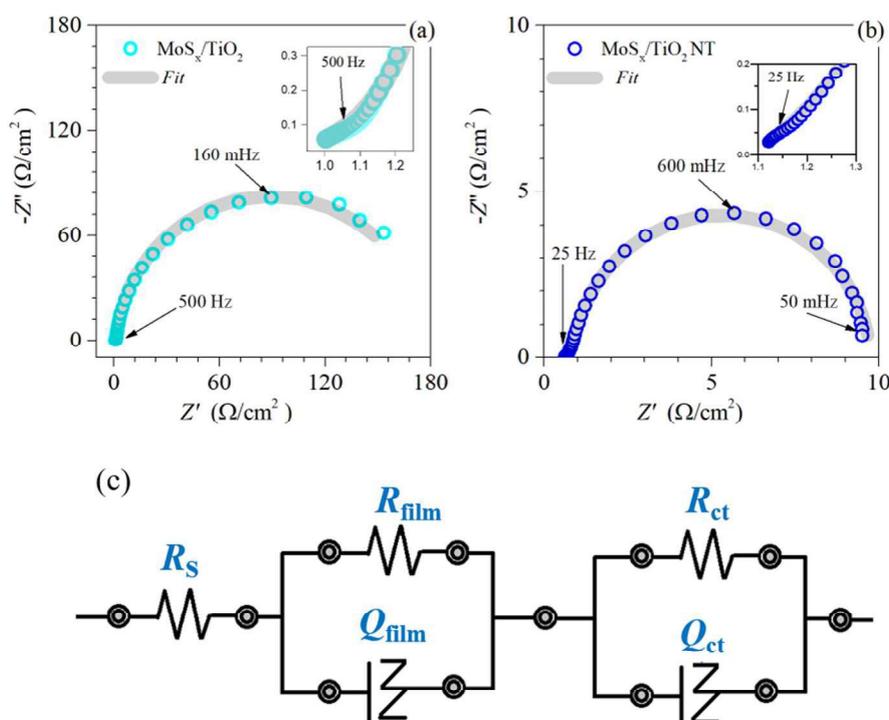


Figura 3.28: Gráfico de Nyquist para (a) $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$ filme e (b) $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$ NT. (c) Circuito equivalente para as medidas de EIE.

A Tabela 3.11 mostra os valores calculados para ambos os eletrodos preparados. O valor da R_{filme} é similar para ambos os depósitos, indicando a viabilidade de crescimento do filme no TiO_2 na forma de filme e em nanotubos. Por outro lado, uma alteração significativa na R_{tc} foi observada, a

RESULTADOS E DISCUSSÃO

qual é drasticamente reduzida quando o TiO_2 está no formato de nanotubos. Estes dados corroboram tanto com o aumento dos sítios ativos de S_{ponte} , quanto com o maior valor de j_0 observado para o eletrodo $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2\text{NT}$.

Tabela 3.11: Parâmetros obtidos através do ajuste dos dados de EIE utilizando circuito equivalente da Figura 3.28c.

Material	$R_{\text{filme}} (\Omega/\text{cm}^2)$	$R_{\text{tc}} (\Omega/\text{cm}^2)$
$\text{MoS}_x/\text{TiO}_2$	1.7	175
$\text{MoS}_x/\text{TiO}_2\text{NT}$	1.0	8.3

O eletrodo $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2\text{NT}$ foi submetido a um teste de envelhecimento através da ciclagem entre -0,1 e -0,7 V (vs. Ag/AgCl) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. A Figura 3.29 apresenta os resultados das curvas de polarização com o eletrodo recém preparado e após o teste de envelhecimento.

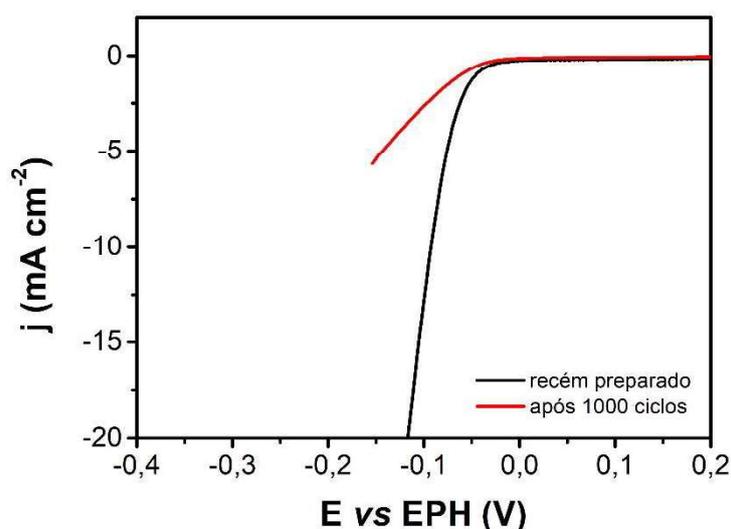


Figura 3.29: Curva de polarização do eletrodo $\text{MoS}_x/\text{TiO}_2\text{NT}$ recém preparado e após envelhecimento por 1000 ciclos em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ na velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para este caso, é possível observar que apesar do eletrodo apresentar elevada atividade eletrocatalítica para a RDH ele não é estável. Uma possível explicação para este comportamento reside justamente na maior exposição dos sítios mais ativos para a RDH, formado pelas pontes de S_2^{2-} , visto que as ligações S-S pertencentes a esta configuração, podem quebrar mais facilmente após a adsorção de H, levando à diminuição do efeito eletrocatalítico do MoS_x .¹²⁵

3.2.4 Considerações parciais

A estratégia de depositar o MoS_x no substrato de TiO_2 na forma de nanotubos resultou no crescimento do filme em regiões preferenciais do substrato. Esta característica permitiu a formação de aglomerados do catalisador que teve como consequência a maior exposição dos sítios ativos. A quantificação atômica das análises de XPS revelaram o valor de 67% para o S_{ponte} no MoS_x/TiO_2 NT em comparação ao valor de apenas 47 % para o MoS_x/TiO_2 .

As caracterizações eletroquímicas mostraram que o eletrodo MoS_x/TiO_2 NT apresentou atividade catalítica para RDH superior ao eletrodo MoS_x/TiO_2 , alcançando -10 mA cm^{-2} em 93 mV com um menor valor do b equivalente a 43 mV dec^{-1} além de maior j_0 de $91 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A curva de polarização normalizada pelo ECSA indicou que os sítios verdadeiramente ativos para a adsorção estão expostos na interface catalisador/solução.

No entanto, ao aumentar a exposição destes sítios diminui-se a estabilidade do eletrodo devido a maior susceptibilidade de quebra das ligações S-S, presentes na configuração ponte S_2^{2-} , após a adsorção do H.

A estratégia de aumentar a exposição dos sítios ativos do MoS_x através da sua eletrodeposição em substrato semiconductor na forma de nanotubos representa um método fácil e de uma etapa para preparar catalisadores altamente ativos para a RDH. No entanto, novas estratégias futuras devem ser analisadas a fim de aumentar a estabilidade destes sítios ativos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Destaca-se a viabilidade do método para preparar o MoS_x na superfície de semicondutores sem danificá-los, visto que o MoS_x pode atuar como co-catalisador em processos fotoeletrocatalíticos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3 Eletrodeposição do MoS_x em papel de carbono para aplicação como cátodo em eletrolisador constituído por membrana trocadora de próton

Após o processo de otimização da síntese dos catalisadores de MoS_x por eletrodeposição, havia o interesse de avaliar o desempenho deste material no eletrolisador do tipo PEM. Esta parte foi realizada durante o estágio no exterior no *Jülich Forschungszentrum*.

Nos eletrolisadores PEM, existem dois principais métodos de preparação do cátodo, em que o catalisador é aderido (i) à membrana trocadora de prótons ou (ii) ao material utilizado como camada de difusão gasosa (CDG). Dentro do contexto de preparação (ii), o método mais empregado para a obtenção do conjunto CDG + catalisador, envolve a preparação do catalisador na forma de pó, seguido da dispersão em solvente com adição de polímero, o qual atua na adesão do catalisador à CDG, e, finalmente, a deposição do catalisador sobre a CDG. Para o cátodo, o material majoritariamente utilizado como CDG é o papel de carbono (PC). Por isso, não seria possível, neste caso, utilizar como substrato o Ti, ou seja, o substrato que apresentou melhor desempenho para a RDH avaliado no presente trabalho. Desta forma, realizou-se um novo estudo das condições otimizadas de eletrodeposição do MoS_x em substrato de papel de carbono, que serão apresentados a seguir.

3.3.1 Estudo da eletrodeposição do MoS_x em Papel de Carbono

Para ser aplicado como cátodo no eletrolisador PEM, o eletrodo MoS_x/PC deveria ser preparado com uma área de 17,64 cm². No entanto, a fim de estudar as condições de deposição no substrato, optou-se por realizar o seguinte procedimento: (i) preparar eletrodos com área ativa de 1 cm², (ii) aplicá-los em triplicata para a eletrocatalise da RDH, (iii) avaliar qual condição resultou no menor valor de η_{10} para, por fim (iv) preparar eletrodos MoS_x/PC com área de 17,64 cm².

O estudo da eletrodeposição do MoS_x no substrato de papel de carbono (PC) foi realizado utilizando solução precursora (NH₄)₂MoS₄ nas concentrações 2, 4 e 10 mmol L⁻¹, sendo que, para cada concentração, foram preparados eletrodos com 5, 25 e 50 ciclos de deposição. Este conjunto de nove eletrodos foi preparado em triplicata a fim de garantir a reprodutibilidade dos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

resultados. Os 27 eletrodos resultantes são descritos na Tabela 3.12. Vale ressaltar que, antes da eletrodeposição, foi necessário tratar os substratos de papel de carbono em HNO₃ a quente (detalhes específicos foram apresentados na seção experimental) a fim de aumentar a hidrofiliabilidade do substrato.

Tabela 3.12: Descrição das condições de deposição dos eletrodos preparados

Eletrodo	[(NH₄)₂MoS₄] mmol L⁻¹	Ciclos de deposição
1/10/19	2	05
2/11/20	2	25
3/12/21	2	50
4/13/22	4	05
5/14/23	4	25
6/15/24	4	50
7/16/25	10	05
8/17/26	10	25
9/18/27	10	50

A Figura 3.30: (a) Frente do eletrodo após eletrodeposição do MoS_x. (b) Parte de trás do eletrodo com fita adesiva para evitar contato com solução precursora. (c) nove eletrodos preparados variando a concentração da solução precursora e número de ciclos de deposição. Figura 3.30a mostra o suporte do eletrodo de trabalho com o eletrodo MoS_x/PC. Para realizar a deposição dos catalisadores pelo método da eletrodeposição, realiza-se a submersão do substrato condutor na solução precursora. Assim, durante a aplicação de potencial ou corrente, ambos os lados do substrato são modificados, sendo que apenas o lado em contato com a membrana polimérica atuará na eletrocatalise da RDH. Nesse sentido, não é interessante que a deposição ocorra nos dois lados do substrato. Por isso, na Figura 3.30b,

RESULTADOS E DISCUSSÃO

apresenta-se a face oposta à deposição do catalisador coberta com uma fita adesiva a fim de evitar a deposição do filme neste lado do substrato.

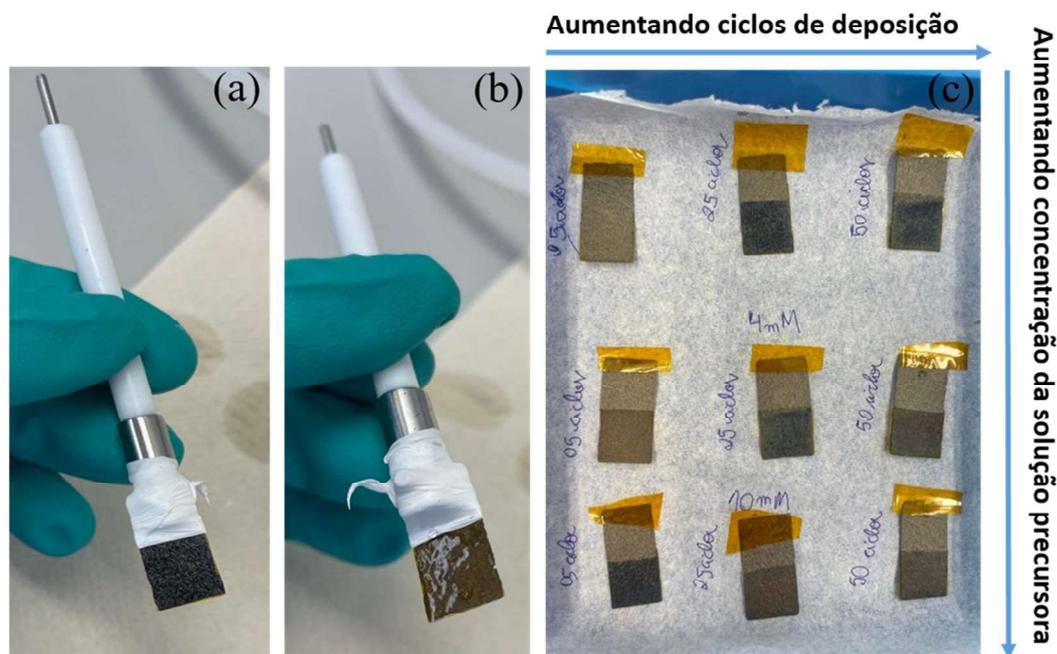


Figura 3.30: (a) Frente do eletrodo após eletrodeposição do MoS_x. (b) Parte de trás do eletrodo com fita adesiva para evitar contato com solução precursora. (c) nove eletrodos preparados variando a concentração da solução precursora e número de ciclos de deposição.

A Figura 3.30c mostra um conjunto de nove eletrodos após a eletrodeposição, em que se observa a formação de um filme de coloração preta ou marrom, sendo este o primeiro indício de que tanto a técnica de deposição escolhida quanto as condições estudadas foram eficientes para a deposição do catalisador na CDG. Os voltamogramas cíclicos da eletrodeposição do MoS_x são apresentados na Figura 3.31, em que o mesmo perfil de deposição foi observado independentemente da concentração da solução precursora. Além disso, pode-se verificar a ocorrência de eventos de oxidação e redução similares às deposições em outros substratos apresentados neste trabalho e descritos nas equações $[\text{MoS}_4]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MoS}_2 + 2\text{HS}^- + 2\text{OH}^-$ (3.1) $\text{MoS}_3 + \text{MoS}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{MoS}_2 + 3\text{HS}^- + 3\text{OH}^-$ (3.5).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

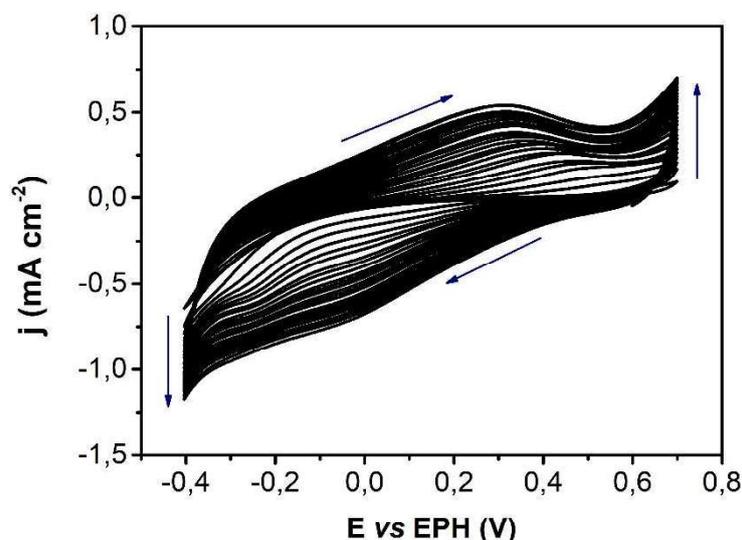


Figura 3.31: Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição do MoS_x em solução 4 mmol L⁻¹ (NH₄)₂MoS₄ durante 25 ciclos a 50 mV s⁻¹.

A quantidade de catalisador depositada em cada condição de eletrodeposição foi calculada por ICP-MS, cujos resultados são exibidos na Tabela 3.13. A partir dos valores exibidos observa-se que, tanto o aumento do número de ciclos quanto o aumento da concentração da solução de deposição, resultaram no aumento da quantidade de catalisador depositado, o qual atingiu o máximo de 24,0 μg cm⁻² para o filme depositado com 50 ciclos em solução 10 mmol L⁻¹.

Tabela 3.13: Quantidade de catalisador depositado em função das condições de eletrodeposição.

[(NH ₄) ₂ MoS ₄] / mmol L ⁻¹	Ciclos de deposição	Material depositado / μg cm ⁻²
2	05	0,3
	25	1,0
	50	3,1
4	05	0,4
	25	1,7
	50	15,2
6	05	1,7
	25	8,0
	50	24,0

Para melhor entendimento da composição químicas dos nove filmes de MoS_x preparados, foram realizadas análises de XPS, cujos resultados

RESULTADOS E DISCUSSÃO

são apresentados na Figura 3.32 a Figura 3.40. Neste caso, o tratamento dos dados não foi realizado por mim, eu os recebi tratados no formato PDF, e os transformei nas figuras abaixo.

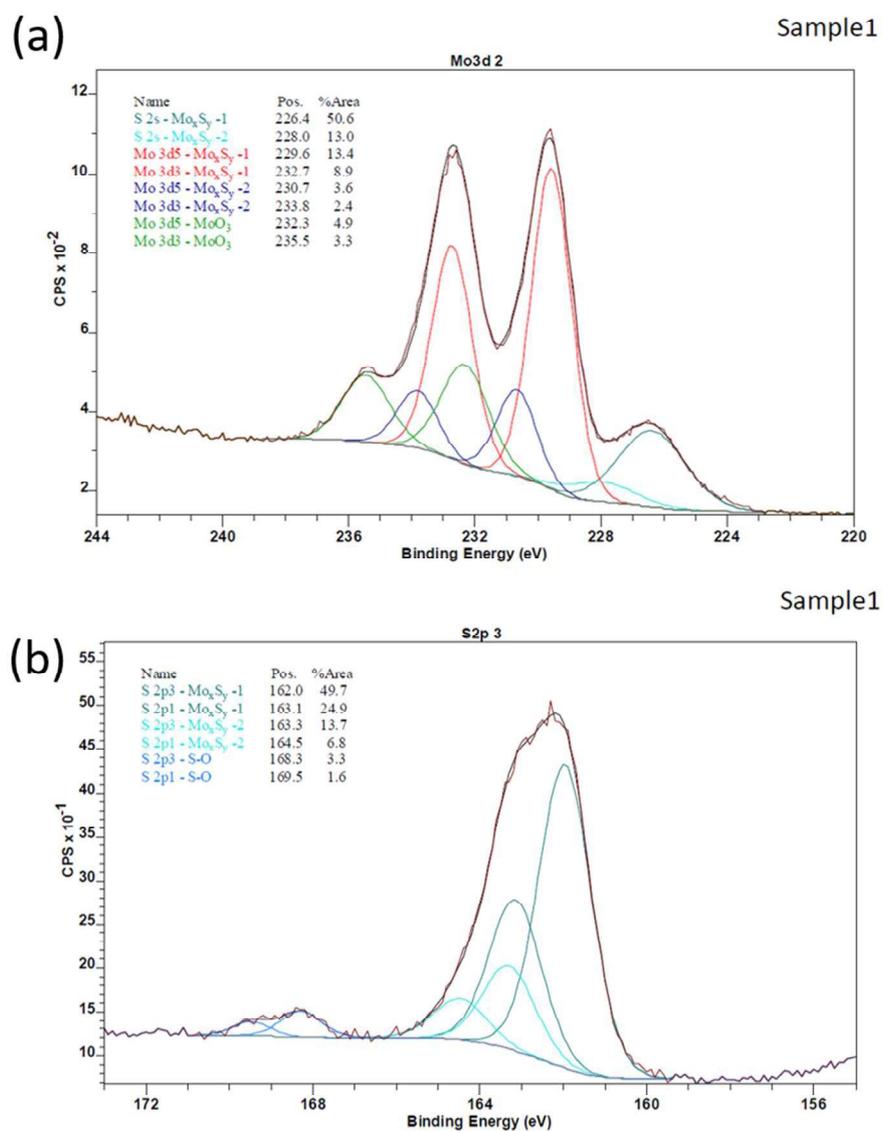


Figura 3.32: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

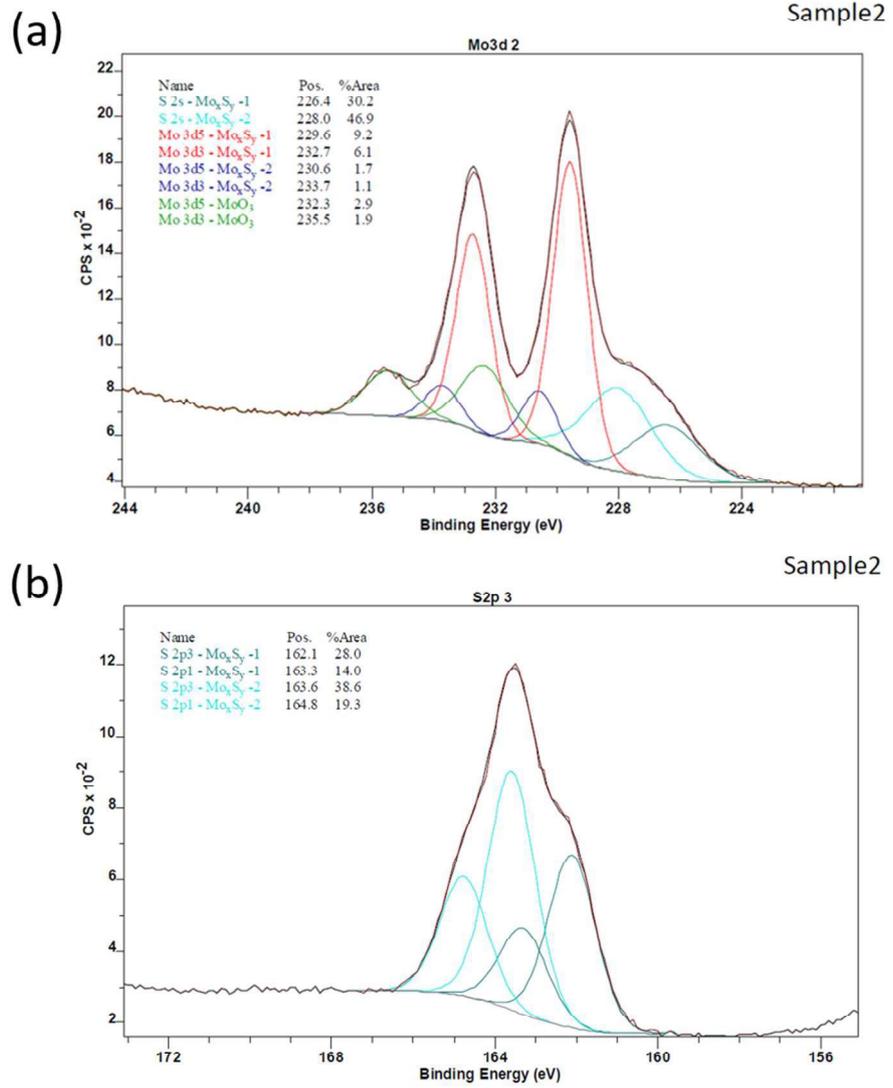


Figura 3.33: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

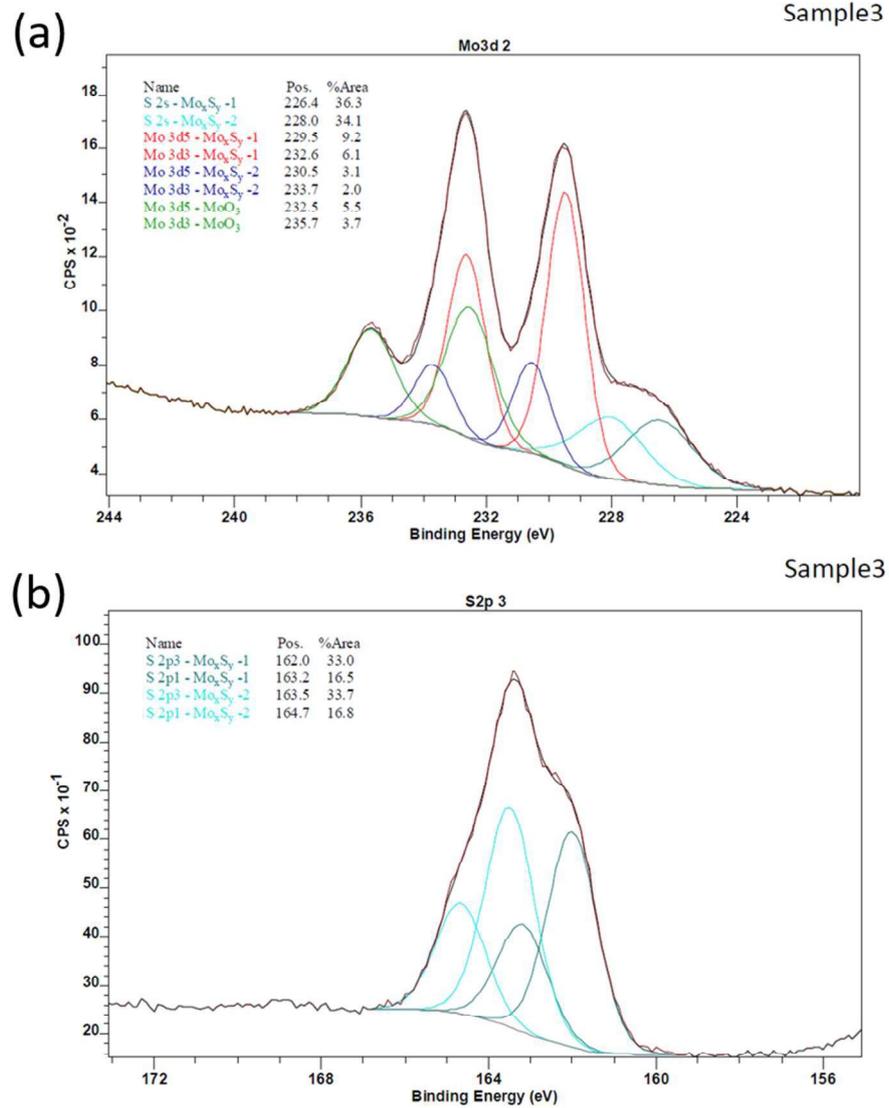


Figura 3.34: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 3.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

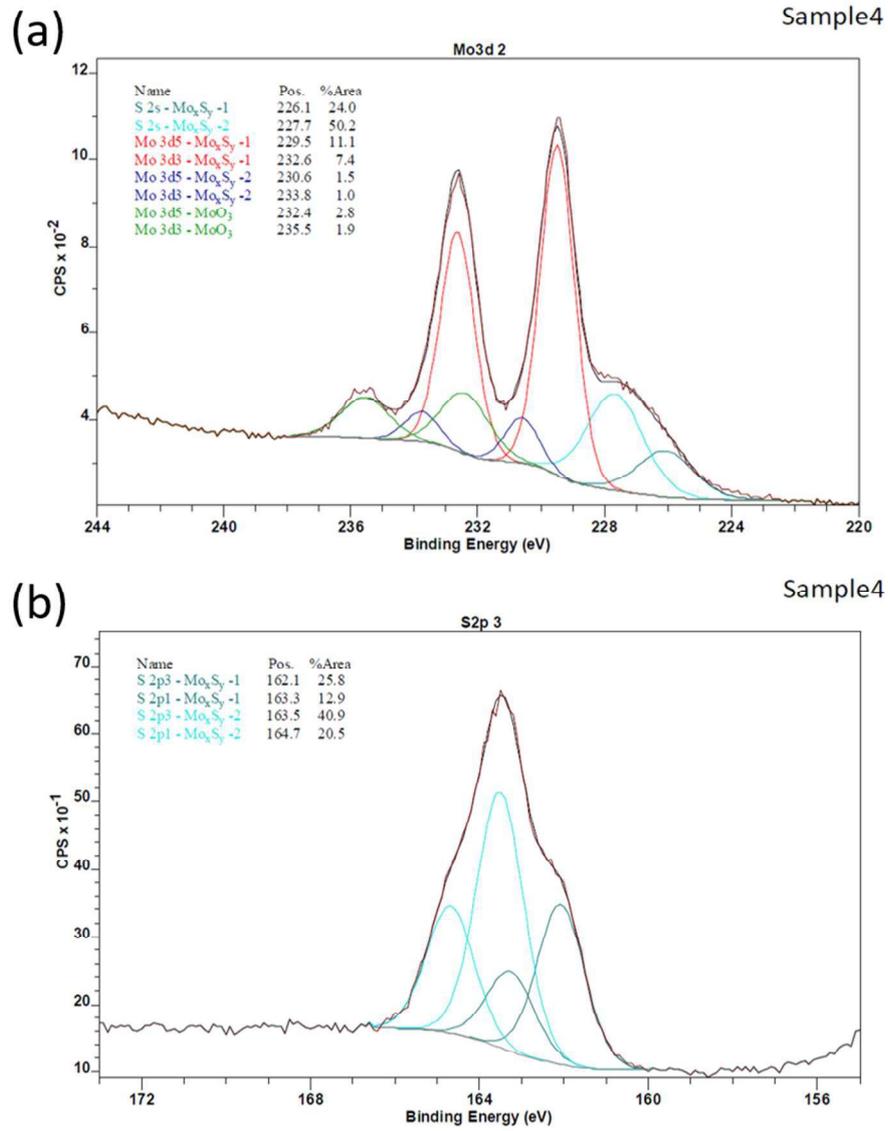
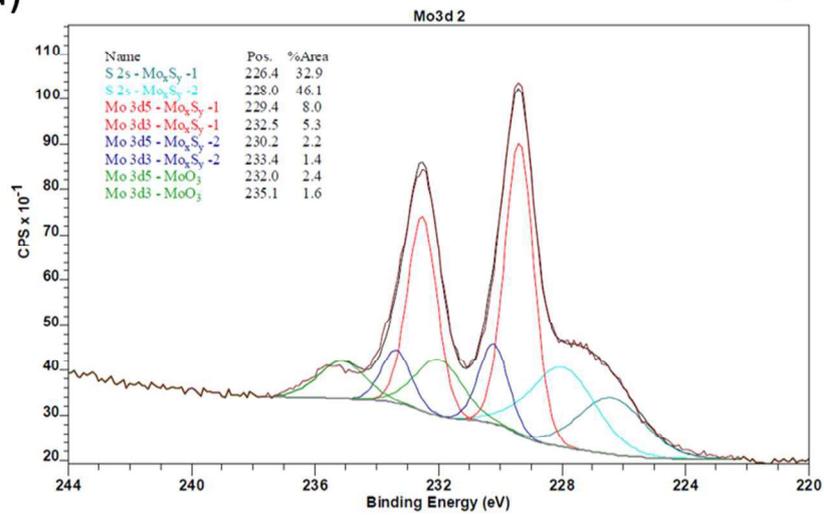


Figura 3.35: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 4.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

(a) Sample5



Sample5

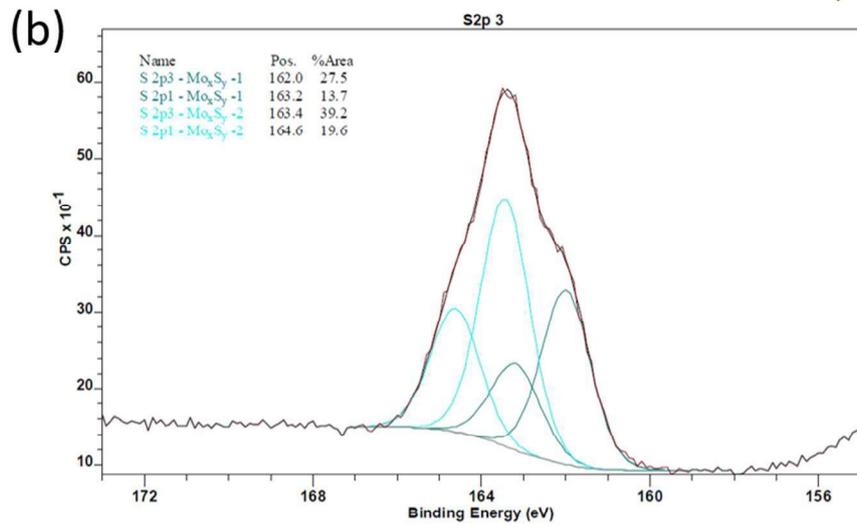


Figura 3.36: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 5.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

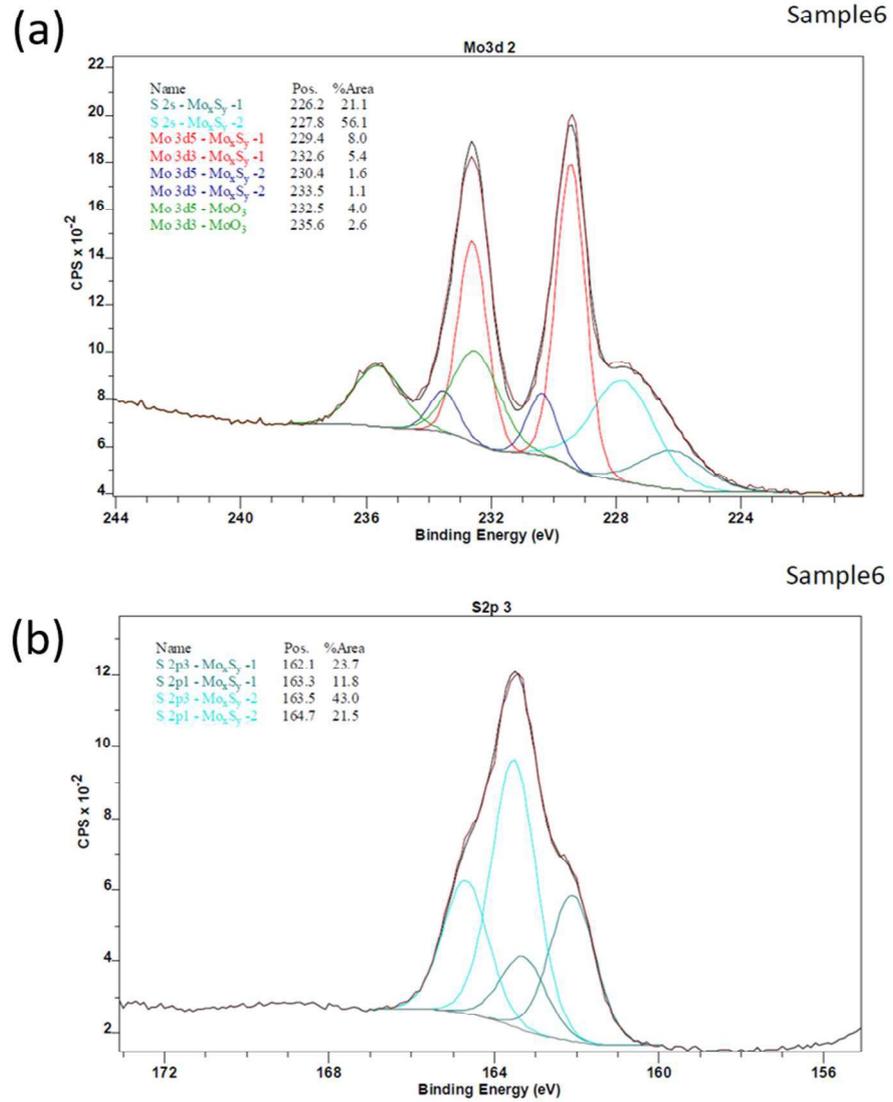
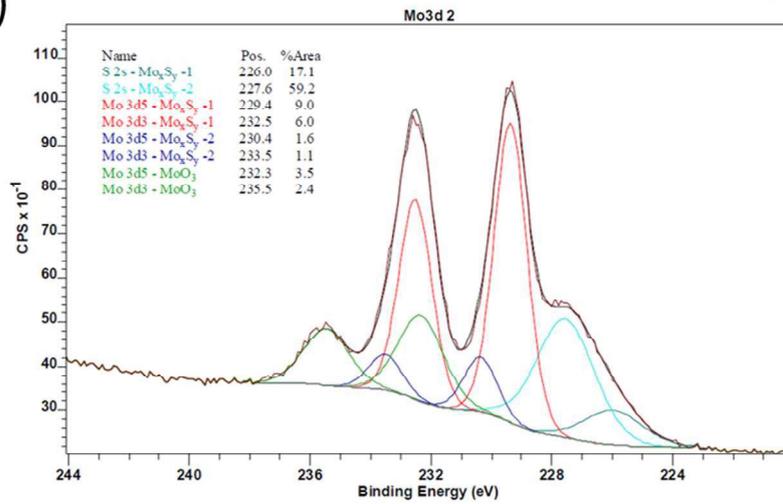


Figura 3.37: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 6.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

(a) Sample7



Sample7

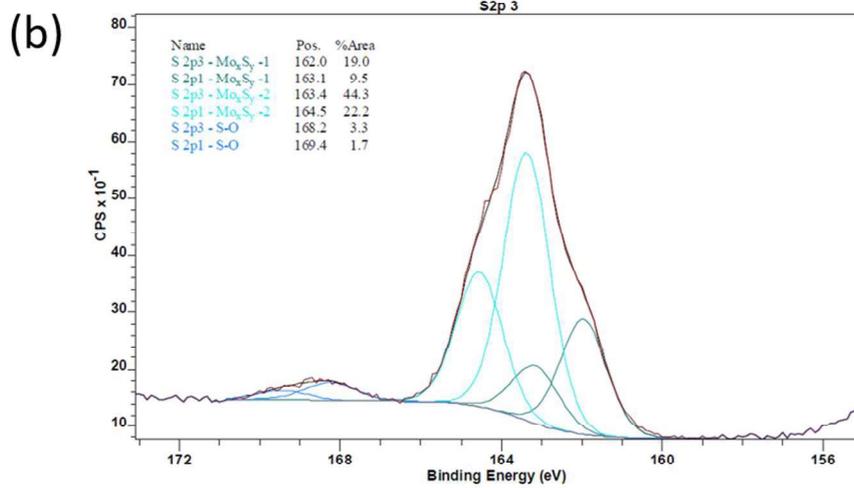


Figura 3.38: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 7.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

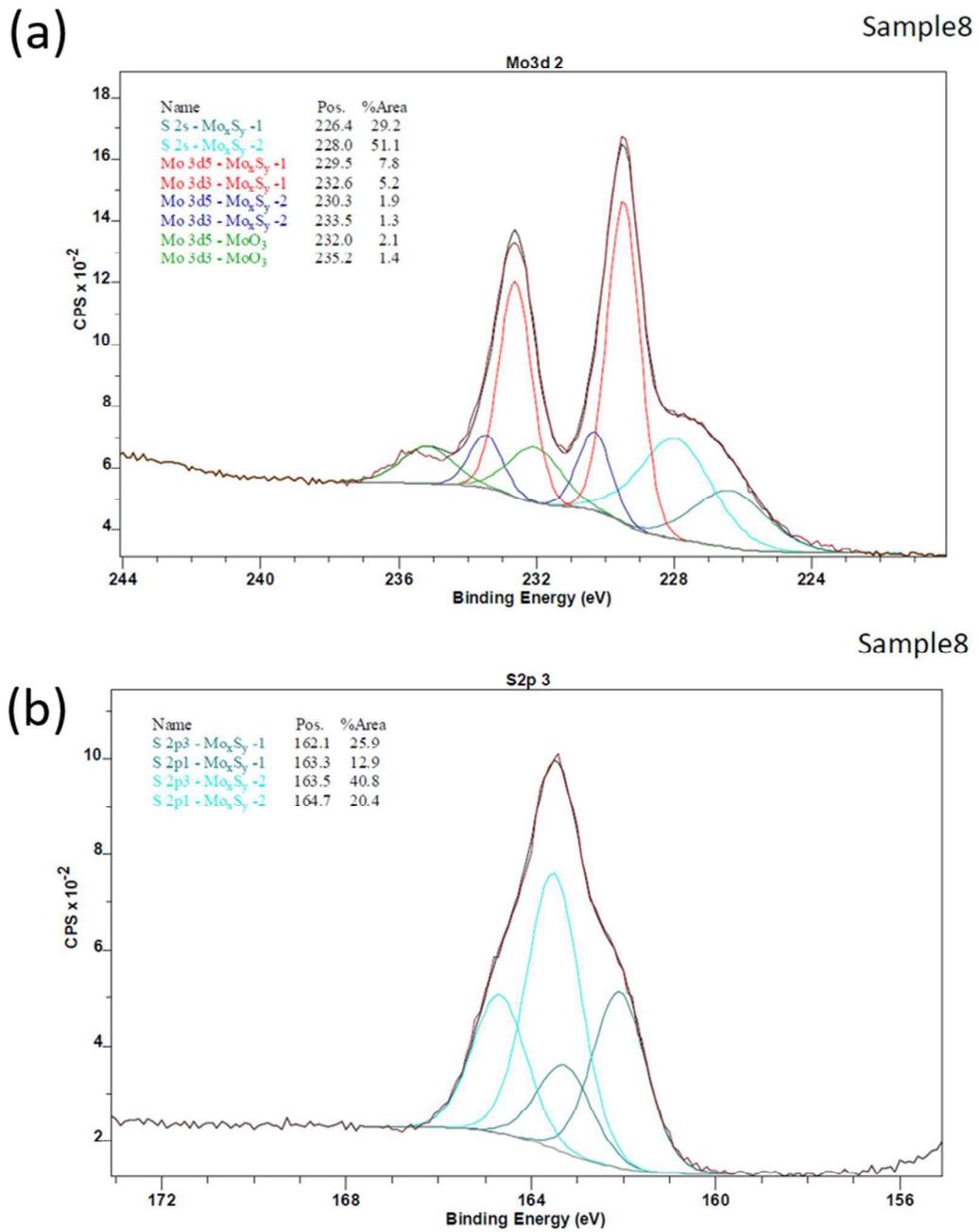


Figura 3.39: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 8.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

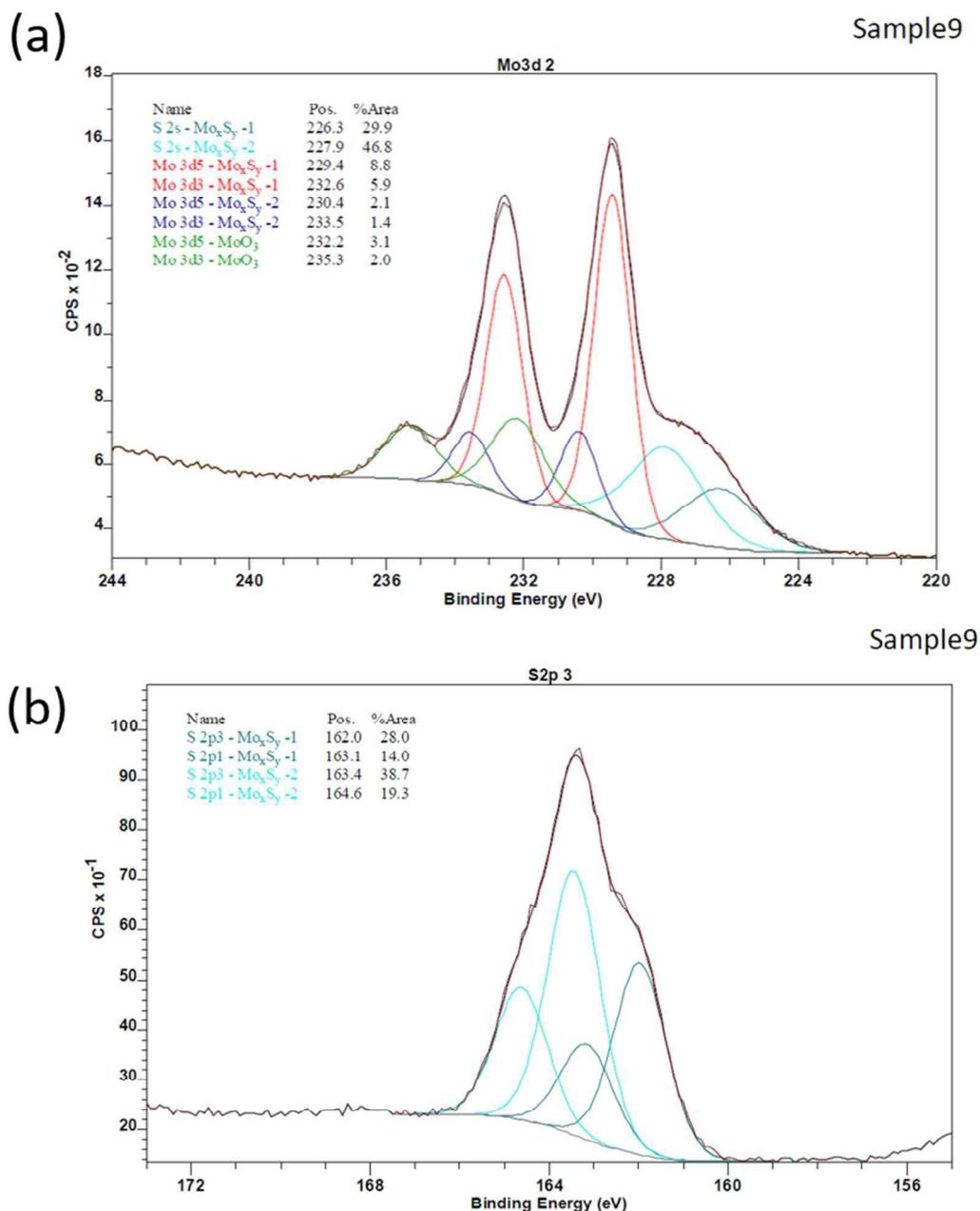


Figura 3.40: Espectro do XPS para (a) Mo 3d e (b) S 2p do eletrodo 9.

O espectro de alta resolução da região Mo 3d indicou a presença do Mo^(A)S_x de menor energia de ligação referente aos estados de oxidação 4+ no MoS₂ ou MoS₃; além da presença do Mo^(B) de maior energia de ligação que se refere ao ion Mo nos oxissulfetos de molibdênio.¹²⁶ No entanto, todos os filmes preparados também apresentaram a formação de Mo⁽⁶⁺⁾O₃, a qual não foi verificada para as outras deposições em substratos de FTO, Ti ou TiO₂. Os espectros da região S 2p exibiram os dois dubletos referentes às configurações

RESULTADOS E DISCUSSÃO

de S na estrutura amorfa. Com exceção da amostra 1, não foram observadas variações expressivas nos percentuais relativos à composição atômica do duplete de maior energia (*insets* da Figura 3.32b a Figura 3.40b) que representa o sítio de maior atividade catalítica para RDH.

As Figura 3.41a, Figura 3.42a, e Figura 3.43a mostram as curvas de polarização catódica para os três conjuntos de nove eletrodos analisados, descritos por numeração na Tabela 3.12, em que observa-se o aumento exponencial da densidade de corrente em função do potencial aplicado, indicando que todos os eletrodos preparados foram ativos para a eletrocatalise da RDH.

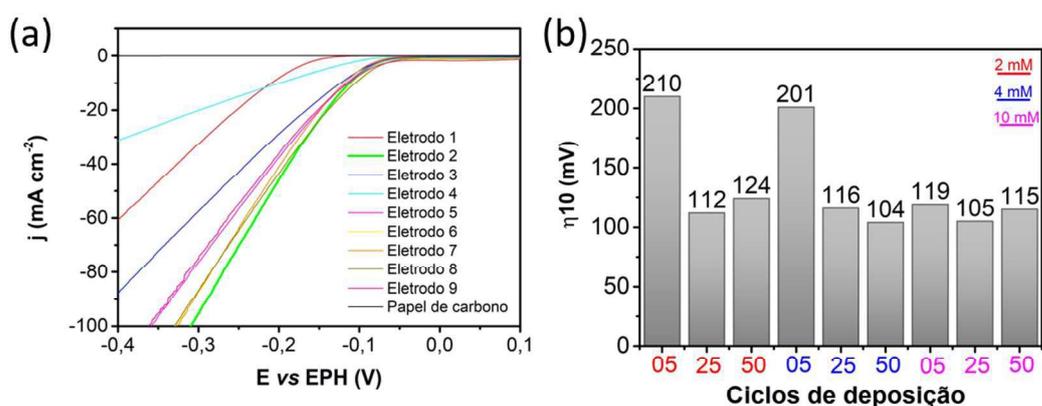


Figura 3.41: (a) Curvas de polarização a 5 mV s^{-1} em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e (b) Sobrepotenciais a -10 mA cm^{-2} dos eletrodos 1 a 9.

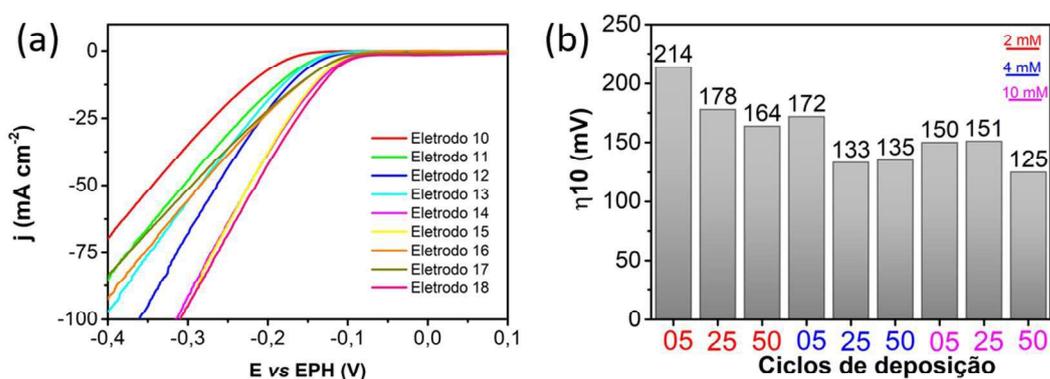


Figura 3.42: (a) Curvas de polarização a 5 mV s^{-1} em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e (b) Sobrepotenciais a -10 mA cm^{-2} dos eletrodos 10 a 18 (réplica).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

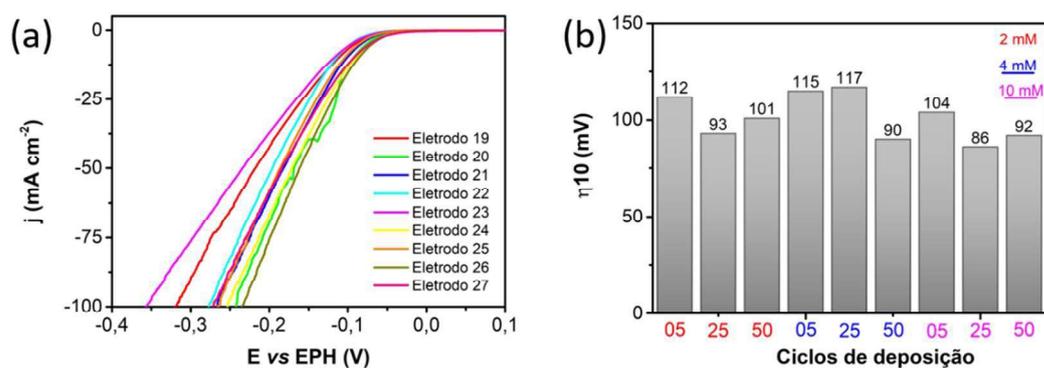


Figura 3.43: (a) Curvas de polarização a 5 mV s^{-1} em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e (b) Sobrepotenciais a -10 mA cm^{-2} dos eletrodos 19 a 27 (tréplica).

Os valores de η_{10} podem ser verificados nas Figura 3.41b, Figura 3.42b, e Figura 3.43b. De forma geral, observa-se a diminuição do valor de sobrepotencial com o aumento do número de ciclos para cada concentração da solução precursora. Além disso, para os eletrodos preparados com o mesmo número de ciclos de deposição, o aumento da concentração da solução também resultou na diminuição do η_{10} .

A fim de facilitar a visualização dos dados, a Figura 3.44 exibe os valores médios do η_{10} para cada condição de síntese analisada. De forma geral, verificou-se que a maioria dos eletrodos apresentou η_{10} entre 110 e 120 mV; ou seja, a variação das condições de deposição não ocasionou diminuição expressiva do valor de sobrepotencial.

Porém, o eletrodo preparado com 50 ciclos e solução com concentração 10 mmol L^{-1} , apresentou o menor valor médio de η_{10} . Além disso, esta foi a condição de deposição que resultou na maior quantidade de catalisador depositado, Tabela 3.13.

Dessa forma, para avaliação do cátodo MoS_x/PC no eletrolisador PEM optou-se pela preparação do catalisador utilizando solução 10 mmol L^{-1} e 50 ciclos de deposição. Esta condição também foi utilizada para analisar a superfície do filme por MEV, Figura 3.45, e a composição elementar por EDX.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

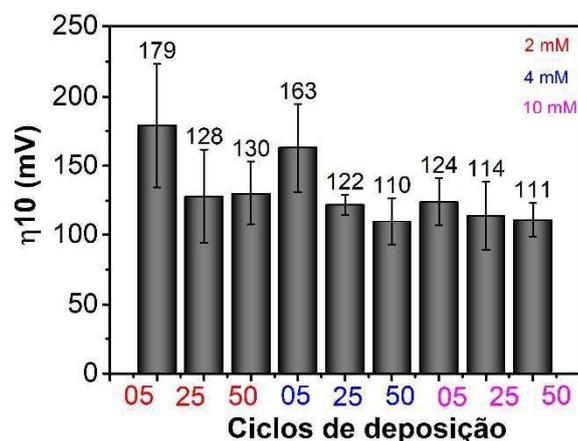


Figura 3.44: Média dos valores de sobrepotencial a -10 mA cm^{-2} para cada condição de síntese analisada.

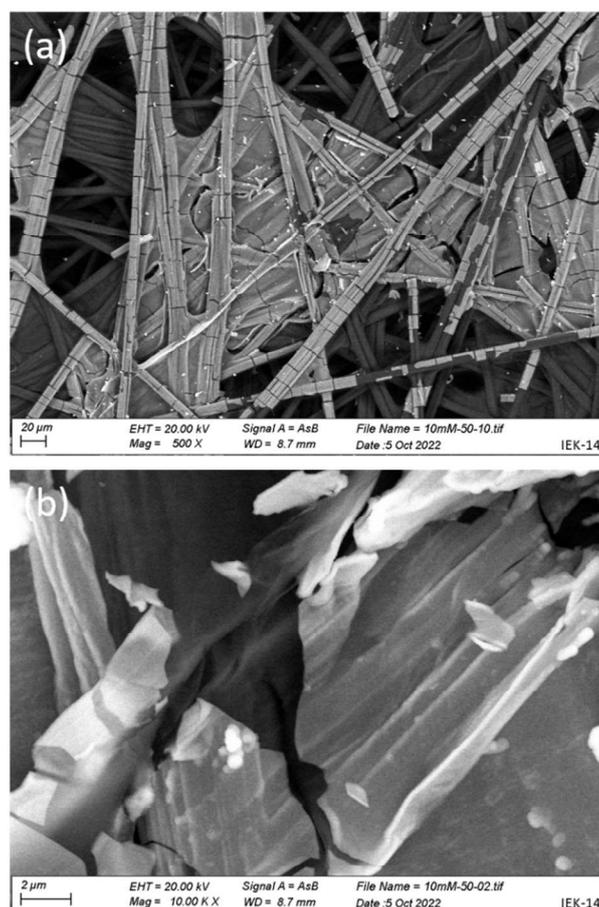


Figura 3.45: Micrografias obtidas por MEV do filme de MoS_x eletrodepositado sobre substrato de papel de carbono depositado segundo as condições do filme 9. A região em que ocorreu a deposição do MoS_x pode ser visualizada pela formação da região de coloração cinza claro em contraponto ao substrato de coloração preta/cinza escuro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3.45a revela que a deposição do MoS_x ocorreu sobre as fibras de carbono sendo que, em alguns pontos, houve formação do filme na região entre as fibras, conforme observado na região central da micrografia. O padrão de deposição do MoS_x em substrato de papel de carbono também foi relatado por Kim e colaboradores.⁸⁰

A Figura 3.46 mostra as regiões do eletrodo que foram utilizados para avaliação da composição elementar do filme de MoS_x . Os resultados são apresentados na Tabela 3.14: Resultados de percentual atômico obtidos nos pontos 1 a 5 da Figura 3.46. Tabela 3.14 em que se verificou a razão S/Mo de 1,70. Este valor é ligeiramente menor do que o apresentado pelo MoS_x depositado sobre Ti. No entanto, vale lembrar que esta é uma análise semiquantitativa e que a diferença observada pode ter sido resultante da acurácia da técnica. No entanto, ressalta-se que o valor de 1,70 encontrado para a razão S/Mo no MoS_x depositado sobre papel de carbono se encontra próximo ao valor 2, o qual foi calculado para os demais catalisadores de MoS_x preparados neste presente estudo.

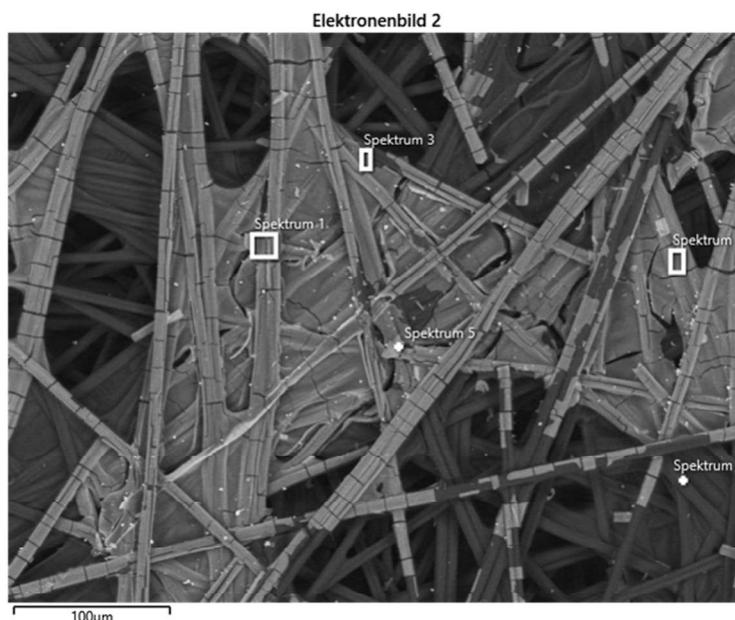


Figura 3.46: Micrografia utilizada para a análise de EDX mostrando os pontos em que a análise foi realizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 3.14: Resultados de percentual atômico obtidos nos pontos 1 a 5 da Figura 3.46.

	1	2	3	4	5
C	5.43	5.16	7.25	8.26	5.32
O	0.95	1.10	0.38	-	1.04
Mo	0.13	0.14	0.05	0	0.13
S	0.21	0.23	0.08	0	0.22
At. Rel.% Mo	38	38	38	-	37
At. Rel.% S	62	62	62	-	63
S/Mo	1.63	1.63	1.63	-	1.70

O mapeamento elementar, Figura 3.47, revela que os elementos S e Mo estão homogeneamente distribuídos na região que o filme foi depositado. O elemento O também foi detectado, mas em menor concentração (intensidade da cor) quando comparada ao S.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

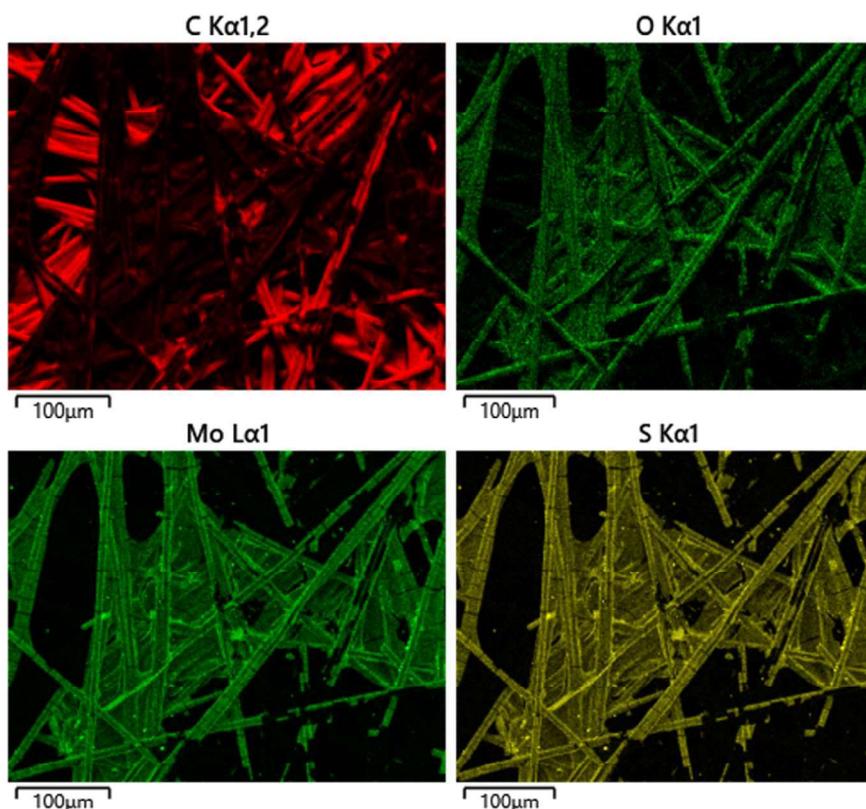


Figura 3.47: Mapeamento elemental do filme de MoS_x.

3.3.2 Aplicação do MoS_x/PC como cátodo no eletrolisador PEM

A célula de eletrodeposição utilizada para preparar os eletrodos de 1 cm² não apresentava volume adequado para a preparação de eletrodos maiores. Assim, a eletrodeposição no eletrodo de 17,64 cm² foi realizada em uma célula eletroquímica adaptada, Figura 2.2. O eletrodo MoS_x/CP preparado é apresentado na Figura 3.48.



Figura 3.48: Cátodo de MoS_x/CP preparado por 50 ciclos em solução 10 mmol L⁻¹ (NH₄)₂MoS₄ com área ativa de 17,64 cm².

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ânodo depositado sobre a membrana Nafion 117 por pressão a quente é apresentado na Figura 3.49.



Figura 3.49: Membrana de Nafion com Ir depositado a $2,1 \text{ mg cm}^{-2}$.

A Figura 3.50 apresenta a curva de polarização referente à operação do eletrolisador utilizando como cátodo o eletrodo MoS_x/CP recém preparado e depois do teste de estabilidade realizado pela polarização do eletrodo a $1,9 \text{ V}$ durante 8 h .

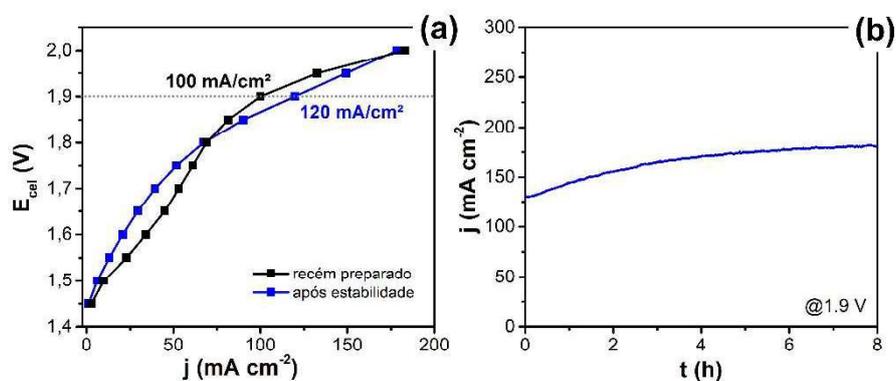


Figura 3.50: (a) Curvas de polarização obtidas utilizando cátodo de MoS_x/PC e anodo de Ir ($2,1 \text{ mg/cm}^2$) depositado sobre membrana Nafion 117 montados no eletrolisador PEM. Curvas obtidas com o cátodo recém preparado e após teste de estabilidade. (b) Teste de estabilidade aplicando $1,9 \text{ V}$ durante 8 h .

Na Figura 3.50a é possível observar um comportamento diferente entre as curvas de polarização do eletrodo recém-preparado e depois da estabilização. Nos potenciais menores que $1,8 \text{ V}$ a densidade de corrente do

RESULTADOS E DISCUSSÃO

eletrodo recém preparado é maior e depois se inverte. Além disso, a curva de polarização após a estabilidade se aproxima mais do comportamento esperado para o aumento exponencial da densidade de corrente em função do potencial aplicado.

Assim, acredita-se que estas diferenças observadas, tanto para o valor máximo de densidade de corrente quanto no formato da curva de polarização, podem estar relacionadas à não realização do procedimento de condicionamento do eletrodo, o qual teria a função de estabilizar as propriedades de atividade/seletividade da fase ativa do catalisador.

Comparando os valores da densidade de corrente máxima em 1,9 V após o teste de estabilidade é possível observar um aumento de 20 mA cm^{-2} na corrente desenvolvida pelo eletrodo, em comparação ao cátodo recém preparado, indicando que, conforme esperado, houve aumento da atividade após a estabilização do sistema. O procedimento adotado para medida de estabilidade, ou seja, a polarização do eletrodo no potencial fixo de 1,9 V durante determinado tempo, Figura 3.50b, reforça o fato que este procedimento melhorou a atividade eletrocatalítica para a RDH, visto que a corrente para a RDH aumentou com o tempo, indicando que neste período houve um condicionamento do catalisador com a possibilidade de alguma reação de redução de óxidos superficiais.

A Figura 3.51 apresenta alguns valores de densidade de corrente reportados na literatura para cátodo de MoS_2 ou MoS_x aplicados no eletrolisador PEM.^{53,80,81,84,90,102,155} Para o presente trabalho foi atingido o valor de 120 mV, o qual é superior aos valores reportados na literatura de 20, 100 e 50 mV, para o MoS_2 *bulk*, MoS_2 depositado em óxido de grafeno reduzido (RGO) e nanofolhas de C, respectivamente.^{53,84} No entanto, a atividade catalítica foi menor do que a reportada no trabalho de Kim e colaboradores⁸⁰ em que o valor de 370 mA cm^{-2} foi atingido para o cátodo MoS_x preparado por polarização constante a -1,4 V por 300 s. O método de preparação reportado pelos autores indicou a formação majoritária do MoS_2 , sendo esta uma possível explicação para a maior atividade eletrocatalítica alcançada para este eletrodo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

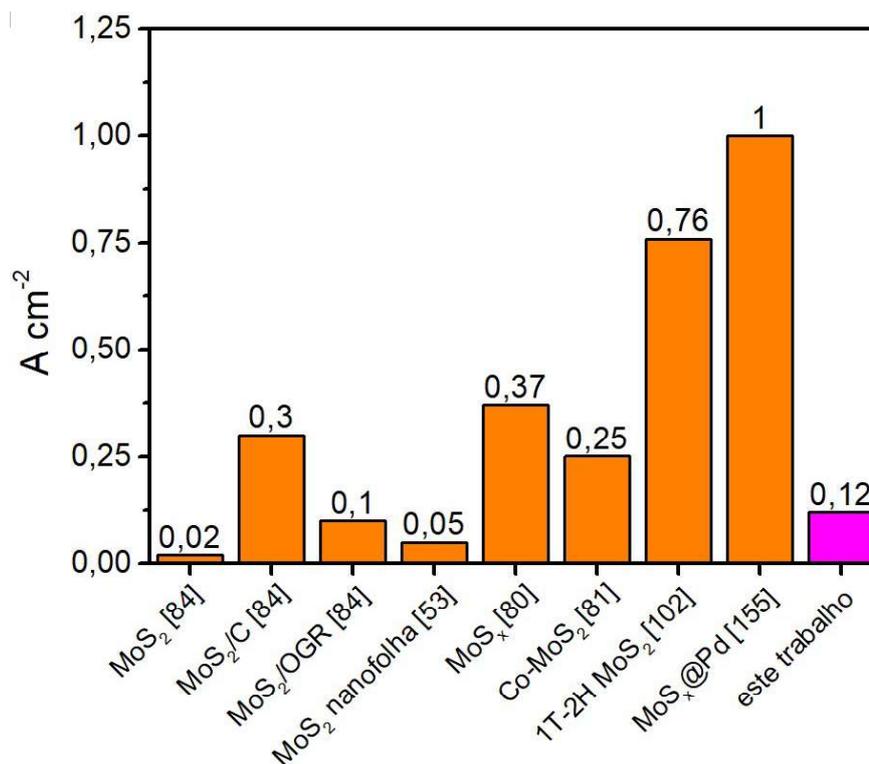


Figura 3.51: Densidade de corrente a 1,9 V de cátodos de MoS₂ aplicados no eletrolisador PEM.

Analisando-se os demais trabalhos apresentados no gráfico, Figura 3.51, observa-se que a estratégia de utilizar dopantes como o Co também foi eficiente para aumentar a densidade de corrente alcançada pelo sistema, assim como a formação de heteroestruturas de MoS_x com metais como o Pd.

3.3.3 Considerações parciais

Conclui-se que o método da eletrodeposição por voltametria cíclica foi eficiente para a preparação do cátodo MoS_x sobre o papel de carbono, o qual atua como CDG do eletrolisador PEM. Este método representa vantagens tanto no tempo total de obtenção do cátodo quanto na exposição dos sítios ativos do catalisador à membrana ácida, visto que, a utilização de polímero para aderir o catalisador, preparado por pó, à CDG pode recobrir os sítios ativos para a RDH, diminuindo a eficiência do eletrolisador.

Através dos resultados obtidos na curva de polarização de aplicação do cátodo MoS_x/PC no eletrolisador PEM, é possível concluir que o eletrodo preparado foi ativo para a RDH. No entanto, acredita-se que a atividade do catalisador tem o potencial de ser maximizada em função da quantidade de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

material depositado no substrato, pois, de acordo com as análises de MEV, foi possível observar que a deposição não foi realizada em toda a sua superfície. Ou seja, mesmo realizando pré-tratamento para aumentar a hidrofiliabilidade do substrato, este tratamento tem o potencial de ser aperfeiçoado.

Além disso, destaca-se a importância de, no futuro, realizar a etapa de pré condicionamento do catalisador antes da aplicação na eletrólise da água, visando maximizar a exposição dos sítios ativos através da redução de possíveis óxidos superficiais.

Capítulo 4

4.1 Conclusões gerais

Conclui-se que o método da eletrodeposição utilizando a voltametria cíclica em soluções compostas pelo sal $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ permite a obtenção da estrutura amorfa do sulfeto de molibdênio, independente do substrato utilizado, seja feito por um vidro revestido por óxido de estanho dopado com flúor (FTO), um condutor tipicamente metálico (Ti), um semiconductor (TiO_2) na forma de filme ou de nanotubos ou ainda um papel de carbono. No entanto, os diferentes tipos de substratos utilizados terão efeitos diferentes tanto no padrão de deposição do catalisador, quanto nos valores das resistências formadas nas interfaces substrato/catalisador e catalisador/eletrólito, resultando, por fim, em distintas atividades eletrocatalíticas para a RDH.

Através das caracterizações eletroquímicas é possível concluir que a diminuição da resistência formada na interface substrato/catalisador facilitou o caminho do elétron em direção a interface catalisador/eletrólito e, portanto, aumentou a eficiência de produção de H_2 pelo mecanismo Volmer-Heyrovsky. Os valores que comprovam estas conclusões são o menor coeficiente de Tafel, maior TOF e menor η_{10} observados para o eletrodo MoS_x/Ti .

A nucleação e crescimento do MoS_x no substrato de nanotubos de TiO_2 em sítios preferenciais, resultou na formação de aglomerados, os quais aumentaram a exposição dos sítios ativos para a RDH, formado pela configuração S_{ponte} . No entanto, a maior exposição das ligações S-S do S_2^{2-} resultou na diminuição da estabilidade do catalisador, visto que, ao ficarem mais expostas à adsorção do H, as ligações no S_2^{2-} também ficaram mais susceptíveis à quebra.

Conclui-se que, após pré-tratamento em HNO_3 para aumentar a hidrofiliabilidade do papel de carbono, foi possível realizar a eletrodeposição do MoS_x . No entanto, analisando os resultados de MEV em conjunto com a resposta eletrocatalítica para a RDH do cátodo preparado, acredita-se que o aperfeiçoamento do tratamento hidrofílico do substrato tem o potencial de maximizar a densidade de corrente observada em função da maior deposição do MoS_x no PC.

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

Destaca-se que o método de eletrodeposição empregado para o preparo do MoS_x em substrato semiconductor pode ser utilizado quando desejar-se que o MoS_x tenha a função de co-catalisador em sistemas de fotoeletrolise da agua, visto que o método não agride nem destrói a superfície do semiconductor, sendo mantida intacta para posterior aplicação.

4.2 Etapas futuras

Como primeira etapa futura destaco a organização dos dados obtidos durante o estágio no exterior para publicação de artigo relacionado a aplicação do cátodo MoS_x/PC no eletrolisador PEM.

Destaco também a avaliação por XPS da intensidade de rompimento das ligações S-S no MoS_x/TiO₂NT, assim como o estudo de possíveis estratégias de síntese que viabilizem um equilíbrio entre a exposição dos sítios ativos e a estabilidade do catalisador durante a RDH.

Tendo em vista a experiência no exterior com relação aos eletrolisadores, somando-se ao fato da recente obtenção de um eletrolisador no grupo de pesquisa da Prof.^a Dr.^a Lucia Helena Mascaro, são previstos alguns estudos:

- (i) Eletrodeposição do MoS_x em substrato de Ti do tipo espuma (do inglês: *foam*) para a preparação de cátodos a serem aplicados no eletrolisador PEM devido ao fato do Ti ser de fácil obtenção, baixo custo relativo e ser estável em meio ácido. Além disso, por aumentar a intrínseca baixa condutividade elétrica do MoS_x e, portanto, maximizar a transferência de carga nas interfaces substrato/catalisador e catalisador/eletrólito resultando no aumento da atividade eletrocatalítica para a RDH. Destaca-se o uso da morfologia *foam* por poder ser utilizada como camada de difusão gasosa para o compartimento catódico dos eletrolisadores PEM.
- (ii) Adoção de estratégias para aumentar a hidroflicidade do substrato de papel de carbono e, assim, maximizar a eletrodeposição do MoS_x a fim de avaliar o efeito na atividade eletrocatalítica para a RDH.

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

Além disso, durante o estágio no exterior, eu também preparei por eletrodeposição o eletrocatalisador FeNiS em substrato de fibra de Ni, o qual foi aplicado como ânodo no eletrocatalisador por membrana trocadora de ânions (do inglês: *anion exchange membrane, AEM.*) O eletrodo apresentou excelente atividade eletrocatalítica para a RDO, sendo que, para publicação, serão realizados testes finais de caracterização no LIEC e, por fim, a redação do artigo para publicação.

Em julho de 2023, será iniciado o projeto de pós-doutorado financiado pelo CNPq, sob supervisão do Dr. Caue Ribeiro, na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) sob o título “Desenvolvimento de Catalisadores para produção de *Green H₂* a partir da eletro-oxidação de Glicerol”.

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

4.3 Referências

1. Department of Economic and Social Affairs, P. D. *World Population Prospects 2022. United Nation* (2022).
2. IRENA. *Geopolitics of the energy transformation: the hydrogen factor. IEA Publications* (2022).
3. Yang, X. J., Hu, H., Tan, T. & Li, J. China ' s renewable energy goals by 2050. *Environ. Dev.* **20**, 83–90 (2016).
4. Gr, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **414**, (2001).
5. Kannan, N. & Vakeesan, D. Solar energy for future world: - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **62**, 1092–1105 (2016).
6. Kumar, V., Shrivastava, R. L. & Untawale, S. P. Solar Energy: Review of Potential Green & Clean Energy for Coastal and Offshore Applications. *Aquat. Procedia* **4**, 473–480 (2015).
7. Dincer, I. & Acar, C. Smart energy solutions with hydrogen options. *Int. J. Hydrogen Energy* 1–21 (2018).
8. Salvi, B. L. & Subramanian, K. A. Sustainable development of road transportation sector using hydrogen energy system. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **51**, 1132–1155 (2015).
9. Hussain, A., Arif, S. M. & Aslam, M. Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **71**, 12–28 (2017).
10. Hafeznia, H., Aslani, A., Anwar, S. & Yousefjamali, M. Analysis of the effectiveness of national renewable energy policies: A case of photovoltaic policies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **79**, 669–680 (2017).
11. Lindquist, S.-E. & Fell, C. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. *Encycl. Electrochem. Power Sources* 369–383 (2009).
12. Nikolaidis, P. & Poullikkas, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **67**, 597–611 (2017).
13. Cozzi, L. (International E. A. & Gould, T. (International E. A. World Energy Outlook 2021. 1–386 (2021).
14. Global Hydrogen Review 2022. *Glob. Hydrog. Rev. 2022* (2022).
15. Azhar Khan, M., Zahir Khan, M., Zaman, K. & Naz, L. Global estimates of energy consumption and greenhouse gas emissions. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **29**, 336–344 (2014).

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

16. Ticianelli, E. A. & Gonzalez, E. R. *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*. (2005).
17. Chatenet, M. *et al.* Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments. *Chem. Soc. Rev.* **51**, 4583–4762 (2022).
18. Li, C. & Baek, J. B. The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers. *Nano Energy* **87**, 106162 (2021).
19. Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. & Stolten, D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 4901–4934 (2013).
20. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. (1944).
21. Bockris, J. O. & Potter, E. C. The Mechanism of the Cathodic Hydrogen Evolution Reaction. *J. Electrochem. Soc.* **99**, 169 (1952).
22. Murthy, A. P., Theerthagiri, J. & Madhavan, J. Insights on Tafel Constant in the Analysis of Hydrogen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem. C* **122**, 23943–23949 (2018).
23. Anantharaj, S. *et al.* Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: Revisiting activity parameters with a critical assessment. *Energy Environ. Sci.* **11**, 744–771 (2018).
24. Trasatti, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* **39**, 163–184 (1972).
25. Parra, D., Valverde, L., Pino, F. J. & Patel, M. K. A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **101**, 279–294 (2019).
26. Schmidt, O. *et al.* Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 30470–30492 (2017).
27. Lee, H. O., Yesuraj, J. & Kim, K. Parametric study to optimize proton exchange membrane electrolyzer cells. *Appl. Energy* **314**, 118928 (2022).
28. Maeda, K. & Domen, K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2655–2661 (2010).
29. Vrabel, H. & Hu, X. Growth and activation of an amorphous molybdenum sulfide hydrogen evolving catalyst. *ACS Catal.* **3**, 2002–2011 (2013).
30. Merki, D. & Hu, X. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

- hydrogen evolution catalysts. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3878–3888 (2011).
31. Xie, Y., Liu, Y. & Yang, Z. Interfaces engineering of MoNi-based sulfides electrocatalysts for hydrogen evolution reaction in both acid and alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 6500–6507 (2020).
 32. Joo, J., Kim, T., Lee, J., Choi, S. Il & Lee, K. Morphology-Controlled Metal Sulfides and Phosphides for Electrochemical Water Splitting. *Adv. Mater.* **31**, 1–23 (2019).
 33. Chandrasekaran, S. *et al.* Recent advances in metal sulfides: From controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 4178–4280 (2019).
 34. Xia, X., Wang, L., Sui, N., Colvin, V. L. & Yu, W. W. Recent progress in transition metal selenide electrocatalysts for water splitting. *Nanoscale* **12**, 12249–12262 (2020).
 35. Shi, Y. & Zhang, B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 1529–1541 (2016).
 36. Su, J., Zhou, J., Wang, L., Liu, C. & Chen, Y. Synthesis and application of transition metal phosphides as electrocatalyst for water splitting. *Sci. Bull.* **62**, 633–644 (2017).
 37. Wang, Y., Kong, B., Zhao, D., Wang, H. & Selomulya, C. Strategies for developing transition metal phosphides as heterogeneous electrocatalysts for water splitting. *Nano Today* **15**, 26–55 (2017).
 38. Jin, S. Are Metal Chalcogenides, Nitrides, and Phosphides Oxygen Evolution Catalysts or Bifunctional Catalysts? *ACS Energy Lett.* **2**, 1937–1938 (2017).
 39. Vogel, E. M. & Robinson, J. A. Two-dimensional layered transition-metal dichalcogenides for versatile properties and applications. *MRS Bull.* **40**, 558–563 (2015).
 40. Zhang, L. *et al.* Hydrothermal synthesis of 3D hierarchical MoSe₂/NiSe₂ composite nanowires on carbon fiber paper and their enhanced electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* **5**, 19752–19759 (2017).
 41. Cao, L. Two-dimensional transition-metal dichalcogenide materials: Toward an age of atomic-scale photonics. *MRS Bull.* **40**, 592–599 (2015).
 42. Chhowalla, M., Voiry, D., Yang, J., Shin, H. S. & Loh, K. P. Phase-engineered

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

- transition-metal dichalcogenides for energy and electronics. *MRS Bull.* **40**, 585–591 (2015).
43. Coleman, J. N. *et al.* Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science (80-.).* **331**, 568–571 (2011).
 44. Laperriere, G., Marsan, B. & Belanger, D. Preparation and characterization of electrodeposited amorphous molybdenum sulfide. *Synth. Met.* **29**, 201–206 (1989).
 45. Tributsch, H. & Bennett, J. C. Electrochemistry and photochemistry of MoS₂ layer crystals. I. *J. Electroanal. Chem.* **81**, 97–111 (1977).
 46. Hinnemann, B. *et al.* Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5308–5309 (2005).
 47. Jaramillo, T. F. *et al.* Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts. *Science (80-.).* **317**, 100–102 (2007).
 48. Sygellou, L., Tzanidis, I. & Tasis, D. Investigation of electronic properties and chemical interactions of graphene-MoS_x composites. *Appl. Surf. Sci.* **517**, 146188 (2020).
 49. Li, Q., Newberg, J. T., Walter, E. C., Hemminger, J. C. & Penner, R. M. Polycrystalline Molybdenum Disulfide (2H-MoS₂) Nano- and Microribbons by Electrochemical/Chemical Synthesis. *Nano Lett.* **4**, 277–281 (2004).
 50. Maijenburg, A. W. *et al.* MoS₂ nanocube structures as catalysts for electrochemical H₂ evolution from acidic aqueous solutions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 2003–2010 (2014).
 51. Li, Y. *et al.* MoS₂ nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7296–7299 (2011).
 52. Reddy, D. A., Park, H., Hong, S., Kumar, D. P. & Kim, T. K. Hydrazine-assisted formation of ultrathin MoS₂ nanosheets for enhancing their co-catalytic activity in photocatalytic hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A* **5**, 6981–6991 (2017).
 53. Senthil Kumar, S. M. *et al.* Hydrothermal assisted morphology designed MoS₂ material as alternative cathode catalyst for PEM electrolyser application. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 13331–13340 (2016).
 54. He, Z. & Que, W. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Appl. Mater. Today* **3**, 23–56 (2016).
 55. Vrabel, H., Merki, D. & Hu, X. Hydrogen evolution catalyzed by MoS₃ and MoS₂ particles. *Energy Environ. Sci.* **5**, 6136 (2012).

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

56. Morales-Guio, C. G. & Hu, X. Amorphous molybdenum sulfides as hydrogen evolution catalysts. *Acc. Chem. Res.* **47**, 2671–2681 (2014).
57. Lassalle-Kaiser, B. *et al.* Evidence from in situ X-ray absorption spectroscopy for the involvement of terminal disulfide in the reduction of protons by an amorphous molybdenum sulfide electrocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 314–321 (2015).
58. Tran, P. D. *et al.* Coordination polymer structure and revisited hydrogen evolution catalytic mechanism for amorphous molybdenum sulfide. *Nat. Mater.* **15**, 640–646 (2016).
59. Redman, D. W., Rose, M. J. & Stevenson, K. J. Electrodeposition of Amorphous Molybdenum Chalcogenides from Ionic Liquids and Their Activity for the Hydrogen Evolution Reaction. *Langmuir* **33**, 9354–9360 (2017).
60. Murugesan, S. *et al.* Room temperature electrodeposition of molybdenum sulfide for catalytic and photoluminescence applications. *ACS Nano* **7**, 8199–8205 (2013).
61. Liu, Z. *et al.* The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 29661–29665 (2017).
62. David, M., Ocampo-Martínez, C. & Sánchez-Peña, R. Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *J. Energy Storage* **23**, 392–403 (2019).
63. Varcoe, J. R. *et al.* Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3135–3191 (2014).
64. Li, R., Xiang, K., Peng, Z., Zou, Y. & Wang, S. Recent Advances on Electrolysis for Simultaneous Generation of Valuable Chemicals at both Anode and Cathode. *Adv. Energy Mater.* **11**, 1–48 (2021).
65. Miller, H. A. *et al.* Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: A review of recent developments in critical materials and operating conditions. *Sustain. Energy Fuels* **4**, 2114–2133 (2020).
66. Shirvanian, P. & van Berkel, F. Novel components in Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers (PEMWE): Status, challenges and future needs. *Electrochem. commun.* **114**, 106704 (2020).
67. Chen, Z. *et al.* Advances in Oxygen Evolution Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers. *Adv. Energy Mater.* **12**, (2022).
68. Sood, S. *et al.* Generic dynamical model of PEM electrolyser under intermittent sources. *Energies* vol. 13 (2020).
69. Stähler, A., Stähler, M., Scheepers, F., Lehnert, W. & Carmo, M. Scalable Implementation of Recombination Catalyst Layers to Mitigate Gas Crossover in

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

- PEM Water Electrolyzers. *J. Electrochem. Soc.* **169**, 034522 (2022).
70. Liu, C. *et al.* Constructing a Multifunctional Interface between Membrane and Porous Transport Layer for Water Electrolyzers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 16182–16196 (2021).
71. Hughes, J. P., Clipsham, J., Chavushoglu, H., Rowley-Neale, S. J. & Banks, C. E. Polymer electrolyte electrolysis: A review of the activity and stability of non-precious metal hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction catalysts. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **139**, 110709 (2021).
72. Feng, Q. *et al.* A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies. *J. Power Sources* **366**, 33–55 (2017).
73. Liu, C. *et al.* Exploring the Interface of Skin-Layered Titanium Fibers for Electrochemical Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* **11**, (2021).
74. Park, S. *et al.* Nickel Structures as a Template Strategy to Create Shaped Iridium Electrocatalysts for Electrochemical Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 13576–13585 (2021).
75. Zaccarine, S. *et al.* Microscopy-based multi-technique, multi-scale characterization of polymer electrolyte membrane devices. *Microsc. Microanal.* **26**, 2020–2022 (2020).
76. Gocyla, M. *et al.* Shape Stability of Octahedral PtNi Nanocatalysts for Electrochemical Oxygen Reduction Reaction Studied by in situ Transmission Electron Microscopy. *ACS Nano* **12**, 5306–5311 (2018).
77. Xu, W. & Scott, K. The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 12029–12037 (2010).
78. Morozan, A. *et al.* Nonprecious bimetallic iron–molybdenum sulfide electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in proton exchange membrane electrolyzers. *ACS Catal.* **10**, 14336–14348 (2020).
79. Ayers, K. *et al.* Perspectives on low-temperature electrolysis and potential for renewable hydrogen at scale. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **10**, 219–239 (2019).
80. Kim, J. H. *et al.* Electrodeposited molybdenum sulfide as a cathode for proton exchange membrane water electrolyzer. *J. Power Sources* **392**, 69–78 (2018).
81. Mo, J. *et al.* Transition metal atom–doped monolayer MoS₂ in a proton-exchange membrane electrolyzer. *Mater. Today Adv.* **6**, 0–6 (2020).

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

82. Greeley, J., Jaramillo, T. F., Bonde, J., Chorkendorff, I. & Nørskov, J. K. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Nat. Mater.* **5**, 909–913 (2006).
83. Lu, A. Y. *et al.* High-Sulfur-Vacancy Amorphous Molybdenum Sulfide as a High Current Electrocatalyst in Hydrogen Evolution. *Small* **12**, 5530–5537 (2016).
84. Corrales-Sánchez, T., Ampurdanés, J. & Urakawa, A. MoS₂-based materials as alternative cathode catalyst for PEM electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 20837–20843 (2014).
85. Anantharaj, S. & Noda, S. Amorphous Catalysts and Electrochemical Water Splitting : An Untold Story of Harmony. **1905779**, 1–24 (2020).
86. Yuan, C. Z. *et al.* One-Step In Situ Growth of Iron–Nickel Sulfide Nanosheets on FeNi Alloy Foils: High-Performance and Self-Supported Electrodes for Water Oxidation. *Small* **13**, (2017).
87. Jin, Y. *et al.* One-step growth of nitrogen-decorated iron-nickel sulfide nanosheets for the oxygen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* **6**, 5592–5597 (2018).
88. López-Fernández, E. *et al.* Ionomer-Free Nickel-Iron bimetallic electrodes for efficient anion exchange membrane water electrolysis. *Chem. Eng. J.* **433**, (2022).
89. Wan, L. *et al.* Construction of Integrated Electrodes with Transport Highways for Pure-Water-Fed Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *Small* **18**, (2022).
90. Lee, B. S. *et al.* Development of electrodeposited IrO₂ electrodes as anodes in polymer electrolyte membrane water electrolysis. *Appl. Catal. B Environ.* **179**, 285–291 (2015).
91. Kim, H. *et al.* Non-precious metal electrocatalysts for hydrogen production in proton exchange membrane water electrolyzer. *Appl. Catal. B Environ.* **206**, 608–616 (2017).
92. Hu, W. H. *et al.* Ultrathin MoS₂-coated carbon nanospheres as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 6552–6558 (2015).
93. Li, G. *et al.* Engineering Substrate Interaction to Improve Hydrogen Evolution Catalysis of Monolayer MoS₂ Films beyond Pt. *ACS Nano* **14**, 1707–1714 (2020).
94. Voiry, D. *et al.* The role of electronic coupling between substrate and 2D MoS₂ nanosheets in electrocatalytic production of hydrogen. *Nat. Mater.* **15**, 1003–1009 (2016).
95. Yu, Y. *et al.* Engineering Substrate Interactions for High Luminescence Efficiency

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

- of Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 4733–4739 (2016).
96. Al, W. E. T. Electrochemical Tuning of MoS₂ Nanoparticles on Three-Dimensional Substrate for Efficient Hydrogen. 4940–4947 (2014).
97. *Modern Electroplating*. (2010). doi:10.1002/9780470602638.
98. Laursen, A. B., Kegnæs, S., Dahl, S. & Chorkendorff, I. Molybdenum sulfides - Efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution. *Energy Environ. Sci.* **5**, 5577–5591 (2012).
99. Liu, K. *et al.* Advanced catalysts for sustainable hydrogen generation and storage via hydrogen evolution and carbon dioxide / nitrogen reduction reactions. *Prog. Mater. Sci.* **92**, 64–111 (2018).
100. Peng, Y. *et al.* Hydrothermal Synthesis and Characterization of Single-Molecular-Layer MoS₂ and MoSe₂. *Chem. Lett.* 772–773 (2003) doi:10.1246/CL.2001.772.
101. Li, Z. *et al.* Synthesis of sulfur-rich MoS₂ nanoflowers for enhanced hydrogen evolution reaction performance. *Electrochim. Acta* **283**, 306–312 (2018).
102. Xie, Z. *et al.* MoS₂ nanosheet integrated electrodes with engineered 1T-2H phases and defects for efficient hydrogen production in practical PEM electrolysis. *Appl. Catal. B Environ.* **313**, 121458 (2022).
103. Merki, D., Fierro, S., Vrabel, H. & Hu, X. Amorphous molybdenum sulfide films as catalysts for electrochemical hydrogen production in water. *Chem. Sci.* **2**, 1262–1267 (2011).
104. Cheng, C. K. & Hsieh, C. K. Electrochemical deposition of molybdenum sulfide thin films on conductive plastic substrates as platinum-free flexible counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films* **584**, 52–60 (2015).
105. Benck, J. D., Hellstern, T. R., Kibsgaard, J., Chakthranont, P. & Jaramillo, T. F. Catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) with molybdenum sulfide nanomaterials. *ACS Catal.* **4**, 3957–3971 (2014).
106. Kibsgaard, J., Chen, Z., Reinecke, B. N. & Jaramillo, T. F. Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis. *Nat. Mater.* **11**, 963–969 (2012).
107. Kokko, M. *et al.* Molybdenum sulphides on carbon supports as electrocatalysts for hydrogen evolution in acidic industrial wastewater. *Appl. Energy* **190**, 1221–1233 (2017).
108. Guo, M., Wu, Q., Yu, M., Wang, Y. & Li, M. One-step liquid phase chemical

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

- method to prepare carbon-based amorphous molybdenum sulfides as the effective hydrogen evolution reaction catalysts. *Electrochim. Acta* **236**, 280–287 (2017).
109. Yang, L. *et al.* Efficient hydrogen evolution catalyzed by amorphous molybdenum sulfide/N-doped active carbon hybrid on carbon fiber paper. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 15135–15143 (2018).
 110. Pham, K. C. *et al.* Amorphous Molybdenum Sulfide on Graphene-Carbon Nanotube Hybrids as Highly Active Hydrogen Evolution Reaction Catalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 5961–5971 (2016).
 111. Integrated Three-Dimensional Carbon Paper / Carbon Tubes / Cobalt-Sulfide Sheets as an Efficient Electrode for Overall Water Splitting. (2016).
 112. Dong, T; Zhang, X; Wang, P; Chen, HS; Yang, P. Formation of Ni-doped MoS₂ nanosheets on N-doped carbon nanotubes towards superior hydrogen evolution. *Electrochim. Acta* **338**, (2020).
 113. Qiu, X. *et al.* Support interactions dictated active edge sites over MoS₂-carbon composites for hydrogen evolution. *Nanoscale* **12**, 1109–1117 (2020).
 114. Holzapfel, P. K. R. *et al.* Fabrication of a Robust PEM Water Electrolyzer Based on Non-Noble Metal Cathode Catalyst: [Mo₃S₁₃]²⁻ Clusters Anchored to N-Doped Carbon Nanotubes. *Small* **16**, 1–10 (2020).
 115. HORIBA.PEM electrolyser cell.
<https://www.horiba.com/deu/scientific/applications/energy/pages/proton-exchange-membrane-fuel-cell-bipolar-plate-analyses-by-gd-oes-and-raman/>.
 116. Chen, T. Y. *et al.* Comparative study on MoS₂ and WS₂ for electrocatalytic water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 12302–12309 (2013).
 117. Wang, J., Xu, F., Jin, H., Chen, Y. & Wang, Y. Non-Noble Metal-based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications. *Adv. Mater.* **29**, (2017).
 118. Ponomarev, E. A., Neumann-Spallart, M., Hodes, G. & Lévy-Clément, C. Electrochemical deposition of MoS₂ thin films by reduction of tetrathiomolybdate. *Thin Solid Films* **280**, 86–89 (1996).
 119. Tan, J. *et al.* Controlled Electrodeposition of Photoelectrochemically Active Amorphous MoS_x Cocatalyst on Sb₂Se₃ Photocathode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 10898–10908 (2018).
 120. Merki, D., Vrabel, H., Rovelli, L., Fierro, S. & Hu, X. Fe, Co, and Ni ions promote the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide films for hydrogen

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

- evolution. *Chem. Sci.* **3**, 2515–2525 (2012).
121. Morales-Guio, C. G., Stern, L.-A. & Hu, X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6555 (2014).
 122. Tang, C. *et al.* Sulfur-Decorated Molybdenum Carbide Catalysts for Enhanced Hydrogen Evolution. *ACS Catal.* **5**, 6956–6963 (2015).
 123. Zhang, T., Zhang, H., Ji, Y., Chi, N. & Cong, Y. Preparation of a novel Fe₂O₃-MoS₂-CdS ternary composite film and its photoelectrocatalytic performance. *Electrochim. Acta* **285**, 230–240 (2018).
 124. Lee, S. C. *et al.* Chemical and Phase Evolution of Amorphous Molybdenum Sulfide Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production. (2015).
 125. Ting, L. R. L. *et al.* Catalytic Activities of Sulfur Atoms in Amorphous Molybdenum Sulfide for the Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catal.* **6**, 861–867 (2016).
 126. Benck, J. D., Chen, Z., Kuritzky, L. Y., Forman, A. J. & Jaramillo, T. F. Amorphous molybdenum sulfide catalysts for electrochemical hydrogen production: Insights into the origin of their catalytic activity. *ACS Catal.* **2**, 1916–1923 (2012).
 127. Lee, C. H. *et al.* Insight into the superior activity of bridging sulfur-rich amorphous molybdenum sulfide for electrochemical hydrogen evolution reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **258**, (2019).
 128. Lee, C. H. *et al.* Understanding the origin of formation and active sites for thiomolybdate [Mo₃S₁₃]²⁻ Clusters as hydrogen evolution catalyst through the selective control of sulfur atoms. *ACS Catal.* **8**, 5221–5227 (2018).
 129. Mo, S. Building an appropriate active-site motif into a hydrogen-evolution catalyst with thiomolybdate [Mo₃S₁₃] clusters. **6**, (2014).
 130. Fletcher, S. Tafel slopes from first principles. *J. Solid State Electrochem.* **13**, 537–549 (2009).
 131. Gileadi, E. Some observations concerning the Tafel equation and its relevance to charge transfer in corrosion. **47**, 3068–3085 (2005).
 132. Lasia, A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 19484–19518 (2019).
 133. Li, W. *et al.* Hydrogen evolution reaction mechanism on 2H-MoS₂ electrocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **498**, 143869 (2019).
 134. Ren, W. *et al.* PtCo bimetallic nanoparticles encapsulated in N-doped carbon

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

- nanorod arrays for efficient electrocatalysis. *Carbon N. Y.* **142**, 206–216 (2019).
135. Wang, T. *et al.* Enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction from self-assembled monodispersed molybdenum sulfide nanoparticles on an Au electrode. *Energy Environ. Sci.* **6**, 625–633 (2013).
 136. Li, D. J. *et al.* Molybdenum sulfide/N-doped CNT forest hybrid catalysts for high-performance hydrogen evolution reaction. *Nano Lett.* **14**, 1228–1233 (2014).
 137. Zhang, J. *et al.* Composition and Interface Engineering of Alloyed MoS₂xSe₂(1–x) Nanotubes for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction Activity. *Small* 4379–4385 (2016) doi:10.1002/sml.201601496.
 138. Yang, P., Wang, B. & Liu, Z. Towards activation of amorphous MoS_x via Cobalt doping for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 23109–23117 (2018).
 139. Vrabel, H., Moehl, T., Grätzel, M. & Hu, X. Revealing and accelerating slow electron transport in amorphous molybdenum sulphide particles for hydrogen evolution reaction. *Chem. Commun.* **49**, 8985–8987 (2013).
 140. Upadhyay, K. K., Nguyen, T., Silva, T. M., Carmezim, M. J. & Montemor, M. F. Pseudocapacitive response of hydrothermally grown MoS₂ crumpled nanosheet on carbon fiber. *Mater. Chem. Phys.* **216**, 413–420 (2018).
 141. Fleischmann, S. *et al.* Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. *Chem. Rev.* **120**, 6738–6782 (2020).
 142. Elfanaoui, A. *et al.* Optical and structural properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 4130–4133 (2011).
 143. Paunovic, M. & Schlesinger, M. *Fundamentals of electrochemical deposition.* (1998).
 144. Laursen, A. B., Vesborg, P. C. K. & Chorkendorff, I. A high-porosity carbon molybdenum sulphide composite with enhanced electrochemical hydrogen evolution and stability. *Chem. Commun.* **49**, 4965–4967 (2013).
 145. Chen, L., Geng, X., Yang, L., Liang, W. & Zhu, H. Versatile synthesis of molybdenum sulfide from confined spaces for efficient hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 26659–26666 (2017).
 146. Bose, R., Seo, M., Jung, C. Y. & Yi, S. C. Comparative investigation of the molybdenum sulphide doped with cobalt and selenium towards hydrogen evolution reaction. *Electrochim. Acta* **271**, 211–219 (2018).
 147. Chen, I. P. Tuning the surface charge density of exfoliated thin molybdenum

CONCLUSÕES E REFERÊNCIAS

- disulfide sheets via non-covalent functionalization for promoting hydrogen evolution reaction. **8**, (2020).
148. Liao, L. *et al.* MoS₂ formed on mesoporous graphene as a highly active catalyst for hydrogen evolution. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5326–5333 (2013).
 149. Xu, Y., Zheng, C., Wang, S. & Hou, Y. Electrochimica Acta 3D arrays of molybdenum sulphide nanosheets on Mo meshes : Ef fi cient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Electrochim. Acta* **174**, 653–659 (2015).
 150. Wang, RJ; Shao, Q; Yuan, Q; Sun, P; Nie, RR; Wang, X. Direct growth of high-content 1T phase MoS₂ film by pulsed laser deposition for hydrogen evolution reaction. *Appl. Surf. Sci.* **504**, (2020).
 151. Song, X., Chen, G., Guan, L., Zhang, H. & Tao, J. Interfacial engineering of MoS₂/TiO₂ hybrids for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Appl. Phys. Express* **9**, 0–4 (2016).
 152. Liu, Z. *et al.* Amorphous MoS_x-Coated TiO₂ Nanotube Arrays for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem. C* **122**, 12589–12597 (2018).
 153. Meng, C., Liu, Z., Zhang, T. & Zhai, J. Layered MoS₂ nanoparticles on TiO₂ nanotubes by a photocatalytic strategy for use as high-performance electrocatalysts in hydrogen evolution reactions. *Green Chem.* **17**, 2764–2768 (2015).
 154. Komba, N. *et al.* MoS₂-supported on free standing TiO₂-nanotubes for efficient hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 4468–4480 (2020).
 155. Kagkoura, A. *et al.* Bifunctional Nanostructured Palladium/MoS_x Electrocatalyst for Cathode Hydrogen Evolution Reaction PEM Water Electrolysis and Oxygen Reduction Reaction . *Adv. Sustain. Syst.* **2200518**, 2200518 (2023).

APÊNDICES

Capítulo 5

Apêndices

5.1 *Informações adicionais*

5.1.1 *Formação acadêmica*

- 2017 – presente

Doutorado Acadêmico no Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar.
Título: Desenvolvimento de eletrocatalisadores de sulfeto de molibdênio para produção de hidrogênio via eletrólise da água.

Orientadora: Lucia Helena Mascaró.

Órgão de fomento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

- Junho/2022 a Dezembro/2022

Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE).

Jülich Forschungszentrum, Jülich – Alemanha.

Título: *MoS₂-based compounds prepared by electrodeposition as cathodes for Proton Exchange Membrane (PEM) water electrolysis.*

Supervisor: Prof. Dr. Ralf Peters

- 2021-2021

Especialização *Lato Sensu*.

Título: Trabalho Docente no Ensino e Aprendizagem de Química.

Universidade de Araraquara, UNIARA, Araraquara, SP – Brasil.

- 2012 a 2016

Graduação em Licenciatura em Química

Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, SP – Brasil.

Neste período, nos anos de 2013 a 2016, fui aluna de iniciação científica sob financiamento da FAPESP.

Projeto: Desenvolvimento de sensor para determinação de pH interfacial durante a corrosão puntiforme observada *in situ* por série temporal de imagens.

Orientador: Alexandro Mendes Zimer.

APÊNDICES

5.1.2 *Formação Complementar*

- 2019-2019 NOVA 2 – Otimize seu tempo com medidas e tratamento de dados automatizados. Carga horária: 6h. Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica, SBEE, Brasil.
- 2019-2019 - Técnica de varredura eletroquímica para caracterização de superfícies. Carga horária: 6h. Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica, SBEE, Brasil.
- 2019-2019 O uso da eletroquímica para um meio ambiente sustentável. Carga horária: 6h. Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica, SBEE, Brasil.
- 2018-2018 Técnicas de varredura eletroquímica para caracterização de superfícies. Departamento de Química, FFCLRP USP, Brasil.
- 2015-2015 Quimiometria. Carga horária: 6 h. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.
- 2015-2015 Electrochemical Biosensors. Carga horária: 12 h. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.
- 2015-2015 Exploiting solar energy: macroscopic to microscopic charge separation process. Carga horária: 12 h. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.
- 2015-2015 Eletroquímica ambiental. Carga horária: 4 h. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.
- 2015-2015 Refino de petróleo e controle ambiental. Carga horária: 24 h. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.
- 2014-2014 Complexidade em Química. Carga horária: 6 h. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.
- 2014-2014 Química dos fármacos. Carga horária: 6 h. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.
- 2013-2013 Uso de imagens 3D para o ensino de química. Carga horária: 6 h. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.
- 2013-2013 A nanociência sob o olhar da química: fundamentos, perspectivas e desafios. Carga horária: 12 h. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.

APÊNDICES

- 2013-2013 Introdução à espectroscopia de emissão de plasma induzido por laser. Carga horária: 6 h. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.

5.1.3 Prêmios

- 2017 Prêmio Prof. Mario Tolentino, como melhor aluno formando no 2º semestre de 2016. Universidade Federal de São Carlos.
- 2017 Prêmio *Lavoisier* oferecido pelo Conselho Regional de Química como melhor aluno do curso no período de 2012 a 2016.

5.1.4 Artigos completos publicados em periódicos

- **MEDINA, M.**; CORRADINI, PATRICIA ; BRITO, J. F. ; SANTOS, HUGO L. S. ; MASCARO, L. H. . The Substrate Morphology Effect for Sulfur-Rich Amorphous Molybdenum Sulfide for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, v. 169, p. 026519, 2022.
- SALOMAO, ARTHUR CORRADO ; DOS SANTOS ARAUJO, MILENY ; SOUSA DOS SANTOS, HUGO LEANDRO ; **MEDINA, MARINA** ; MASCARO, LUCIA HELENA ; SANTANA ANDRADE JUNIOR, MARCOS ANTONIO . Towards highly efficient chalcopyrite photocathodes for water splitting: the use of cocatalysts beyond Pt. ChemSusChem, v. 14, p. 4671-4679, 2021.
- SANTOS, HUGO L. S. ; CORRADINI, PATRICIA G. ; **MEDINA, MARINA** ; DIAS, JEFERSON A. ; MASCARO, LUCIA H. NiMo-NiCu Inexpensive Composite with High Activity for Hydrogen Evolution Reaction. ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES (ONLINE), v. 12, p. 17492-17501, 2020.
- SANTOS, HUGO LEANDRO SOUSA ; CORRADINI, PATRICIA GON ; **MEDINA, MARINA** ; MASCARO, LUCIA HELENA . Effect of copper addition on cobalt-molybdenum electrodeposited coatings for the hydrogen evolution reaction in alkaline medium. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, v. 45, p. 33586-33597, 2020.
- COSTA, MAGNO B. ; LUCAS, FRANCISCO W. S. ; **MEDINA, MARINA** ; MASCARO, LUCIA H. All-Electrochemically Grown Sb₂Se₃/a-MoS_x

APÊNDICES

Photocathodes for Hydrogen Production: The Effect of the MoS_x Layer on the Surface Recombination and Photocorrosion of Sb₂Se₃ Films. ACS Applied Energy Materials, v. 3, p. 9799-9808, 2020.

- **MEDINA, MARINA**; CORRADINI, PATRICIA ; MASCARO, LUCIA . Facile One-Step Electrodeposition Fabrication of Amorphous MoS₂ Catalysts in Titanium for Hydrogen Evolution Reaction. JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY, v. 30, p. 1-9, 2019.
- **DA SILVA, MARINA MEDINA**; MASCARO, LUCIA HELENA ; PEREIRA, ERNESTO CHAVES ; ZIMER, ALEXSANDRO MENDES . Near-surface solution pH measurements during the pitting corrosion of AISI 1020 steel using a ring-shaped sensor. JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, v. 780, p. 379-385, 2016.
- ZIMER, ALEXSANDRO MENDES ; **MEDINA DA SILVA, MARINA** ; MACHADO, EDUARDO G. ; VARELA, HAMILTON ; MASCARO, LUCIA HELENA ; PEREIRA, ERNESTO CHAVES . Development of a versatile rotating ring-disc electrode for in situ pH measurements. ANALYTICA CHIMICA ACTA, v. 897, p. 17-23, 2015.

5.1.5 Capítulos de livros publicados

- BRITO, J. F. D.; BLASKIEVICZ, S. F.; **Medina, M.**; SILVA, ANELISSE BRUNCA; TINOCO, MARCOS VINICIUS DE LIMA; MASCARO, LUCIA H.. NH₃ Synthesis by Electrochemical Process Under Ambient Condition. In: Carlton A. Taft; Sergio R. de Lazaro. (Org.). Research Topics in Bioactivity, Environment and Energy. 1ed.:, 2022, v. 1, p. 1-734.
- COSTA, M. B. ; **Medina, M.** ; SOUZA JUNIOR, M. A. ; COELHO, D. ; MASCARO, L. H.. Transition Metal Chalcogenides for Photoelectrochemical Water Splitting. In: Inamuddin, Rajender Boddula, Mohammad Faraz Ahmer and Abdullah M. Asiri. (Org.). Photoelectrochemical Water Splitting. 1ed.: MRF, 2020, v. 71, p. 1.

5.1.6 Apresentações de Trabalho

- MEDINA, M.; MASCARO, L. H.. Electrodeposited nickel sulfide film as bifunctional electrocatalyst. 2020. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

APÊNDICES

- MEDINA, M.; LUCAS, F. W. S.; MASCARO, L. H.. Facile one-step electrodeposition fabrication of amorphous MoS₂ films for hydrogen evolution reaction. 2019. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- MEDINA, M.; MASCARO, L. H.. Amorphous Molybdenum Sulfide Deposited on Ti for Hydrogen Evolution Reaction. 2019. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- MEDINA, M.; MASCARO, L. H.. Electrodeposition of amorphous molybdenum sulfide for hydrogen evolution reaction. 2019. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).
- MEDINA, M.; LUCAS, F. W. S.; MASCARO, L. H.. A study of the parameters of MoS₂ electrodeposition. 2019. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- MEDINA, M.; LUCAS, F. W. S.; MASCARO, L. H.. Molybdenum Sulfide Electrodeposition. 2019. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).
- MEDINA DA SILVA, MARINA; LUCAS, F. W. S.; MASCARO, L. H.. Molybdenum Sulfide Electrodeposition. 2018. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).
- MEDINA, M.; LUCAS, F. W. S.; MASCARO, L. H.. A study of the parameters of MoS₂ electrodeposition. 2018. (Apresentação de Trabalho/Outra).
- SILVA, M. M.; ZIMER, A. M.; PEREIRA, E. C.; MASCARO, L. H.. Development of sensor for interfacial pH measurements. 2017. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).
- SILVA, M. M.; ZIMER, A. M.; MASCARO, L. H. ; PEREIRA, E. C. . Desenvolvimento de sensor para medidas de pH interfacial durante a corrosão localizada observada in situ por séries temporais de micrografias.. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- SILVA, M. M.; ZIMER, A. M.; MASCARO, L. H.; PEREIRA, E. C.. Development of a rotating ring-disc electrode for interfacial pH measurements. 2015. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).