

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

**“OBTENÇÃO DE SULFETOS METÁLICOS (M= Ni, Mo) PELO  
MÉTODO SOLVOTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS  
APLICADOS NA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE  
HIDROGÊNIO”**

**Mitchell González Soares da Silva\***

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

**Orientador:** Dr. Edson Roberto Leite

**\*bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2020**



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

### Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Mitchell González Soares da Silva, realizada em 27/03/2020:

---

Prof. Dr. Edson Roberto Leite  
UFSCar

---

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro  
IFSC/USP

---

Prof. Dr. Renato Vitalino Gonçalves  
IFSC/USP

---

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta  
UFSCar

---

Prof. Dr. Dyovani Coelho  
UFSCar

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Valmor Roberto Mastelaro, Renato Vitalino Gonçalves, Elton Fabiano Sitta, Dyovani Coelho e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de São Carlos, pela infraestrutura disponível para realização da pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida;

À FAPESP pelos auxílios financeiros e incentivo à pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), aos coordenadores e às secretárias pelas orientações;

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pela orientação e apoio;

Aos membros da banca pela participação e contribuições;

Aos professores e alunos do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC.

À minha família pelo apoio contínuo;

À minha namorada Celis pelo companheirismo de todos esses anos;

A todos os amigos que fiz no LIEC e no DQ-UFSCar.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

## LISTA DE ABREVIATURAS

DRX – Difração de Raios X

PDF – Do inglês: *Powder Diffraction File*

EDX - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

OG – Óxido de Grafeno

OGR – Óxido de Grafeno Reduzido

MET-AR – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

RDH – Reação de Desprendimento de Hidrogênio

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FFT – Do inglês: *Fast Fourier Transform*

IFFT – Do inglês: *Inverse Fast Fourier Transform*

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Dados da literatura com o desempenho na RDH para alguns materiais em meio alcalino .....	9
TABELA 2.2 – Dados da literatura com o desempenho na RDH para alguns materiais em meio ácido .....	12
TABELA 2.3 – Tangente de perda para diversos solventes empregados em síntese orgânica.....	14
TABELA 5.1 – Parâmetros de Tafel para a RDH calculados a partir da equação de Tafel para as fases h-NiS e o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> antes e depois da medida de cronoamperometria em NaOH 1M, mostrando um aumento no valor de $j_0$ e uma diminuição nos valores da inclinação de Tafel. ....	40
TABELA 5.2 –Parâmetros de Tafel para a RDH calculados a partir da equação de Tafel para o h-NiS e para os compósitos h-NiS/MoS <sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS <sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS <sub>2</sub> -TTMA 5:1 antes e depois da medida de cronoamperometria em NaOH 1M, mostrando um aumento no valor de $j_0$ e uma diminuição nos valores da inclinação de Tafel. ....	64
TABELA 5.3 – Comparativo de atividade na RDH de vários eletrocatalisadores em meio alcalino .....	66
TABELA 5.4 - Parâmetros de Tafel para a RDH calculados a partir da equação de Tafel para o MoS <sub>2</sub> -TTMA puro e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG antes e depois da medida de voltametria cíclica (1000 ciclos) em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M .....	74
TABELA 5.5 – Comparativo de atividade na RDH de vários eletrocatalisadores em meio alcalino .....	76

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Abundância de alguns metais utilizados na obtenção de eletrocatalisadores na Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH) .....	2
FIGURA 2.1 – Mecanismo de aquecimento dielétrico na presença de um campo elétrico.....	13
FIGURA 2.2 – Comparação entre a distribuição de temperatura no frasco reacional em uma síntese por aquecimento convencional (o calor vem de fora e passa para a mistura reacional por correntes de convecção) e por micro-ondas (as micro-ondas são quase transparentes a parede do frasco e aquecem diretamente a mistura reacional). .....	15
FIGURA 4.1 – Esquema de esfoliação do MoS <sub>2</sub> massivo em NMP com auxílio de banho ultrassônico .....	19
FIGURA 5.1 - Difratoograma de raios X para a fase h-NiS obtida a 200 °C por uma hora, utilizando Ni(acac) <sub>2</sub> como precursor de Ni e tioureia como precursor de S. Todos os picos foram indexados de acordo com o PDF 65-3419.....	25
FIGURA 5.2 - Difratoograma de raios X para a fase o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> obtida a 200 °C por uma hora, utilizando Ni(acac) <sub>2</sub> como precursor de Ni e 1-dodecanotiol (DDT) como precursor de S. Todos os picos foram indexados de acordo com o PDF 22-1193....	26
FIGURA 5.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura para a fase h-NiS obtida a 200 °C utilizando Ni(acac) <sub>2</sub> como precursor de Ni e tioureia como precursor de S: a) barra de 1 µm; b) barra de 500 nm.....	27
FIGURA 5.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão para a fase h-NiS obtida a 200 °C por uma hora, utilizando Ni(acac) <sub>2</sub> como precursor de Ni e tioureia como precursor de S.....	28
FIGURA 5.5 – a) Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução para a fase h-NiS obtida a 200 °C por uma hora utilizando Ni(acac) <sub>2</sub> como precursor de Ni e tioureia como precursor de S com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; b) perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,29 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,19 nm.....	29
FIGURA 5.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura para a fase o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> obtida a 200 °C por uma hora utilizando Ni(acac) <sub>2</sub> como precursor de Ni e 1-dodecanotiol como precursor de S: a) barra de 3 µm; b) barra de 500 nm. ....	30

FIGURA 5.7 – a) MET de alta resolução para a fase o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> obtida a 200 °C por uma hora utilizando Ni(acac) <sub>2</sub> como precursor de Ni e 1-dodecanotiol como precursor de S com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; b) perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,22 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,29 nm. ....	30
FIGURA 5.8 – Espectro de infravermelho das fases de sulfeto de níquel (h-NiS e o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> ), do 1-dodecanotiol (DDT) e do complexo formado após a adição do DDT a solução de Ni(acac) <sub>2</sub> . ....	31
FIGURA 5.9 – Curva de análise termogravimétrica das fases de sulfeto de níquel (h-NiS e o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> ), do 1-dodecanotiol (DDT) e do complexo formado após a adição do DDT a solução de Ni(acac) <sub>2</sub> com vazão de nitrogênio de 20 mL.min <sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	32
FIGURA 5.10 – Espectro exploratório de XPS para a fase h-NiS .....	34
FIGURA 5.11 – Espectro de XPS de alta resolução para a fase h-NiS: a) Ni 2p ; b) S 2p .....	34
FIGURA 5.12 - Espectro exploratório de XPS para a fase o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> .....	35
FIGURA 5.13 - Espectro de XPS de alta resolução para a fase o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> : a) Ni 2p ; b) S 2p .....	35
FIGURA 5.14 - Voltametria de Varredura para as fases h-NiS e o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> antes e após as medidas de cronoamperometria durante 10 h em solução de NaOH 1M. ....	36
FIGURA 5.15 - Medidas de cronoamperometria por 10 horas para as fases h-NiS e o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> aplicando sobrepotenciais de -0,3 V e -0,32 V respectivamente .....	38
FIGURA 5.16 - Inclinação de Tafel a partir das medidas de Voltametria de Varredura Linear após correção de queda ôhmica para as fases h-NiS e o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> antes e após as medidas de cronoamperometria durante 10 h.....	39
FIGURA 5.17 - Diagrama de Nyquist para as fases h-NiS e o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> aplicando sobrepotencial de -0,25 V.....	40
FIGURA 5.18 - Difratoograma de raios X para os sulfetos de molibdênio obtidos de MoCl <sub>5</sub> + tiourea, MoCl <sub>5</sub> + 1-dodecanotiol (DDT) e tetratiomolibdato de amônio (TTMA). ....	42
FIGURA 5.19 - Difratoograma de raios X para os sulfetos de molibdênio obtidos de diferentes precursores após análise termogravimétrica .....	43

FIGURA 5.20 - Curva de análise termogravimétrica dos sulfetos de molibdênio obtidos a partir de diferentes precursores com vazão de nitrogênio de 20 mL.min <sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10 C/min.....	44
FIGURA 5.21 - a) MET de alta resolução para o sulfeto de molibdênio obtido a partir dos precursores MoCl <sub>5</sub> e tioureia com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; b) perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,87 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,89 nm.....	45
FIGURA 5.22 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para o sulfeto de molibdênio obtido a partir dos precursores MoCl <sub>5</sub> e DDT: a) barra de 2 μm; b) barra de 50 nm .....	46
FIGURA 5.23 – a) MET de alta resolução para o sulfeto de molibdênio obtido a partir do precursor TTMA com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; b) perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,95 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,94 nm. ....	47
FIGURA 5.24 - Voltametria de Varredura Linear para o MoS <sub>2</sub> esfoliado e para os sulfetos de molibdênio obtidos a partir de diferentes precursores de enxofre (tioureia, 1-dodecanotiol (DDT) e tetratiomolibdato de amônio-TTMA) obtido pelo método solvotermal assistido por micro-ondas, indicando o sobrepotencial necessário para gerar densidade de corrente de 10 mA cm <sup>-2</sup> . ....	48
FIGURA 5.25 - Inclinação de Tafel a partir das medidas de Voltametria de Varredura Linear para os sulfetos de molibdênio obtidos .....	49
FIGURA 5.26 - Difratoograma de raios X do sulfeto de níquel (h-NiS), do sulfeto de molibdênio esfoliado (MoS <sub>2</sub> ) e dos compósitos h-NiS/MoS <sub>2</sub> nas razões molares Ni:Mo de (1:1) e (5:1).....	50
FIGURA 5.27 - Difratoograma de raios X do sulfeto de molibdênio obtidos do tetratiomolibdato de amônio (MoS <sub>2</sub> -TTMA), do sulfeto de níquel (h-NiS) e do compósito h-NiS/MoS <sub>2</sub> -TTMA 5:1.....	51
FIGURA 5.28 - Microscopia Eletrônica de Varredura na mesma magnificação para os materiais obtidos: a) MoS <sub>2</sub> esfoliado; fase h-NiS; c) compósito h-NiS/MoS <sub>2</sub> 1:1 ; d) compósito h-NiS/MoS <sub>2</sub> 5:1 .....	53



- FIGURA 5.29 - a) MET de alta resolução para o sulfeto de molibdênio esfoliado com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,60 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,23 nm. ....55
- FIGURA 5.30 - a) MET de alta resolução para o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1 com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,61 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,25 nm. ....56
- FIGURA 5.31 - a) MET de alta resolução para o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,59 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,26 nm. ....58
- FIGURA 5.32 – MET de alta resolução para o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT, onde os pontos brilhantes indicam distâncias interplanares; a região 1 mostra as distâncias 0,17 nm, 0,26 nm e 0,30 nm referentes aos planos (110), (101) e (100) da fase h-NiS; a região 2 mostra as distâncias 0,17 nm, 0,19 nm, 0,26 nm e 0,29 nm referentes aos planos (110), (102), (101) e (100) da fase h-NiS; também vemos a distância 0,54 nm do plano (002) do MoS<sub>2</sub>.....59
- FIGURA 5.33 - Voltametria de Varredura Linear para o sulfeto de níquel (fase h-NiS) e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 antes e depois da medida de estabilidade (cronoamperometria) em solução de NaOH 1M. ....60
- FIGURA 5.34 - Medidas de cronoamperometria por 10 horas para o sulfeto de níquel (fase h-NiS) e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 aplicando sobrepotenciais de -240 mV, -220 mV, -220 mV e -200 mV respectivamente. ....62
- FIGURA 5.35 - Inclinação de Tafel a partir das medidas de Voltametria de Varredura Linear após correção de queda ôhmica para o sulfeto de níquel (fase h-NiS) e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 antes e depois da medida da cronoamperometria.....63

FIGURA 5.36 - Diagrama de Nyquist para o sulfeto de níquel (fase h-NiS) e para os compósitos h-NiS/MoS <sub>2</sub> 1:1 e h-NiS/MoS <sub>2</sub> 5:1 aplicando sobrepotencial de -150 mV .....	65
FIGURA 5.37 - Difratoograma de raios X dos compósitos MoS <sub>2</sub> /OGR com diferentes proporções m/m entre o precursor TTMA e óxido de grafeno (OG). .....	67
FIGURA 5.38 - Espectro Raman para o óxido de grafeno (OG) e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG a) região do espectro de 1000-2500 cm <sup>-1</sup> , mostrando as bandas D e G; b) região do espectro de 2000-4000 cm <sup>-1</sup> , mostrando as bandas 2D .....	68
FIGURA 5.39 - a) MET de alta resolução para o compósito 75/20 TTMA/OG com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; b) perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,92 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,96 nm. ....	69
FIGURA 5.40 - a) MET de alta resolução para o compósito 125/20 TTMA/OG com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; b) perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,85 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,89 nm. ....	70
FIGURA 5.41 - Voltametria de Varredura Linear para o sulfeto de molibdênio (MoS <sub>2</sub> -TTMA) e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG antes e depois da medida de estabilidade (1000 ciclos) em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M. ....	72
FIGURA 5.42 - Inclinação de Tafel a partir das medidas de Voltametria de Varredura Linear para o sulfeto de molibdênio (MoS <sub>2</sub> -TTMA) e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG antes e depois da medida de estabilidade (1000 ciclos) em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M. ....	73
FIGURA 5.43 - Diagrama de Nyquist para o sulfeto de molibdênio (MoS <sub>2</sub> -TTMA) para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG aplicando sobrepotencial de -150 mV. ....	75

## RESUMO

OBTENÇÃO DE SULFETOS METÁLICOS (M= Ni, Mo) PELO MÉTODO SOLVOTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS APLICADOS NA REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO. Os sulfetos de metais de transição de uma forma geral apresentam boa atividade na Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH). Alguns desses metais como Mo e Ni despertam interesse na área de eletrocatalise por serem mais abundantes e bem baratos que a Platina (Pt). Para que a produção de hidrogênio por essa rota seja viável, é preciso que desenvolvamos novos materiais que sejam ativos e estáveis capazes de substituir a Pt. Esta tese aborda a obtenção de sulfetos de Ni e de Mo com diferentes precursores de enxofre ou nanoestruturas combinadas desses dois sulfetos obtidos pelo método solvotermal assistido por micro-ondas para aplicação na RDH em meio alcalino e em meio ácido. A atividade eletroquímica foi avaliada por curvas de voltametria de varredura linear no sentido catódico, diagramas de Tafel e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A estabilidade foi avaliada por cronoamperometria ou por voltametria cíclica. As fases de sulfetos de níquel (h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) obtidas a partir de Tioureia e 1-dodecanoltiol a 200 °C apresentaram respectivamente sobrepotenciais ( $\eta$ ) de -230 e -260 mV para entregar uma densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> em NaOH 1M. Os sulfetos de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) obtidos a partir 1-dodecanol e tetratiomolibdato de amônio a 260 °C apresentaram  $\eta$ = -282 e  $\eta$ = -215 mV respectivamente para entregar 10 mA cm<sup>-2</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub>, os melhores desempenhos foram observados para o maior recobrimento das folhas de MoS<sub>2</sub> com as nanopartículas de h-NiS (compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1), apresentando  $\eta$ = -193 mV e  $\eta$ = -150 mV respectivamente para entregar 10 mA cm<sup>-2</sup>. O compósito MoS<sub>2</sub>/OGR 175/20 m/m apresentou  $\eta$ = -181 mV para entregar 10 mA cm<sup>-2</sup> na RDH em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. As inclinações de Tafel entre 40 e 120 mV/dec indicam o mecanismo Volmer-Heyrovsky para todos os materiais. Os resultados obtidos demonstram que o método de micro-ondas foi eficiente para a obtenção das fases de sulfeto de níquel e de molibdênio a partir de diferentes precursores de enxofre e as atividades exibidas são de valores próximos dos melhores já reportados.

**Palavras-chave:** micro-ondas, sulfetos metálicos, RDH, eletrocatalise

## ABSTRACT

OBTAINING OF METAL SULFIDES (M = NI, MO) BY THE MICROWAVE-ASSISTED SOLVOTHERMAL METHOD APPLIED IN THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION. In general, transition metal sulfides show good activity in the Hydrogen Evolution Reaction (HER). Some of these metals, such as Mo and Ni, arouse interest in the area of electrocatalysis, since they are more abundant and very cheap than Platinum (Pt). For this hydrogen production route to be viable, we need to develop new materials that are active and stable and capable of replacing Pt. This thesis addresses the obtaining of Ni and Mo sulfides with different sulfur precursors or combined nanostructures of these two sulfides obtained by the microwave-assisted solvothermal method for application in the HER in alkaline and acid medium. The electrochemical activity was evaluated by linear sweep voltammetry curves in the cathodic direction, Tafel plots and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Stability was assessed by chronoamperometry or cyclic voltammetry. The nickel sulfide phases (h-NiS and o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) obtained from Tioureaia and 1-dodecanolthiol at 200 ° C showed respectively overpotential ( $\eta$ ) of -230 and -260 mV to deliver a current density of 10 mA cm<sup>-2</sup> in 1M NaOH. The molybdenum sulfides (MoS<sub>2</sub>) obtained from 1-dodecanethiol and ammonium tetratiomolybdate at 260 °C showed  $\eta$  = -282 and  $\eta$  = -215 mV respectively to deliver 10 mA cm<sup>-2</sup> in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. For the h-NiS/MoS<sub>2</sub> composites, the best performances were observed for the largest coverage of the MoS<sub>2</sub> sheets with h-NiS nanoparticles (h NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 and h NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 composites), showing  $\eta$  = -193 mV and  $\eta$  = -150 mV respectively to deliver 10 mA cm<sup>-2</sup>. The MoS<sub>2</sub>/RGO 175/20 m/m composite showed  $\eta$  = -181 mV to deliver 10 mA cm<sup>-2</sup> to the HER in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tafel slopes between 40 and 120 mV/dec indicate the Volmer-Heyrovsky mechanism for all materials. The results obtained demonstrate that the microwave method was efficient to obtain the phases of nickel sulfide and molybdenum sulfide from different sulfur precursors, and the activities displayed by the materials are of values close to the best ones already reported.

**Keywords:** microwave, metal sulfides, HER, electrocatalysis

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Reação de Desprendimento de Hidrogênio.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2</b>	<b>Eletrocatalisadores para RDH e rotas de síntese.....</b>	<b>7</b>
2.2.1	Sulfetos de Níquel.....	7
2.2.2	Sulfetos de Molibdênio.....	9
<b>2.3</b>	<b>Aspectos sobre a síntese assistida por micro-ondas.....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Geral.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2</b>	<b>Específicos.....</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>17</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese dos Sulfetos de Níquel.....</b>	<b>17</b>
4.1.1	Materiais.....	17
4.1.2	Síntese do h-NiS.....	17
4.1.3	Síntese do o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> .....	17
<b>4.2</b>	<b>Síntese dos Sulfetos de Molibdênio.....</b>	<b>18</b>
4.2.1	Materiais.....	18
4.2.2	MoS <sub>2</sub> - MoCl <sub>5</sub> + Tioureia.....	18
4.2.3	MoS <sub>2</sub> - MoCl <sub>5</sub> + 1-dodecanotiol (DDT).....	18
4.2.4	MoS <sub>2</sub> - (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> (TTMA).....	19
4.2.5	MoS <sub>2</sub> esfoliado.....	19
<b>4.3</b>	<b>Síntese do Óxido de Grafeno (OG).....</b>	<b>20</b>
<b>4.4</b>	<b>Caracterização estrutural e morfológica.....</b>	<b>20</b>
4.4.1	Difração de Raios X (DRX).....	20
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	21
4.4.4	Análise Termogravimétrica (TG).....	21
4.4.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	21
4.4.6	Espectroscopia Raman.....	21

4.4.7	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) .....	22
<b>4.5</b>	<b>Atividade eletroquímica na Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH) .....</b>	<b>22</b>
4.5.1	RDH em meio alcalino .....	22
4.5.2	RDH em meio ácido .....	23
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>24</b>
<b>5.1</b>	<b>Síntese dos Sulfetos de Níquel.....</b>	<b>24</b>
5.1.1	Difração de Raios X .....	24
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão.....	27
5.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho (IV) .....	31
5.1.4	Análise Termogravimétrica (TG) .....	32
5.1.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) .....	33
<b>5.2</b>	<b>Atividade eletroquímica dos Sulfetos de Níquel em RDH .....</b>	<b>36</b>
<b>5.3</b>	<b>Síntese dos Sulfetos de Molibdênio .....</b>	<b>41</b>
5.3.1	Difração de Raios X .....	41
5.3.2	Análise Termogravimétrica .....	43
5.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	44
5.3.3.1	<i>MoCl<sub>5</sub>+Tiourea</i> .....	45
5.3.3.2	<i>MoCl<sub>5</sub>+1-dodecanotiol (DDT)</i> .....	46
5.3.3.3	<i>[NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> (TTMA)</i> .....	47
<b>5.4</b>	<b>Atividade eletroquímica dos Sulfetos de Molibdênio em RDH .....</b>	<b>48</b>
<b>5.5</b>	<b>Síntese dos compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub>.....</b>	<b>50</b>
5.5.1	Difração de Raios X .....	50
5.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão.....	53
<b>5.6</b>	<b>Atividade eletroquímica dos compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> na RDH em meio alcalino .....</b>	<b>59</b>
<b>5.7</b>	<b>Síntese dos compósitos (MoS<sub>2</sub>)/OGR.....</b>	<b>66</b>
5.7.1	Difração de Raios X .....	67
5.7.2	Espectroscopia Raman .....	68
5.7.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	69
5.7.3.1	<i>75/20 TTMA/OG m/m</i> .....	69
5.7.3.2	<i>125/20 TTMA/OG m/m</i> .....	70

<b>5.8</b>	<b>Atividade eletroquímica dos compósitos (MoS<sub>2</sub>)/OGR na RDH em meio ácido .....</b>	<b>71</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>77</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>85</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A demanda global por energia apresentou um crescimento considerável nas últimas décadas, devido principalmente a um aumento no consumo de tecnologia. Os combustíveis de origem fóssil ainda representam a principal fonte de energia, porém, com uma crescente preocupação social com os impactos ambientais há um aumento na demanda por energias mais sustentáveis e renováveis. Dentro desse contexto, a produção de hidrogênio a partir da quebra da molécula da água (eletrólise) aparece como uma alternativa que pode ser viável como matriz energética, desde que associados com outras fontes de energia renovável (energia solar, eólica, etc).

A eletrólise da água pode ocorrer em meio ácido ou alcalino, no cátodo ocorrerá a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) e no ânodo a reação de desprendimento de oxigênio (RDO). O máximo de eficiência para estas reações é alcançado com o uso de catalisadores eficientes, uma vez que precisamos fornecer energia para que ocorra a reação. Na RDH, o eletrocatalisador mais estudado é a platina (Pt), que apresenta excelentes parâmetros eletroquímicos como alta densidade de corrente de troca ( $j_0$ ) e baixo coeficiente ou inclinação de Tafel, que estão relacionados a cinética da reação e são vistos como referência.<sup>1,2</sup> No entanto, o alto custo da platina, consequência das baixas reservas deste metal, figura como a grande desvantagem para uso em larga escala.<sup>3</sup> Como alternativa para a produção sustentável de hidrogênio, materiais com alta atividade eletrocatalítica, robustos e com bom custo-benefício precisam ser desenvolvidos.

Avanços significativos em síntese de materiais permitiram o surgimento de alguns candidatos promissores. Dentre esses, podemos citar alguns metais de transição não nobres abundantes no planeta como ferro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co), molibdênio (Mo) e vários de seus compostos projetados como eletrocatalisadores para RDH em meio ácido ou alcalino.<sup>2, 4-10</sup> A abundância de alguns metais utilizados pra construção de eletrocatalisadores é apresentada na FIGURA 1.1.



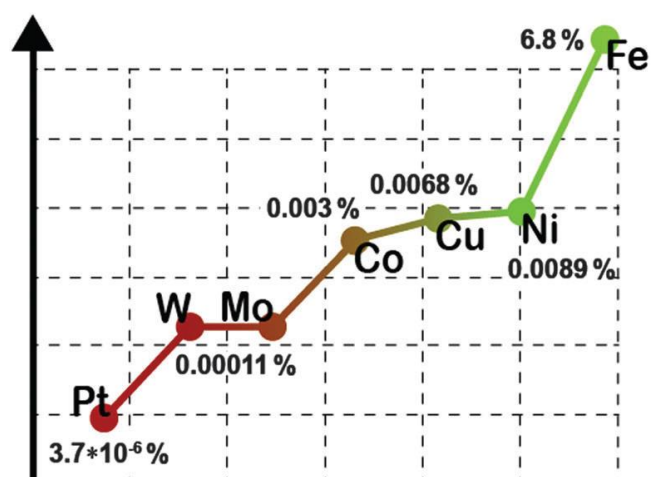


FIGURA 1.1 - Abundância de alguns metais utilizados na obtenção de eletrocatalisadores na Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH)

Fonte: Extraída de Zou e Zhang (2015)<sup>2</sup>

O dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) é um material bidimensional (2D) e um representante dos dicalcogenetos de metais de transição (DCMT), que nos últimos anos tem sido bastante explorado como catalisador para RDH, principalmente em meio ácido, por apresentar boa atividade e estabilidade.<sup>11-13</sup> Outro grupo de sulfetos que tem se destacado na RDH são os sulfetos de níquel ( $\text{Ni}_x\text{S}_y$ ), que têm boa atividade catalítica e estabilidade em meio alcalino.<sup>5, 14-16</sup>

Nanoestruturas desses sulfetos (Ni e Mo) podem ser obtidas através de uma grande variedade de rotas sintéticas, como deposição química em fase de vapor, processos solvotérmicos, eletrodeposição, esfoliação química e síntese assistida por micro-ondas, obtendo fases cristalinas e morfologias distintas.<sup>2, 4-6, 17-19</sup> Os métodos de síntese assistidos por micro-ondas se destacam por apresentarem tempos de síntese drasticamente reduzidos quando comparado a sínteses processadas por aquecimento convencional, podendo reduzir custos operacionais. Em um trabalho anterior do grupo, Firmiano et al.,<sup>4</sup> reportaram um método de obtenção de um compósito  $\text{MoS}_2$ /óxido de grafeno reduzido (OGR) em apenas uma hora, utilizando micro-ondas para promover uma cristalização rápida de  $\text{MoS}_2$  na superfície do óxido de grafeno, para promover a exposição de bordas do  $\text{MoS}_2$  que estão relacionadas aos sítios ativos na RDH.<sup>20</sup>

Nesse contexto, a proposta deste trabalho é obter sulfetos de molibdênio e de níquel (ambos mais abundantes que Pt) pelo método solvotermal assistido por micro-ondas a partir de diferentes precursores, assim como estruturas combinadas (compósitos) com os materiais obtidos e aplicá-los como eletrocatalisadores na RDH em meio ácido e em meio alcalino.

O capítulo 2 - REVISÃO DA LITERATURA aborda de forma mais aprofundada, diversos aspectos sobre os materiais escolhidos, sobre a reação de interesse e sobre o método de síntese proposto.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

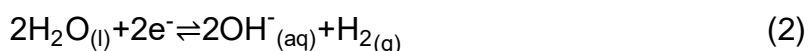
Este capítulo apresenta uma fundamentação teórica baseada em dados da literatura sobre o tema e os materiais propostos neste trabalho.

### 2.1 Reação de Desprendimento de Hidrogênio

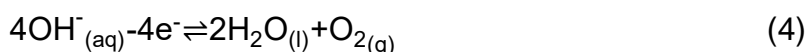
A Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH) é um processo eletroquímico bastante estudado, conhecido desde o século XVIII.<sup>1</sup> A obtenção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) a partir da eletrólise da água gera um produto de alta pureza e não poluente, uma vez que o subproduto é o oxigênio (O<sub>2</sub>). A reação total é apresentada na EQUAÇÃO 1.



No cátodo ocorre o desprendimento de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e a reação ocorre segundo as EQUAÇÕES 2 e 3, que representam respectivamente os mecanismos em meio alcalino e em meio ácido.<sup>1</sup>



No ânodo ocorre o desprendimento de oxigênio (O<sub>2</sub>) e a reação ocorre segundo as EQUAÇÕES 4 e 5, que representam respectivamente os mecanismos em meio alcalino e em meio ácido.<sup>1</sup>



O potencial padrão  $E^0$  ( $H_2O$ ) para a eletrólise da água é de -1,229 V, que corresponde a uma energia livre padrão  $\Delta G^0 = -2F(-E^0(H_2O))$  de 237,2 kJ/mol a 25 °C, e este valor é independente do pH. Contudo, para que a reação ocorra na prática, precisamos aplicar um potencial maior que o termodinâmico, de acordo com a EQUAÇÃO 6,

$$E_{cel} = E^0 + \eta_{cátodo} + \eta_{ânodo} + iR \quad (6)$$

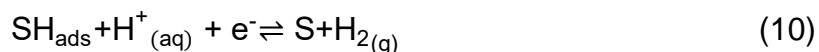
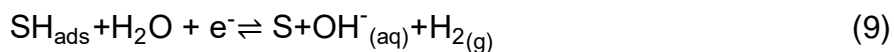
onde  $\eta_{cátodo}$  e  $\eta_{ânodo}$  correspondem respectivamente ao sobrepotenciais catódicos e anódicos,  $i$  é a corrente e  $R$  a resistência do eletrólito, eletrodos e contatos elétricos.<sup>1</sup>

O mecanismo reacional para a RDH pode ocorrer via três etapas em meio alcalino e em meio ácido respectivamente, onde S representa a superfície do eletrodo:

(1) adsorção eletroquímica do hidrogênio (Volmer)



(2) seguido da dessorção eletroquímica (Heyrovsky)



(3) ou dessorção química (Tafel)



A primeira etapa sempre será a de Volmer, onde ocorre a adsorção eletroquímica do hidrogênio na superfície do eletrodo S. Após essa etapa pode ocorrer a dessorção eletroquímica seguindo o mecanismo Volmer-Heyrovsky ou então a dessorção química pelo mecanismo (Volmer-Tafel) liberando o hidrogênio -  $H_{2(g)}$ . A reação de Heyrovsky assim como a de Volmer é um processo puro de transferência de carga, enquanto que a de Tafel é puramente químico.

Para discutir a cinética da RDH, partimos da equação de Butler-Volmer, uma relação fundamental da cinética eletroquímica (EQUAÇÃO 12).<sup>21</sup>

$$j = j_0 \left[ e^{-\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)} - e^{\left(\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right)} \right] \quad (12)$$

onde  $j$  é a densidade de corrente,  $j_0$  é a densidade de corrente de troca,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura em K,  $F$  é a constante de Faraday e  $\alpha$  é a constante de transferência de elétrons.

Em uma situação longe do equilíbrio na direção catódica (situação da RDH) com  $\eta \ll 0$ , o termo  $e^{-\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)} \gg e^{\left(\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right)}$ , obtendo a forma da EQUAÇÃO 13:

$$j = j_0 e^{-\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)} \quad (13)$$

Aplicando logaritmo em ambos os lados e reorganizando, obtemos a forma da EQUAÇÃO 14, conhecida como equação de Tafel.<sup>21</sup>

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \log j_0 - \frac{RT}{\alpha F} \log j \quad (14)$$

A forma de uma equação do primeiro grau do tipo  $\eta = a - b \cdot \log j$  ( $\eta$  em função de  $\log j$ ) fornece uma reta, onde o coeficiente angular (coeficiente de Tafel) é  $-RT/\alpha F = b$  e o coeficiente linear é  $RT \log j_0/\alpha F = a$ . Extrapolando a reta até  $\eta = 0$ , podemos obter também o valor de  $j_0$ .

Se a reação procede pelo mecanismo Volmer-Heyrovsky, assumindo o valor de  $\alpha = 0,5$  e a isoterma de adsorção de Langmuir os coeficientes de Tafel são

de 39,4 mV/dec e 118,3 mV/dec respectivamente.<sup>1</sup> Para o mecanismo Volmer-Tafel a inclinações de Tafel são de 29,6 mV/dec e 118,3 mV/dec respectivamente.<sup>1</sup>

## 2.2 Eletrocatalisadores para RDH e rotas de síntese

### 2.2.1 Sulfetos de Níquel

Os elementos Níquel (Ni) e Enxofre (S) podem se combinar em diferentes razões molares, resultando na formação de diversas fases cristalinas e morfologias.<sup>22</sup> Por exemplo, as fase h-NiS<sup>23</sup> (hexagonal) e r-NiS<sup>24</sup> (romboedral) podem ser obtidas na razão molar Ni:S (1:1). Outras fases com diferentes razões molares entre Ni e S também podem ser obtidas, algumas ricas em S (Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub><sup>19</sup> e NiS<sub>2</sub><sup>15</sup>) e outras com deficiência de S (Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub><sup>25</sup>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>16</sup> e Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub><sup>14</sup>). Assim, obter uma única fase desejada se torna um desafio e em alguns casos obtém-se mistura de fases.<sup>26-27</sup>

A obtenção das diferentes fases cristalinas está diretamente relacionada com o método de síntese, das condições de síntese e dos precursores empregados. Os sulfetos de níquel são obtidos tradicionalmente em reações no estado sólido a partir dos pós precursores. No entanto, este método gera normalmente materiais na forma massiva (*bulk*) com baixo controle de tamanho e de forma.

Sínteses em fase líquida oferecem possibilidade de melhor controle estrutural, de composição e de morfologia das nanopartículas.<sup>28</sup> Em métodos de síntese em fase aquosa como coprecipitação e tratamentos hidrotérmicos,<sup>19, 26</sup> geralmente há a necessidade de etapas adicionais de tratamento térmico ou tempos prolongados de síntese para obter a fase cristalina desejada. Wang *et al.*<sup>19</sup> sintetizaram a fase Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, que tem estrutura do tipo espinélio em duas etapas. Primeiro obtiveram o precursor Ni(OH)<sub>2</sub> pelo método hidrotermal a 130 °C por 4 h e em seguida mais um tratamento com sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) a 90 °C por 9h. Fazli *et al.*<sup>26</sup> obtiveram uma mistura de fases (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> e NiS, ambas com estrutura romboédrica) a partir de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>S pelo método hidrotermal a 190 °C por 24 h. Jinlong *et al.*<sup>16</sup> cresceram a fase Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> em estrutura de Ni 3D (*nickel foam*) com uma camada de óxido de grafeno reduzido (OGR) tratado a 300 °C por 2h. Em seguida, o Ni/RGO foi tratado com tioacetamida a 140 °C por 24 h. Aplicado na RDH, o material apresentou um sobrepotencial de -154 mV para entregar 10 mA cm<sup>-2</sup>. Hoa *et al.*<sup>23</sup> sintetizaram a fase

NiS hexagonal (h-NiS) a partir de um tratamento térmico em atmosfera de H<sub>2</sub>S a 300 °C por 5 h do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido do tratamento hidrotermal a 160 °C por 6 h do precursor NiCl<sub>2</sub> em meio alcalino (pH = 10).

O método de eletrodeposição oferece uma alternativa para obtenção de sulfetos de níquel, por ser uma técnica rápida, barata e com bom controle de espessura do filme. No entanto, a técnica apresenta algumas limitações como a temperatura do banho de eletrodeposição, obtendo em alguns casos materiais amorfos, com pouca cristalinidade ou obtenção de mistura de fases.<sup>5, 27, 29</sup> Wu *et al.*<sup>5</sup> sintetizaram um sulfeto de níquel boro que apresentou característica amorfa, mas após o tratamento a 200 °C por 2 h formou a fase cristalina Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Zhang *et al.*<sup>27</sup> obtiveram por eletrodeposição as fases NiS e Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> em um eletrodo de Cu poroso. Variando a densidade de corrente aplicada os autores observaram que poderia induzir a formação ou não de fases secundárias. Para a RDH, o material apresentou η = -190 mV (*j* = 10 mA cm<sup>-2</sup>).

Sínteses em solventes orgânicos oferecem uma grande variedade de propriedades como diferentes polaridades (solubilização de alguns precursores insolúveis em água), constantes dielétricas (diferentes interações com micro-ondas) e pontos de fusão e ebulição (pode-se atingir temperaturas de síntese maiores que em água). Essas propriedades afetam diretamente na engenharia dos materiais, alterando composição, tamanho e morfologia.<sup>22, 30</sup> Barim *et al.*<sup>22</sup> estudaram a obtenção de diversas fases de sulfeto de níquel (Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, NiS, Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> e Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) a partir de NiI<sub>2</sub> em oleilamina, avaliando a influência de precursores de enxofre e temperatura de síntese (180 a 250 °C). A combinação desses parâmetros permitiu a obtenção de diferentes morfologias. Chung *et al.*<sup>30</sup> mostraram que poderiam obter fases cristalinas diferentes controlando o solvente e o precursor de enxofre na síntese com acetilacetato de níquel (II) como precursor de Ni. Para a obtenção da fase NiS, o solvente foi oleilamina, o precursor de S foi o 1-dodecanotiol e a temperatura foi de 280 °C por 5h. Para a fase Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> o solvente foi o 1,5-pentanodiol, o precursor de enxofre foi o aminoácido cisteína e a temperatura foi 250 °C por 30 minutos.

Como alternativa para os métodos convencionais, o método assistido por micro-ondas surge como uma possibilidade de sínteses rápidas, aquecimento homogêneo e altos rendimentos, além da versatilidade de poder ser conduzida em

meio aquoso ou em solventes orgânicos.<sup>15, 31, 32</sup> Jiang *et al.*<sup>15</sup> sintetizaram três fases de sulfeto de níquel (NiS, NiS<sub>2</sub> e Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) pelo método solvotermal assistido por micro-ondas a partir de acetato de níquel (II) e variando a quantidade de enxofre (S) em pó a 260 °C por 10 minutos. Na RDH a fase Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> apresentou o melhor desempenho com  $\eta = -335$  mV para entregar 10 mA cm<sup>-2</sup>. Pang *et al.*<sup>31</sup> sintetizaram a fase NiS<sub>2</sub> a partir de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, tiourea e polivinilpirrolidona (PVP) a 150 °C por 4 h em um reator de micro-ondas, obtendo uma morfologia de nanocubos.

A TABELA 2.1 mostra um pequeno resumo de alguns resultados da literatura e metodologias de obtenção de eletrocatalisadores de sulfetos de níquel puros ou combinados com outros materiais aplicados na RDH em meio alcalino.

TABELA 2.1 - Dados da literatura com o desempenho na RDH para alguns materiais em meio alcalino

Material	Método	Sobrepotencial a 10 mA cm <sup>-2</sup> (mV)	Inclinação de Tafel (mV dec <sup>-1</sup> )	Referência
Ni/Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	Ni oxidado/ sulfuração (350 °/2h)	-230 <sup>a</sup>	123,3	Chen <i>et al.</i> <sup>14</sup>
3D Cu/Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Eletrodeposição	~-190 <sup>b</sup>	107	Zhang <i>et al.</i> <sup>27</sup>
Ni-S/CeO <sub>2</sub>	Eletrodeposição	~-150 <sup>c</sup>	165,6	Zhao <i>et al.</i> <sup>29</sup>
CoNi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Solvotermal (180 °C/12h)	-184 <sup>a</sup>	70	Ge <i>et al.</i> <sup>33</sup>
CuCo <sub>2</sub> S <sub>4</sub>		-224 <sup>a</sup>	92	
Ni-OGR/Ni	Eletrodeposição	-36 <sup>c</sup>	77	Wang <i>et al.</i> <sup>34</sup>
Ni/OGR/Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Hidrotermal (140 °C/24h)	-157 <sup>a</sup>	92,8	Jinlong <i>et al.</i> <sup>16</sup>
Ni-S-B	Eletrodeposição	-240 <sup>b</sup>	140,7	Wu <i>et al.</i> <sup>5</sup>

(a) KOH 1 M; (b) KOH 30%; (c) NaOH 1M

OGR – Óxido de Grafeno Reduzido

## 2.2.2 Sulfetos de Molibdênio

Com a descoberta do grafeno<sup>35-36</sup> a partir da esfoliação mecânica do grafite, os materiais que apresentam estruturas bidimensionais (lamelares) passaram a ser bastante explorados na engenharia de novos materiais para diversas aplicações (e.g., eletrônica, ótica, catálise).<sup>17</sup> Os dicalcogenetos de metais de transição (DCMT), na forma MX<sub>2</sub>, onde M é o metal de transição (e.g., Mo, W, V, Nb, Pd, Pt, entre outros) e X é o calcogênio (S, Se, Te), configuram uma classe com aproximadamente 60 compostos que apresentam estrutura em camadas (similar ao grafeno), que poderiam ser esfoliados até monocamadas.<sup>17</sup>



Uma monocamada do MoS<sub>2</sub> pode dar origem a vários tipos de empilhamento e polimorfos, entre os quais os mais comumente encontrados são 1T, 2H e 3R, onde 1, 2 e 3 se referem ao número de monocamadas por célula unitária nas fases tetragonal (T), hexagonal (H) e romboedral (R).<sup>37</sup> O MoS<sub>2</sub> pode apresentar as três formas, onde o T-MoS<sub>2</sub> é uma fase metálica metaestável, enquanto que a 2H-MoS<sub>2</sub> e a 3R-MoS<sub>2</sub> são termodinamicamente estáveis e podem ser encontradas naturalmente.<sup>37</sup>

O MoS<sub>2</sub> massivo não foi considerado como um eletrocatalisador para RDH por bom tempo porque apresentava atividade inexpressiva. Entretanto, quando cálculos computacionais realizados por Hinnemann *et al.* (2005)<sup>38</sup> sugeriram que a energia livre de ligação de hidrogênio atômico nas bordas do MoS<sub>2</sub> fossem próximas a da platina,<sup>38</sup> os primeiros indícios da relação entre sítios ativos com a estrutura das bordas foram propostas e novas buscas por evidências experimentais foram iniciadas. Evidências experimentais dessa relação foram reportadas por Jaramillo *et al.* (2007)<sup>20</sup>, onde nanopartículas de MoS<sub>2</sub> com diferentes tamanhos foram obtidos e uma relação direta entre número de bordas e sítios ativos foram verificados para a reação de desprendimento de hidrogênio.<sup>20</sup>

A partir dessas observações, várias estratégias para melhorar a atividade eletrocatalítica do MoS<sub>2</sub> foram desenvolvidas visando um controle de sítios ativos expostos, controle morfológico e engenharia eletrônica do material através de dopagem. Os materiais em escala nanométrica quando comparados aqueles em escala massiva, possuem uma maior área superficial e uma maior densidade de sítios ativos. Deste modo, uma abordagem natural é a obtenção de eletrocatalisadores nanoestruturados visando alcançar essas características.

O processo de deposição química a vapor é um processo de deposição à vácuo muito utilizado na indústria de semicondutores, pois produz filmes finos com alta qualidade e controle. Tongay *et al.*<sup>39</sup> sintetizaram heteroestruturas entre MoS<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub> em substratos de SiO<sub>2</sub>/Si a 690 °C. Lee *et al.*<sup>40</sup> conseguiram obter uma deposição contínua de espessura de quatro camadas de MoS<sub>2</sub>. No entanto, o método apresenta algumas desvantagens, devido a necessidade de altas temperaturas para volatilizar os precursores, além das restrições de substratos com alta resistência térmica, aumentando os custos do processo.<sup>39, 40</sup>

O método de esfoliação química do MoS<sub>2</sub> promovido por intercalação de lítio (Li) a partir de precursores como o n-butil lítio é uma das rotas com capacidade de produção de monocamadas em maior escala. Nesse processo, após a adição de água ocorre uma reação muito energética que gera hidrogênio e hidróxido de lítio. Como resultado, a fase termodinamicamente mais estável 2H-MoS<sub>2</sub> (trigonal prismática) é convertida na fase metaestável 1T-MoS<sub>2</sub> (octaédrica), e o material acaba perdendo sua característica de semicondutor e passa a obter um caráter metálico.<sup>41-43</sup> Uma outra alternativa de esfoliação química é a funcionalização em solventes orgânicos variados assistida por sonicação, capaz de obter dispersões coloidais de alta qualidade. Esse método é menos agressivo e mantém o caráter semicondutor do MoS<sub>2</sub>.<sup>44, 45</sup>

O método de eletrodeposição é capaz de obter um filme MoS<sub>2</sub> de espessura controlada e nanoestruturado. No entanto, geralmente o filme é amorfo, necessitando de tratamento térmico posterior.<sup>46-48</sup> Quy *et al.*<sup>46</sup> sintetizaram filmes de MoS<sub>2</sub> nanoparticulado em substratos de FTO a partir do precursor (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> em pH= 8. A análise de DRX dos filmes indicou apenas picos referentes ao substrato FTO, não sendo possível inferir se houve ou não a formação de fase cristalina. Os filmes obtidos apresentaram uma estrutura nanoporosa, que segundo os autores confere mais sítios ativos e um melhor transporte de massa e de carga. Rastogi *et al.*<sup>47</sup> eletrodepositaram filmes de MoS<sub>2</sub> em eletrodos de Cu a partir de uma dispersão/esfoliação do MoS<sub>2</sub> massivo em ácido poliacrílico. A atividade desse eletrodo na RDH em meio ácido foi de  $\eta = -350$  mV para entregar 10 mA cm<sup>-2</sup>.

Os métodos hidrotermal e solvotermal também oferecem uma alternativa para obtenção de nanoestruturas de MoS<sub>2</sub>.<sup>49-52</sup> Fan *et al.*<sup>49</sup> sintetizaram um compósito MoS<sub>2</sub>/C a partir dos precursores molibdato de amônio e tioureia em pH = 1 a 200 °C por 24 h. Deng *et al.*<sup>50</sup> obtiveram um compósito MoS<sub>2</sub>/OGR a partir dos precursores molibdato de amônio e tioureia a 180 °C por 30 h. O compósito foi aplicado na RDH e apresentou  $\eta = -172$  mV para entregar 10 mA cm<sup>-2</sup>. Li *et al.*<sup>52</sup> também sintetizaram um compósito MoS<sub>2</sub>/OGR. No entanto, neste trabalho o solvente era dimetilformamida (DMF) e como precursor de Mo e S o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> a 200 °C por 10 h. O desempenho na RDH para este material foi de  $\eta$  de aproximadamente -170 mV para entregar 10 mA cm<sup>-2</sup>.

Neste cenário, em trabalhos anteriores do grupo Firmiano *et al.*<sup>4</sup> e Da Silveira Firmiano *et al.*<sup>18</sup> desenvolveram um método assistido por micro-ondas para obtenção de um compósito MoS<sub>2</sub>/OGR utilizando MoCl<sub>5</sub> e 1-butanotiol como precursores em DMF a 200 °C por apenas uma hora e potência de 800 W. Os autores mostraram que na presença do óxido de grafeno a temperatura era de aproximadamente 35 °C maior que no recipiente sem grafeno. Essa diferença se dá pelos efeitos das micro-ondas interagindo com os íons presentes e com o óxido de grafeno que cria pontos quentes que promovem cristalização local (nas folhas). Os autores também mostraram um bom desempenho na RDH em meio ácido.

A TABELA 2.2 mostra um pequeno resumo de alguns resultados da literatura sobre eletrocatalisadores de sulfeto de molibdênio aplicados na RDH em meio ácido.

TABELA 2.2 – Dados da literatura com o desempenho na RDH para alguns materiais em meio ácido

Material	Método	Sobrepotencial a 10 mA cm <sup>-2</sup> (mV)	Inclinação de Tafel (mV dec <sup>-1</sup> )	Referência
MoS <sub>2</sub> -CoMo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> /G	Hidrotermal (190 °C/24h)	~-170 <sup>a</sup>	42	Zhang <i>et al.</i> <sup>53</sup>
MoS <sub>2</sub> /G		~-250 <sup>a</sup>	78	
MoS <sub>2</sub> /OGR	Micro-ondas (230 °C/1h)	~-150 <sup>b</sup>	57,6	Firmiano <i>et al.</i> <sup>4</sup>
MoS <sub>2</sub> /OGR	Hidrotermal (200 °C/24h)	~-245 <sup>a</sup>	136	Li <i>et al.</i> <sup>54</sup>
Cu-MoS <sub>2</sub> /OGR		~-245 <sup>a</sup>	90	
CoMoS <sub>4</sub>	Coprecipitação/ Calcinação	-170 <sup>a</sup>	79,9	Shao <i>et al.</i> <sup>55</sup>
NiMoS <sub>4</sub>		-254 <sup>a</sup>	93,9	
MoS <sub>2</sub> /OGR	Solvotermal (200 °C/10 h)	~-150 <sup>a</sup>	41	Li <i>et al.</i> <sup>52</sup>
MoS <sub>2</sub> ⊥OGR	Hidrotermal (180 °C/30 h)	-172	43	Deng <i>et al.</i> <sup>50</sup>
MoS <sub>2+x</sub> amorfo	Eletrodeposição	-160	40	Morales-Guio e Hu <sup>56</sup>

(a) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (b) 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; G – Grafeno; OGR – Óxido de Grafeno Reduzido;

A próxima seção (2.3) discute alguns aspectos da síntese assistida por micro-ondas, como os mecanismos de aquecimento e as possibilidades experimentais ao se utilizar esse método.

## 2.3 Aspectos sobre a síntese assistida por micro-ondas

De acordo com o espectro eletromagnético, as micro-ondas apresentam comprimentos de onda maiores que os raios infravermelhos e menores que as ondas de rádio. Sua faixa de frequência é de 0,3 a 300 GHz, que corresponde a faixa de comprimento de 1 mm a 1m. Apesar de uma faixa ampla do espectro, o uso direto das micro-ondas está restrito a uma frequência de 2,45 GHz, tanto para os equipamentos que possuímos em casa quanto para os reatores dedicados para síntese.<sup>57</sup> Isso se dá para que não afete outras frequências relacionadas a telecomunicações.

A energia das micro-ondas não é suficiente para romper ligações (esse efeito só é possível empregando radiação UV ou luz visível, que são bem mais energéticas). Portanto, não é possível induzir reações por absorção direta das micro-ondas. No entanto, diversos efeitos térmicos gerados por esse método de aquecimento são desejáveis no processo de síntese.

O princípio do aquecimento por micro-ondas é baseado na capacidade de um material ou solvente absorver as micro-ondas e convertê-las na forma de calor (energia cinética). O aquecimento dielétrico pode ocorrer por dois tipos de mecanismo, a polarização dipolar e a polarização iônica, como ilustrado na FIGURA 2.1.

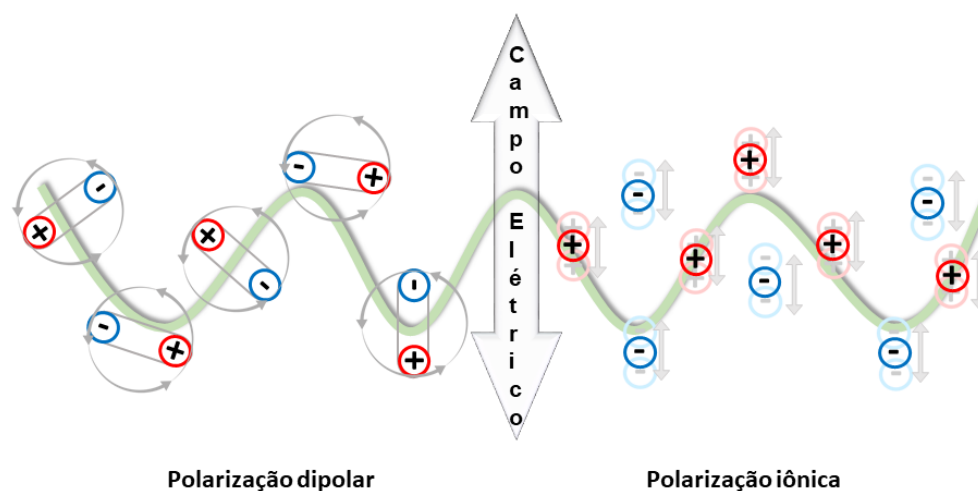


FIGURA 2.1 – Mecanismo de aquecimento dielétrico na presença de um campo elétrico

Na polarização dipolar, a estrutura molecular (ou do material) forma um dipolo, isto é, carregado parcialmente negativamente e positivamente. Moléculas que possuem um momento dipolar (permanente ou induzido), tendem a se alinhar ao campo elétrico gerado da irradiação, causando fricção e geração de calor.<sup>58</sup> A

condução iônica ocorre na presença de partículas carregadas dissolvidas (geralmente íons) que ao migrarem devido a presença do campo elétrico geram calor por meio de fricção com outros ou moléculas.

As diferentes moléculas ou materiais formam dipolos com características distintas, o que influencia diretamente na forma como esses interagem com o campo elétrico. A forma como podemos diferenciar é a partir da tangente de perda ( $\tan \delta$ ), que relaciona a perda dielétrica ( $\epsilon''$ ), que mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor e a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) da substância que é uma medida que indica a sua polarizabilidade. O valor  $\tan \delta$  é dado pelo quociente  $\epsilon''/\epsilon'$ .

A TABELA 2.3 mostra os valores de tangente de perda ( $\tan \delta$ ) para alguns solventes comuns em síntese orgânica.

TABELA 2.3 – Tangente de perda para diversos solventes empregados em síntese orgânica

<b>Solvente</b>	<b><math>\tan \delta</math></b>	<b>Solvente</b>	<b><math>\tan \delta</math></b>
Etilenoglicol	1,350	N,N-Dimetilformamida	0,161
Etanol	0,941	1,2-Dicloroetano	0,127
Dimetilsulfóxido (DMSO)	0,825	Água	0,123
2-Propanol	0,799	Clorobenzeno	0,101
Ácido fórmico	0,722	Clorofórmio	0,091
Metanol	0,659	Acetonitrila	0,062
Nitrobenzeno	0,589	Acetato de etila	0,059
1-Butanol	0,571	Acetona	0,054
2-Butanol	0,447	Tetraidrofurano	0,047
1,2-Diclorobenzeno	0,280	Diclorometano	0,042
1-Metil-2-Pirrolidona (NMP)	0,275	Tolueno	0,040
Ácido acético	0,174	Hexano	0,020

Fonte: Extraído de Kappe *et al.* <sup>59</sup>

Solventes com altos valores de  $\tan \delta$  tem maiores taxas de aquecimento, pois absorvem as micro-ondas de maneira mais eficiente. Contudo, isso não impede que solventes com baixos valores de  $\tan \delta$ , como por exemplo tolueno e hexano sejam

utilizados. Como já mencionado, os próprios precursores ou substratos utilizados na síntese podem fornecer uma taxa de aquecimento necessário para que a reação ocorra. Caso não seja atingida a temperatura suficiente, pode-se utilizar materiais que absorvem as micro-ondas (carbeto de silício - SiC) no meio reacional.

A FIGURA 2.2 mostra a diferença entre os mecanismos envolvidos no aquecimento convencional e no aquecimento por micro-ondas.

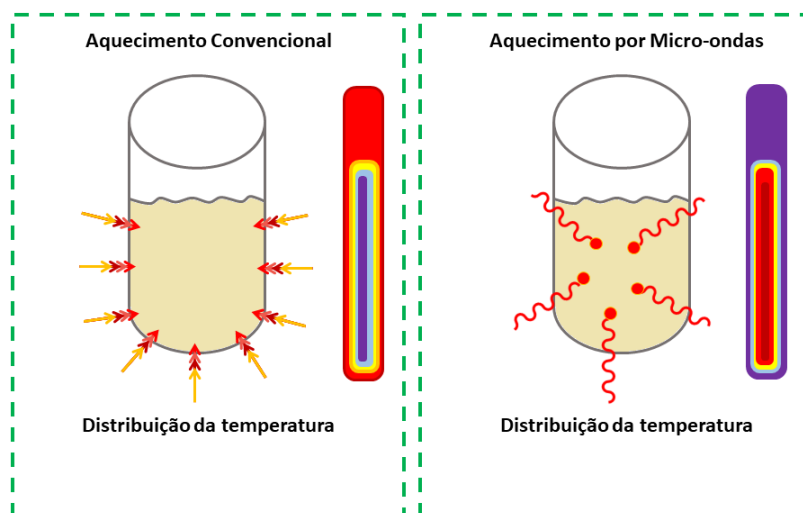


FIGURA 2.2 – Comparação entre a distribuição de temperatura no frasco reacional em uma síntese por aquecimento convencional (o calor vem de fora e passa para a mistura reacional por correntes de convecção) e por micro-ondas (as micro-ondas são quase transparentes a parede do frasco e aquecem diretamente a mistura reacional).

A síntese por aquecimento convencional geralmente envolve a utilização de banhos ou resistências (chapas de aquecimento). Nesses sistemas o calor é transferido até a parede do recipiente e depois para o meio reacional. Já no aquecimento por micro-ondas, os recipientes reacionais (vidro, quartzo, PTFE) são praticamente transparentes às micro-ondas, e o processo de aquecimento se dá pelo acoplamento direto das mesmas com os dipolos e/ou íons presentes no meio reacional.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

Obtenção de nanoestruturas de Sulfetos de Níquel e de Sulfeto de Molibdênio pelo método solvotermal assistido por micro-ondas para aplicação como eletrocatalisadores na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em meio alcalino e em meio ácido.

#### 3.2 Específicos

- Obtenção de nanoestruturas de Sulfetos de Níquel a partir de diferentes precursores de enxofre (S) e avaliação eletrocatalítica desses materiais na RDH.
- Obtenção de nanoestruturas de Sulfeto de Molibdênio a partir de diferentes precursores de enxofre (S) e avaliação eletrocatalítica desses materiais na RDH.
- Obtenção de compósitos, combinando nanoestruturas de Sulfeto de Níquel e de Sulfeto de Molibdênio com diferentes proporções para avaliação eletrocatalítica desses materiais na RDH.
- Obtenção de compósitos MoS<sub>2</sub>/OGR a partir do óxido de grafeno com diferentes recobrimentos.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntese dos Sulfetos de Níquel

#### 4.1.1 Materiais

Acetilacetonato de Ni (II) – Ni(acac)<sub>2</sub> (95%), tioureia (>99%) e 1-dodecanotiol (DDT) (>98%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) foi adquirido da Labsynth. Hexano e etanol foram adquiridos da Tedia.

#### 4.1.2 Síntese do h-NiS

Todos os reagentes foram manipulados em uma *glove box* em atmosfera de nitrogênio. 1 mmol de Ni(acac)<sub>2</sub> foi adicionado a um recipiente e solubilizado em 10 mL de NMP. Ao mesmo frasco, 2 mmol de tioureia foram adicionados e mantido em agitação até completa solubilização. A pureza foi levada em consideração para corrigir a quantidade do reagente. O recipiente foi fechado dentro da *glove box* e levado ao reator de micro-ondas (Monowave 300, Anton Paar) a 200 °C por 1 h. Ao final da reação, o material foi lavado com mistura (1:3) água deionizada/etanol e centrifugado a 7500 rpm por 5 minutos. Este processo foi repetido três vezes e o material resultante foi seco em estufa à vácuo a 60 °C por 24 h. Após a secagem, o material foi reservado para caracterização.

#### 4.1.3 Síntese do o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>

Similar à síntese do h-NiS, 1 mmol de Ni(acac)<sub>2</sub> foi solubilizado em 10 mL de NMP em um recipiente reacional e 2 mmol de 1-dodecanotiol (DDT) foram adicionados ao mesmo recipiente sob constante agitação. A pureza foi levada em consideração para corrigir a quantidade do reagente. Do mesmo modo, o recipiente foi fechado dentro da *glove box* e levado ao reator de micro-ondas (Monowave 300, Anton Paar) a 200 °C por 1 h. Ao final da reação, o material foi lavado com uma mistura de hexano/etanol (1:3) e centrifugado a 7500 rpm por 5 minutos. Este processo foi repetido três vezes e o material resultante foi seco em estufa à vácuo a 60 °C por 24 h. Após a secagem, o material foi reservado para caracterização.



## 4.2 Síntese dos Sulfetos de Molibdênio

### 4.2.1 Materiais

Cloreto de Molibdênio (V) -  $\text{MoCl}_5$  (95%), tetratiomolibdato de amônio -  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  (99 %), tioureia (>99%) e 1-dodecanotiol (DDT) (>98%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) foi adquirido da Labsynth. Hexano e etanol foram adquiridos da Tedia.

### 4.2.2 $\text{MoS}_2$ - $\text{MoCl}_5$ + Tioureia

Todos os reagentes foram manipulados em uma *glove box* em atmosfera de nitrogênio. 1 mmol de  $\text{MoCl}_5$  foi adicionado a um recipiente e solubilizado em 10 mL de NMP. Ao mesmo frasco, 2 mmol de tioureia foram adicionados sob constante agitação até completa solubilização do precursor de enxofre. A pureza foi levada em consideração para corrigir a quantidade do reagente. O recipiente foi fechado dentro da *glove box* e levado ao reator de micro-ondas (Monowave 300, Anton Paar) a 260 °C por 2 horas. Ao final da reação, o material foi lavado com mistura (1:3) água deionizada/etanol e centrifugado a 7500 rpm por 5 minutos. Este processo foi repetido três vezes e o material resultante foi seco em estufa à vácuo a 60 °C por 24 h. Após a secagem, o material foi reservado para caracterização.

### 4.2.3 $\text{MoS}_2$ - $\text{MoCl}_5$ + 1-dodecanotiol (DDT)

Todos os reagentes foram manipulados em uma *glove box* em atmosfera de nitrogênio. 1 mmol de  $\text{MoCl}_5$  foi adicionado a um recipiente e solubilizado em 10 mL de NMP. Ao mesmo frasco, 2 mmol de 1-dodecanotiol (DDT) foram adicionados sob constante agitação. A pureza foi levada em consideração para corrigir a quantidade do reagente. O recipiente foi fechado dentro da *glove box* e levado ao reator de micro-ondas (Monowave 300, Anton Paar) a 260 °C por 2 horas. Ao final da reação, o material foi lavado com uma mistura de hexano/etanol (1:3) e centrifugado a 7500 rpm por 5 minutos. Este processo foi repetido três vezes e o material resultante foi seco

em estufa à vácuo a 60 °C por 24 h. Após a secagem, o material foi reservado para caracterização.

#### 4.2.4 MoS<sub>2</sub> - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> (TTMA)

Todos os reagentes foram manipulados em uma *glove box* em atmosfera de nitrogênio. 1 mmol de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> (TTMA) foi adicionado a um recipiente e solubilizado em 10 mL de NMP. Note que o TTMA possui Mo e S em sua estrutura, sem a necessidade de outro precursor. A pureza foi levada em consideração para corrigir a quantidade do reagente. O recipiente foi fechado dentro da *glove box* e levado ao reator de micro-ondas (Monowave 300, Anton Paar) a 260 °C por 2 horas. Ao final da reação, o material foi lavado com mistura (1:3) água deionizada/etanol e centrifugado a 7500 rpm por 5 minutos. Este processo foi repetido três vezes e o material resultante foi seco em estufa à vácuo a 60 °C por 24 h. Após a secagem, o material foi reservado para caracterização.

#### 4.2.5 MoS<sub>2</sub> esfoliado

A obtenção do MoS<sub>2</sub> esfoliado foi feita a partir da esfoliação do MoS<sub>2</sub> massivo (*bulk*) da Sigma-Aldrich (<2 μm, 98%) em N-metil-2-pirrolidona (NMP) com auxílio de banho ultrassônico, de acordo com o esquema da FIGURA 4.1.

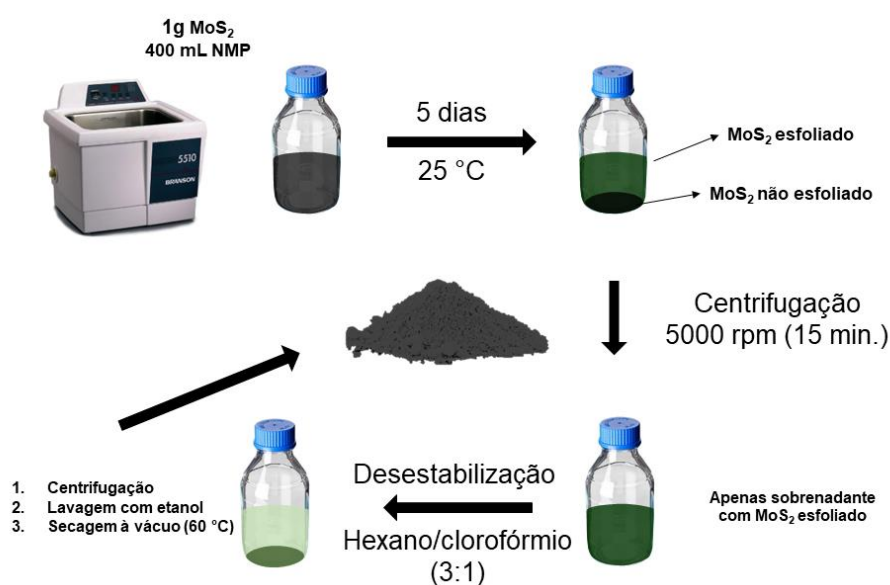


FIGURA 4.1 – Esquema de esfoliação do MoS<sub>2</sub> massivo em NMP com auxílio de banho ultrassônico

O NMP é geralmente utilizado para esfoliação do MoS<sub>2</sub> por conseguir estabilizar bem as folhas, com tensão superficial similar a simulada para as folhas de MoS<sub>2</sub> esfoliado.<sup>60-61</sup>

### 4.3 Síntese do Óxido de Grafeno (OG)

O Óxido de Grafeno foi obtido a partir de um método de Hummers modificado que leva a um alto rendimento.<sup>62</sup> Ao invés da mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaNO<sub>3</sub> (método de Hummers), este método é baseado na mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

3 g de grafite na forma de flocos (*flakes*) da Sigma-Aldrich (99%) foram adicionados a uma mistura 360 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 40 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em um béquer de 1 L, sob constante agitação. Após 15 minutos de agitação, 18 g de KMnO<sub>4</sub> foram adicionados lentamente (esta mistura é exotérmica, então deve ser tomado cuidado na hora da adição) produzindo uma reação exotérmica. A temperatura do sistema foi elevada a 50 °C e mantida por 12 h sob constante agitação. Ao final das 12 h, a reação foi resfriada em banho de gelo e 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionados lentamente ao béquer. O material resultante foi filtrado em peneira de 300 µm e depois centrifugado a 5000 rpm por 5 minutos em 6 tubos de 50 mL (tubo para centrífuga). O sobrenadante foi devidamente neutralizado e descartado. O precipitado foi lavado com água deionizada, solução de HCl 30 % e etanol. Este procedimento foi repetido 3 vezes. O precipitado final foi seco à vácuo na temperatura de 60 °C por 24 h. O pó resultante foi macerado em almofariz de ágata e reservado para caracterização.

## 4.4 Caracterização estrutural e morfológica

### 4.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Todas as medidas de Difração de Raios X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu LabX XRD 6000 com radiação Cu-K $\alpha$  (0,15406 nm). A faixa de leitura foi de 2 $\theta$  (5-80 °) com velocidade de varredura de 0,2 °/minuto.

#### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram capturadas em um microscópio FEI INSPECT F50 operado a 5 kV. As amostras foram preparadas dispersando-as em solventes apropriados e depositadas em placa de silício.

#### 4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de TEM e TEM-AR (Alta Resolução) foram capturadas em um microscópio FEI TECNAI F20 operado a 200 kV. As amostras foram preparadas dispersando-as em solventes apropriados e depositadas em telinhas de cobre com filme de carbono. Para os materiais bidimensionais (2D) foram utilizadas telinhas de filme de carbono furadas (*holey carbon grids*).

#### 4.4.4 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da NETZSCH, modelo TG 209 F1 Iris. Todas as amostras foram analisadas em fluxo de N<sub>2</sub> (20 mL/min) na faixa de temperatura de 30-600 °C.

#### 4.4.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de Infravermelho foram coletados no espectrômetro Bomem-Michelson 102 em pastilhas de KBr na faixa de 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4.6 Espectroscopia Raman

A caracterização por espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro LabRAM iHR550 Horiba Jobin Yvon com um laser de 514 nm de comprimento de onda.

#### 4.4.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas usando um espectrômetro ScientaOmicron ESCA+ com um analisador hemisférico de alto desempenho (EA 125) ajustado para uma energia de passagem de 50 eV, e uma radiação monocromática Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV) foi usada como fonte de excitação. A pressão operacional na câmara de vácuo ultra alto durante a análise foi de cerca de  $2 \times 10^{-9}$  mbar. Etapas de energia de 0,5 eV e 0,05 eV foram usadas para o espectro exploratório (*survey*) e os espectros de alta resolução, respectivamente. As energias de ligação foram medidas em referência ao pico de C1 em 284,5 eV. A análise dos dados foi realizada pelo software CasaXPS (versão 2.3.16).

### 4.5 Atividade eletroquímica na Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH)

#### 4.5.1 RDH em meio alcalino

Todos os experimentos foram realizados em um potenciostato PGSTAT204 (Metrohm Autolab) utilizando uma célula eletroquímica convencional de vidro de três eletrodos a 25 °C com NaOH 1M como eletrólito. O eletrodo Hg/HgO NaOH 1 M foi utilizado com eletrodo de referência, uma placa de platina de 1 cm<sup>2</sup> foi utilizada como contra eletrodo e como eletrodo de trabalho foram utilizados eletrodo de carbono vítreo de 3 milímetros (mm) embutido em politetrafluoroetileno (PTFE) ou eletrodo de esponja de Ni (*nickel foam*). Todos os potenciais são apresentados versus Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) e a conversão do potencial foi feita de acordo com a equação  $E_{ERH} = E_{Hg/HgO} + 0,059 \text{ pH} + 0,098 \text{ V}$ .

As atividades eletrocatalíticas dos materiais foram avaliadas por medidas de Voltametria de Varredura Linear (VVL) realizadas do potencial de circuito aberto até -1,4 V vs Hg/HgO NaOH 1M, das quais podemos tirar os diagramas de Tafel. A estabilidade dos eletrocatalisadores foram avaliadas por cronoamperometria por 10 h. As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas com uma perturbação de  $\pm 5$  mV no intervalo de frequências de 10 mHz a 100 kHz.

#### 4.5.2 RDH em meio ácido

Todos os experimentos foram realizados em um potenciostato PGSTAT204 (Metrohm Autolab) utilizando uma célula eletroquímica convencional de vidro de três eletrodos a 25 °C com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M como eletrólito. O eletrodo Ag/AgCl KCl 3 M foi utilizado como eletrodo de referência, uma placa de platina de 1 cm<sup>2</sup> foi utilizada como contra eletrodo e como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo de 3 milímetros (mm) embutido em politetrafluoroetileno (PTFE). Todos os potenciais são apresentados versus Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) e a conversão do potencial foi feita de acordo com a equação  $E_{ERH} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 \text{ pH} + 0,210 \text{ V}$ .

As atividades eletrocatalíticas dos materiais foram avaliadas por medidas de Voltametria de Varredura Linear (VVL) realizadas do potencial de circuito aberto até -0,55 V vs Ag/AgCl KCl 3 M, das quais podemos tirar os diagramas de Tafel. A estabilidade dos eletrocatalisadores foram avaliadas por medidas de Voltametria Cíclica (1000 ciclos). As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas com uma perturbação de ± 5 mV no intervalo de frequências de 10 mHz a 100 kHz.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta a discussão dos resultados abordando inicialmente a síntese dos sulfetos metálicos puros ( $\text{Ni}_x\text{S}_y$  e  $\text{Mo}_x\text{S}_y$ ), apresentando as particularidades de cada material obtido variando os precursores de enxofre (**Seções 5.1 e 5.3**). Em seguida, é abordada a obtenção de compósitos aplicando os sulfetos puros de níquel e de molibdênio selecionados pela característica estrutural, morfológica e desempenho eletrocatalítico na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em meio alcalino (**Seção 5.2**) e em meio ácido (**Seção 5.4**). Para a RDH em meio alcalino foram obtidos compósitos de sulfeto de níquel e dissulfeto de molibdênio ( $\text{NiS}/\text{MoS}_2$ ) (**Seções 5.5 e 5.6**) e em meio ácido, foram sintetizados compósitos baseados em dissulfeto de molibdênio e grafeno ( $\text{MoS}_2/\text{OGR}$ ) (**Seções 5.7 e 5.8**).

### 5.1 Síntese dos Sulfetos de Níquel

Esta seção é dedicada à discussão envolvendo a obtenção de diferentes fases cristalinas de sulfeto de níquel por meio do método solvotermal assistido por micro-ondas em etapa única e sem tratamentos adicionais, utilizando diferentes precursores de enxofre (tiourea e 1-dodecanotiol). A influência desses precursores na obtenção das fases cristalinas foi avaliada por diversas técnicas (DRX, MEV, MET, IV, TG e XPS) e posteriormente suas propriedades eletrocatalíticas foram avaliadas na RDH em meio alcalino (**Seção 5.2**).

#### 5.1.1 Difração de Raios X

A FIGURA 5.1 mostra o difratograma de raios X do sulfeto de níquel (h-NiS) obtido pelo método solvotermal assistido por micro-ondas (200 °C por uma hora) utilizando  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  como precursor de Ni e tiourea como precursor de S.

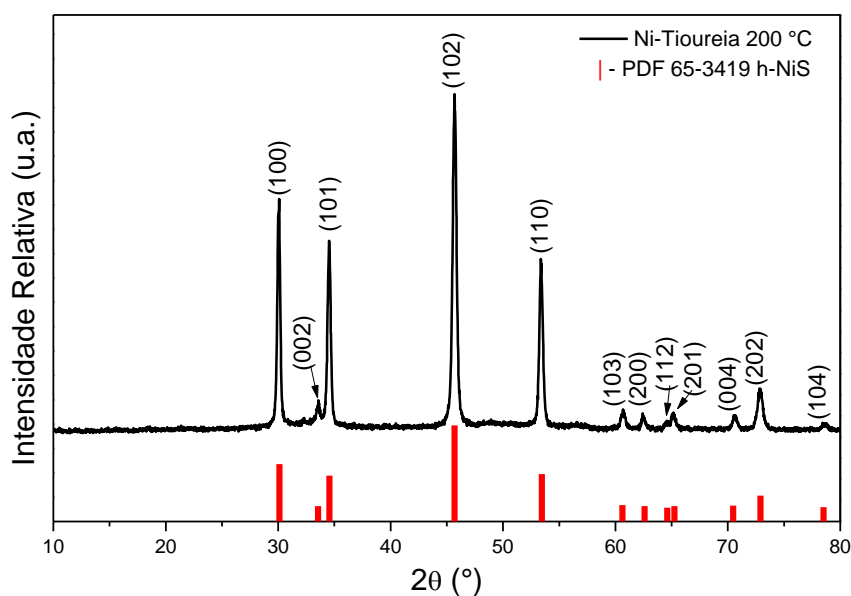


FIGURA 5.1 - Difratoograma de raios X para a fase h-NiS obtida a 200 °C por uma hora, utilizando Ni(acac)<sub>2</sub> como precursor de Ni e tioureia como precursor de S. Todos os picos foram indexados de acordo com o PDF 65-3419.

Todos os picos de difração foram indexados com a fase hexagonal de sulfeto de níquel (h-NiS) com razão molar 1:1 (Ni:S) de acordo com o PDF 65-3419 e nenhuma fase adicional foi identificada. Os picos apresentaram baixo alargamento e alta intensidade, indicando um alto grau de cristalinidade.

A FIGURA 5.2 mostra o difratoograma de raios X do sulfeto de níquel (o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) obtido nas mesmas condições da fase h-NiS (200 °C por uma hora) em síntese assistida por micro-ondas, utilizando Ni(acac)<sub>2</sub> como precursor de Ni e 1-dodecanotiol (DDT) como precursor de S.



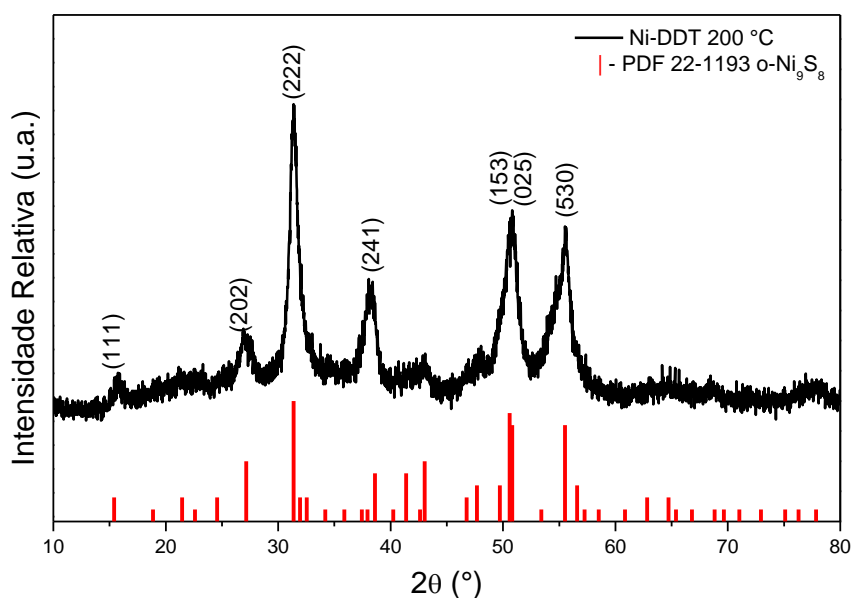


FIGURA 5.2 - Difratoograma de raios X para a fase  $o\text{-Ni}_9\text{S}_8$  obtida a 200 °C por uma hora, utilizando  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  como precursor de Ni e 1-dodecanotiol (DDT) como precursor de S. Todos os picos foram indexados de acordo com o PDF 22-1193.

O material apresentou os picos de difração alargados (indício de baixa cristalinidade), que foram indexados com a fase ortorrômbica de sulfeto de níquel deficiente de enxofre ( $o\text{-Ni}_9\text{S}_8$ ) de acordo com o PDF 22-1193, e nenhuma fase adicional foi identificada.

A obtenção de sulfetos de níquel puros nanoestruturados não é algo trivial, uma vez que a combinação de Ni e S pode gerar diferentes estruturas cristalinas (com razão equimolar entre Ni e S, deficiente de Ni ou deficiente de S), que pode gerar em certas ocasiões, o inconveniente de mistura de fases.<sup>22, 26</sup> Fazli *et al.*<sup>26</sup> obtiveram mistura das fases  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  e NiS (fase romboedral,  $r\text{-NiS}$ ) pelo método de coprecipitação, utilizando nitrato de níquel e sulfeto de sódio, seguido de tratamento a 190 °C por 24h. Dessa forma, a metodologia escolhida e os parâmetros de síntese têm um papel fundamental na obtenção da fase desejada.

Neste trabalho, é mostrado pela análise de DRX que apenas mudando o precursor de enxofre combinado ao método solvotermal assistido por micro-ondas é possível controlar a fase cristalina do sulfeto de níquel, obtendo uma fase hexagonal ( $h\text{-NiS}$ ) ou ortorrômbica ( $o\text{-Ni}_9\text{S}_8$ ) em apenas uma hora. Demais implicações desse método são discutidas a seguir.

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

A FIGURA 5.3 mostra as imagens de MEV em diferentes magnificações para o h-NiS obtido a 200 °C utilizando Ni(acac)<sub>2</sub> como precursor de Ni e tioureia como precursor de S.

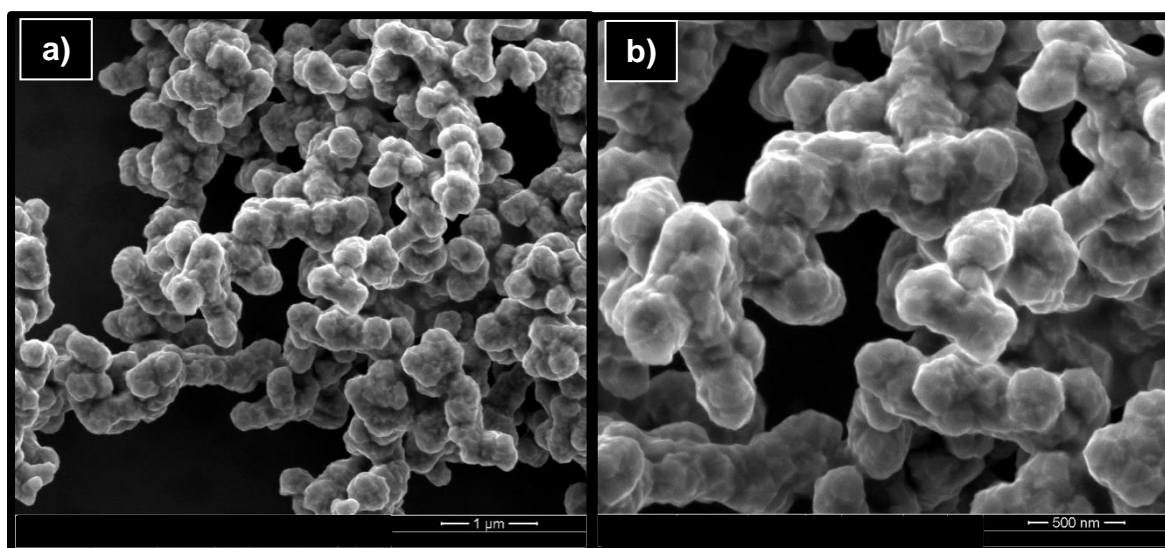


FIGURA 5.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura para a fase h-NiS obtida a 200 °C utilizando Ni(acac)<sub>2</sub> como precursor de Ni e tioureia como precursor de S: a) barra de 1 μm; b) barra de 500 nm.

A FIGURA 5.3a mostra a imagem de MEV para o h-NiS em uma magnificação mais baixa. Podemos observar que o h-NiS tende a formar aglomerados de nanopartículas quase esféricas com aspecto rugoso. Na FIGURA 5.3b temos uma região da imagem com uma maior magnificação, mostrando que esses aglomerados estão na ordem de 300-400 nanômetros. Contudo, não é possível ter uma definição clara do contorno de grão.

Para tentar determinar o tamanho das nanopartículas, foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). O h-NiS foi disperso em uma mistura de etanol com 3 μL de solução de Nafion 5% em álcoois alifáticos com auxílio de ultrassom por 15 minutos e depois foi gotejado em uma telinha de cobre com filme de carbono. A FIGURA 5.4 mostra o MET desse material, que apresenta dois conjuntos de aglomerados de aproximadamente 60 nanômetros de diâmetro.

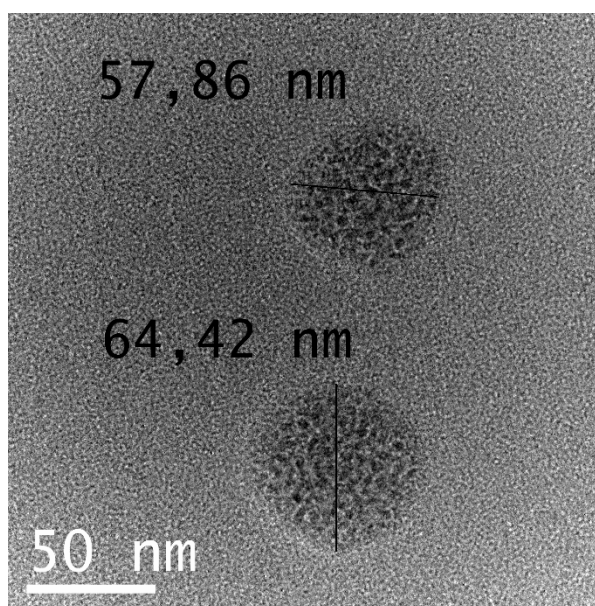


FIGURA 5.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão para a fase h-NiS obtida a 200 °C por uma hora, utilizando Ni(acac)<sub>2</sub> como precursor de Ni e tioureia como precursor de S

O preparo da amostra na presença de Nafion impede que as nanopartículas aglomerem em um grau muito elevado, uma vez que esse composto atua como um agente estabilizante. A imagem de TEM também revela que os aglomerados são compostos por nanopartículas ainda menores (< 10 nm). A FIGURA 5.5a mostra o TEM de alta resolução (MET-AR) dessas regiões de aglomerados, com as inserções 1 e 2 resultantes da aplicação dos métodos FFT nas regiões 1 e 2 indicadas (FIGURA A 1 e FIGURA A 2 respectivamente na seção ANEXOS), seguido do método IFFT nos pontos (*spots*) brilhantes gerados na FFT. A partir da imagem de TEM-AR podemos observar várias nanopartículas com planos cristalinos expostos, com algumas nanopartículas monodispersas de aproximadamente 6 nm. Também observamos várias regiões com sobreposição de nanopartículas, o que dificulta determinar a distância interplanar desses planos com precisão. De modo a medir essas distâncias interplanares com maior precisão foram aplicados os métodos FFT e IFFT já mencionados. A FIGURA 5.5b indica uma distância interplanar de 0,29 nm (inserção 1) referente ao plano (100) da fase h-NiS (PDF 65-3419) corroborando com a análise de DRX. A FIGURA 5.5c indica uma distância interplanar de 0,19 nm (inserção 2), que está relacionada ao plano (102) da fase h-NiS (PDF 65-3419), também corroborando com o DRX do material. A partir dessa análise pudemos

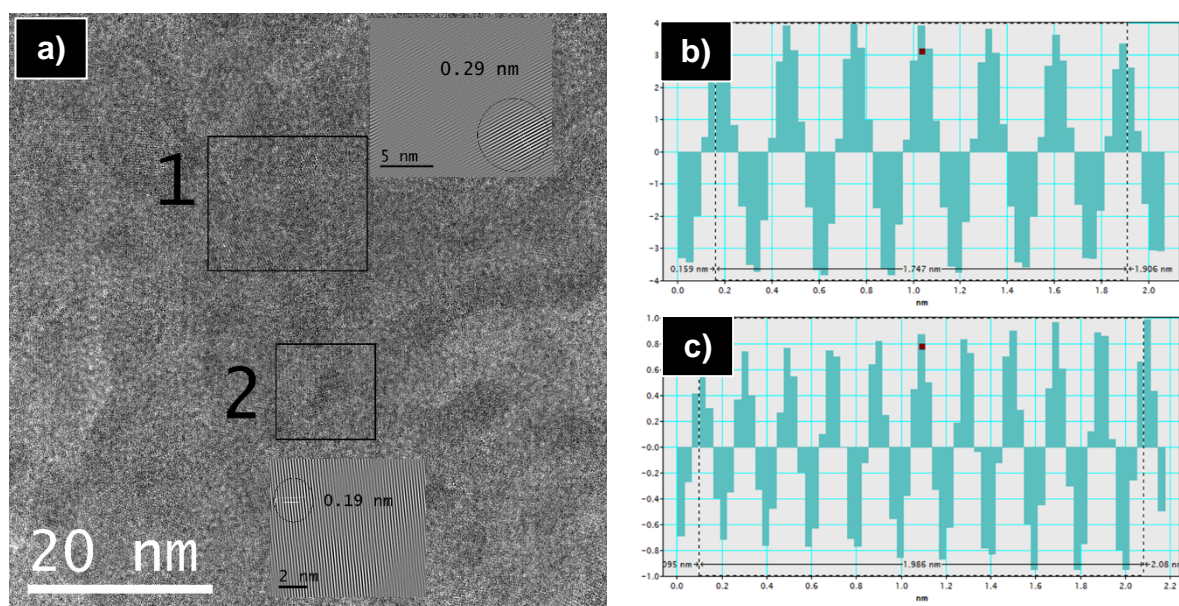


FIGURA 5.5 – a) Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução para a fase h-NiS obtida a 200 °C por uma hora utilizando Ni(acac)<sub>2</sub> como precursor de Ni e tioureia como precursor de S com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; b) perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,29 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,19 nm.

observar que as nanopartículas adquirem diferentes orientações cristalográficas, com algumas regiões de sobreposição de nanopartículas.

A FIGURA 5.6 mostra as imagens de MEV em diferentes magnificações para a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> obtida a 200 °C utilizando Ni(acac)<sub>2</sub> como precursor de Ni e 1-dodecanotiol (DDT) como precursor de S. A FIGURA 5.6a mostra a imagem de MEV para a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> em uma magnificação mais baixa, onde podemos observar a formação de vários aglomerados. A FIGURA 5.6b mostra o MEV de alta magnificação dessas regiões, não sendo possível definir o contorno de grão. Para tentar determinar o tamanho das partículas, foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para auxiliar na melhor dispersão, o material foi disperso em uma mistura de etanol com um pouco de solução de Nafion 5% em álcoois alifáticos com auxílio de ultrassom por 15 minutos e depois foi gotejado em uma telinha de cobre com filme de carbono, da mesma maneira que para a fase h-NiS.

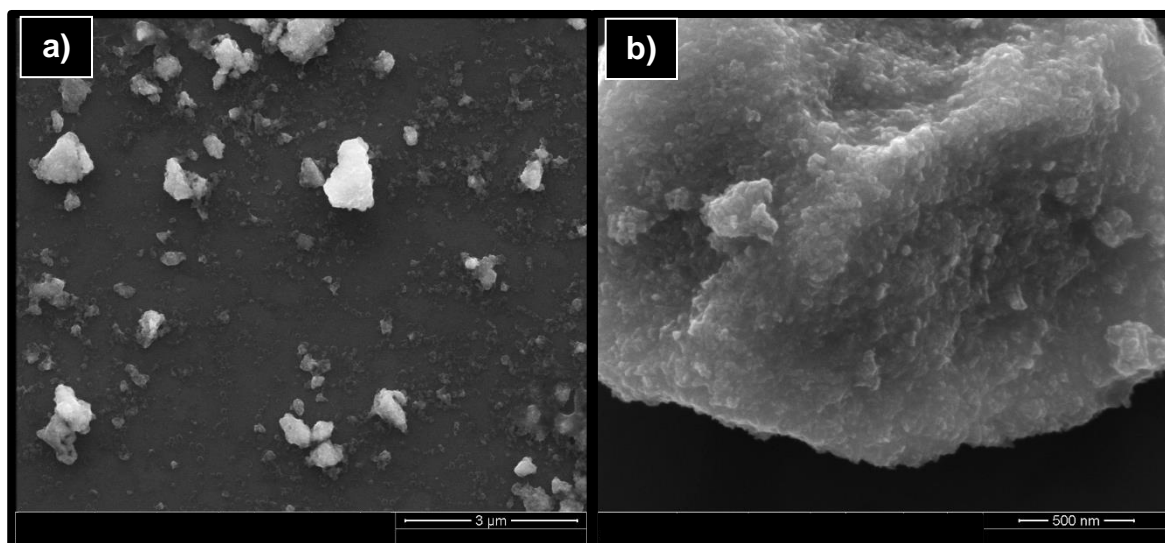


FIGURA 5.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura para a fase  $o\text{-Ni}_9\text{S}_8$  obtida a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por uma hora utilizando  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  como precursor de Ni e 1-dodecanol como precursor de S: a) barra de  $3\text{ }\mu\text{m}$ ; b) barra de  $500\text{ nm}$ .

A FIGURA 5.7a mostra o MET-AR para a fase  $o\text{-Ni}_9\text{S}_8$ , com as inserções 1 e 2 resultantes da aplicação dos métodos FFT (FIGURA A 3 e FIGURA A 4

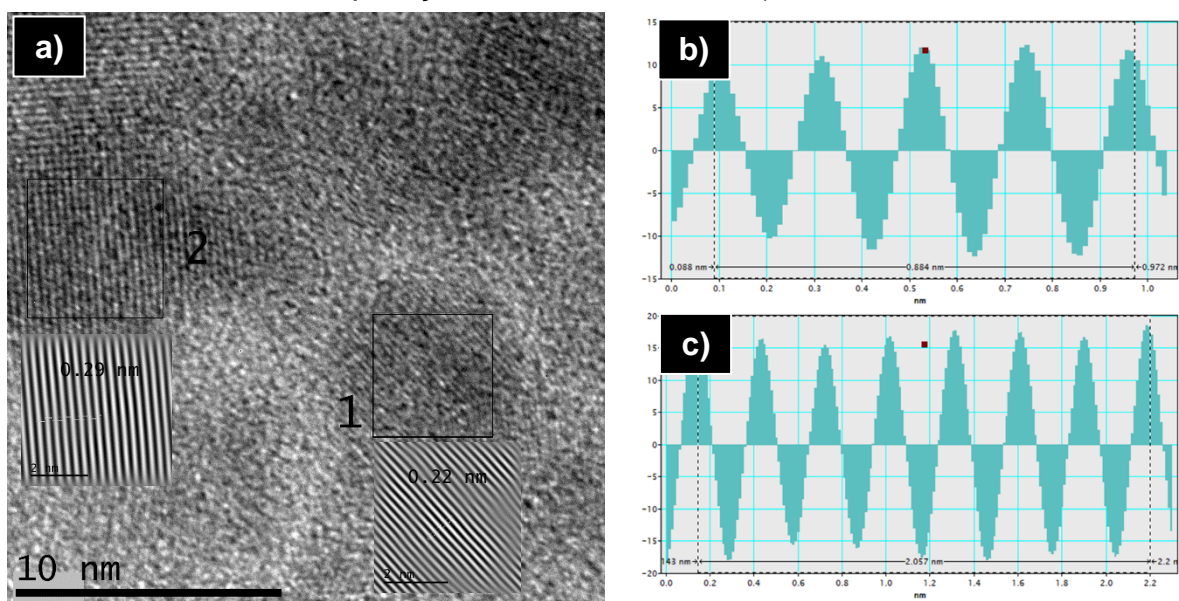


FIGURA 5.7 – a) MET de alta resolução para a fase  $o\text{-Ni}_9\text{S}_8$  obtida a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por uma hora utilizando  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  como precursor de Ni e 1-dodecanol como precursor de S com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; b) perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de  $0,22\text{ nm}$ ; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de  $0,29\text{ nm}$ .

respectivamente na seção ANEXOS) nas regiões 1 e 2 indicadas, seguido do método IFFT nos pontos (*spots*) brilhantes gerados na FFT.

Podemos observar a presença de nanopartículas menores que 10 nanômetros (região 1) e uma região com sobreposição (região 2). A FIGURA 5.7b mostra o perfil IFFT da inserção da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,22 nm relacionada ao plano (241) da fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (PDF 22-1193), de acordo com o DRX. A FIGURA 5.7c indica uma distância interplanar de 0,29 nm referente ao plano (222) da fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (PDF 22-1193) também de acordo com a análise de DRX.

### 5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A FIGURA 5.8 mostra o espectro de infravermelho para os materiais após o tratamento térmico em micro-ondas (h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), para o 1-dodecanotiol (DDT) e para o complexo formado após a adição de DDT a solução de níquel.

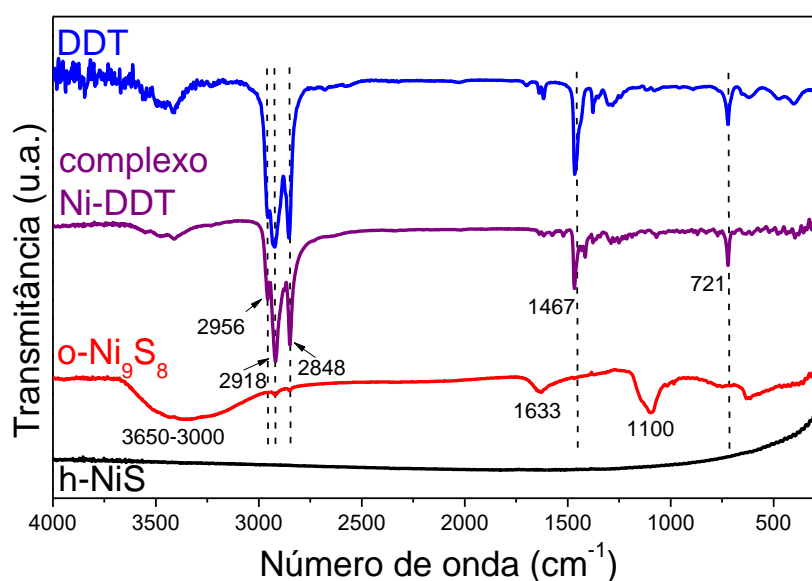


FIGURA 5.8 – Espectro de infravermelho das fases de sulfeto de níquel (h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), do 1-dodecanotiol (DDT) e do complexo formado após a adição do DDT a solução de Ni(acac)<sub>2</sub>.

A fase h-NiS não apresentou nenhum modo vibracional ativo no infravermelho. No entanto, a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> apresentou alguns modos ativos. Os modos vibracionais em 2918 e 2848 cm<sup>-1</sup> foram atribuídos respectivamente aos estiramentos assimétricos e simétricos C-H<sup>63</sup> do grupo metileno (CH<sub>2</sub>), que indica ligação C-H sp<sup>3</sup>, além do modo vibracional em 1100 cm<sup>-1</sup> atribuído a estiramento S=O devido a

formação de sulfato indicado também na análise de XPS (Item 5.1.5). Os modos vibracionais em 3650-3000 e 1633  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos a presença de água adsorvida.<sup>64; 65; 66</sup> Quando o DDT é adicionado à solução de  $\text{Ni}^{2+}$  (síntese do  $\text{o-Ni}_9\text{S}_8$ ), um complexo é formado (precipita), para o qual foi dado o nome Ni-DDT. Além dos modos vibracionais em 2918 and 2848  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos ao grupo metileno,<sup>63, 65, 67</sup> o Ni-DDT mostrou um modo vibracional em 2956  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento assimétrico C-H em grupos metil ( $\text{CH}_3$ ) também relacionados a ligação C-H  $\text{sp}^3$ .<sup>67</sup> O modo vibracional em 1467  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído a vibração assimétrica do C-H nos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ .<sup>65; 67</sup> O modo vibracional que aparece em 721  $\text{cm}^{-1}$  (relacionados a vibração do movimento de *rocking*) é apenas observado em moléculas com 4 ou mais grupos  $\text{CH}_2$  em uma cadeia aberta.<sup>65</sup> A presença desse modo vibracional sugere que o DDT está coordenado ao átomo de Ni formando um complexo.

#### 5.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A FIGURA 5.9 mostra as curvas de análise termogravimétrica (TGA) para os materiais após o tratamento térmico em micro-ondas ( $\text{h-NiS}$  e  $\text{o-Ni}_9\text{S}_8$ ), para o 1-dodecanotiol (DDT) e para o complexo formado após a adição de DDT a solução de níquel.

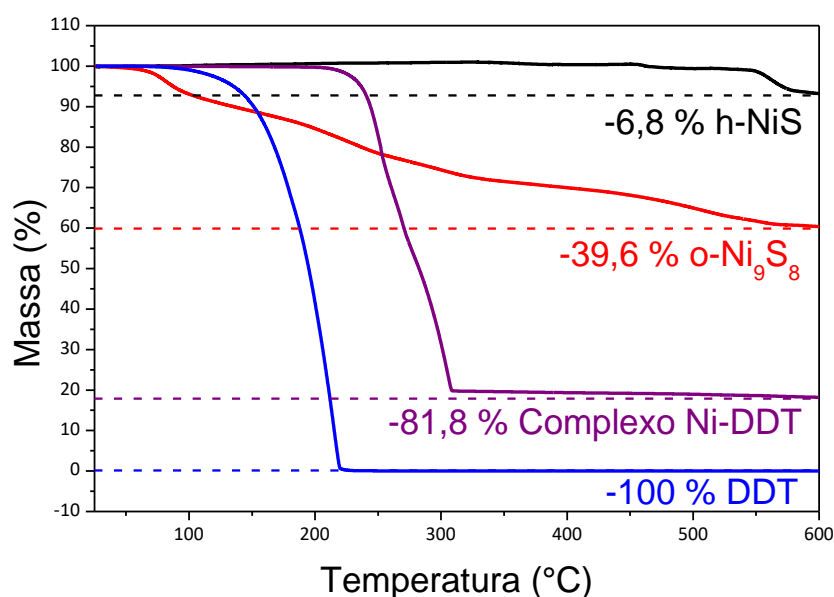


FIGURA 5.9 – Curva de análise termogravimétrica das fases de sulfeto de níquel ( $\text{h-NiS}$  e  $\text{o-Ni}_9\text{S}_8$ ), do 1-dodecanotiol (DDT) e do complexo formado após a adição do DDT a solução de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  com vazão de nitrogênio de 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e razão de aquecimento de 10  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A análise de TGA foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos sulfetos de níquel preparados (h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>). A curva para a fase h-NiS exibe apenas uma perda de massa considerável perto de 550 ° C, que pode estar associada à eliminação de enxofre e/ou uma possível transição de fase.<sup>68</sup> A perda total de massa para a fase h-NiS foi de 6,8%. A curva TGA para a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> mostra uma perda inicial de massa de água adsorvida (consistente com a análise de IV). Os processos de perda de massa logo após a eliminação de água podem estar relacionados à capa orgânica (DDT) ligada às nanopartículas (também confirmado pelo IV). Além disso, os demais processos de perda de massa após a eliminação da capa orgânica podem estar relacionados à transição de fase.<sup>68</sup> A perda total de massa para a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> foi de 39,6%. A curva para o complexo Ni-DDT mostra uma perda total de massa de 81,8 %, enquanto que o DDT apresenta eliminação total (100%) por volta de 230 °C. A eliminação do grupo ligante (DDT) no complexo Ni-DDT é posterior porque eles estão coordenados com o átomo de níquel (mais fortemente ligado).

### 5.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A FIGURA 5.10 mostra o espectro exploratório de XPS para a fase h-NiS. Esta análise dá uma visão geral de quais espécies químicas estão presentes na amostra. Podemos observar picos em 161,9, 284,9, 531,4 e 852,9 eV referentes a S 2p, C1, O 1s e Ni 2p respectivamente.<sup>69</sup> O carbono (C) tem origem na fita onde a amostra é depositada para fazer a análise, enquanto que o oxigênio (O) vem da oxidação da superfície do material.



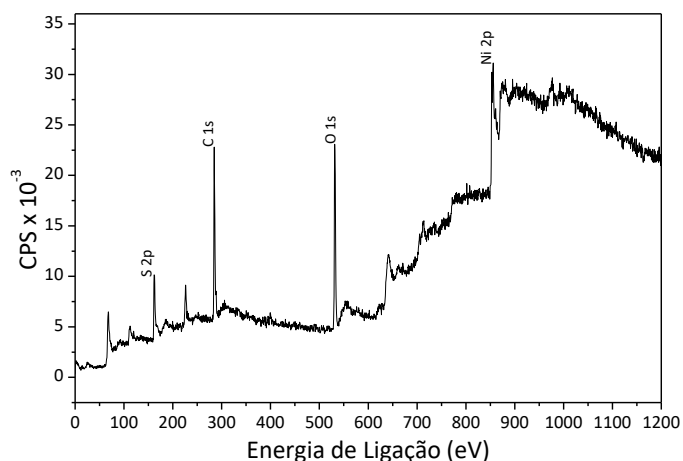


FIGURA 5.10 – Espectro exploratório de XPS para a fase h-NiS

A FIGURA 5.11a mostra o espectro de XPS de alta resolução de Ni 2p para a fase h-NiS. Os picos em 855,5 e 873,2 eV podem ser atribuídos ao  $\text{Ni}^{2+}$ , os picos em 852,9 e 870,1 eV ao  $\text{Ni}^{3+}$  e os picos em 860,5 e 879,0 eV estão relacionados aos satélites de Ni.<sup>69; 70</sup> A presença de  $\text{Ni}^{3+}$  pode ser atribuída a oxidação da superfície. A Figura 5.11b mostra o espectro de XPS de alta resolução de S 2p para a fase h-NiS. Os picos em 161,3 e 162,4 eV são referentes a  $\text{S}^{2-}$ , o pico em 163,5 eV foi atribuído a  $\text{S}_2^{2-}$  e o pico em 167,5 à ligação enxofre-oxigênio no  $\text{SO}_4^{2-}$ , devido à oxidação da superfície do material.<sup>69, 70</sup>

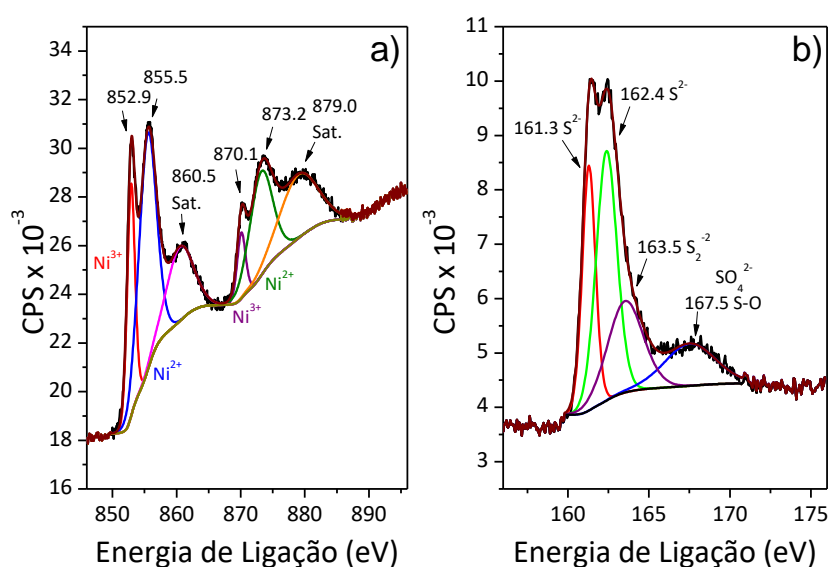


FIGURA 5.11 – Espectro de XPS de alta resolução para a fase h-NiS: a) Ni 2p ; b) S 2p

A FIGURA 5.12 mostra o espectro exploratório de XPS para a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Nessa análise geral, podemos observar os mesmos picos da fase h-NiS referentes a S 2p, C 1s, O 1s e Ni 2p respectivamente.

A FIGURA 5.13a mostra o espectro de XPS de alta resolução de Ni 2p para a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Os picos em 855,8 e 873,5 eV são atribuídos ao Ni<sup>2+</sup>, os picos em 853,4 e 870,7 eV são referentes ao Ni<sup>3+</sup> e os picos em 861,2 e 879,4 eV estão relacionados aos satélites de Ni.<sup>69; 70</sup> A FIGURA 5.13b mostra o espectro de XPS de alta resolução de S 2p para a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Os picos em 161,6 e 162,9 eV são referentes a S<sup>2-</sup> e o pico em 167,4 eV foi atribuído a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.<sup>69, 70</sup>

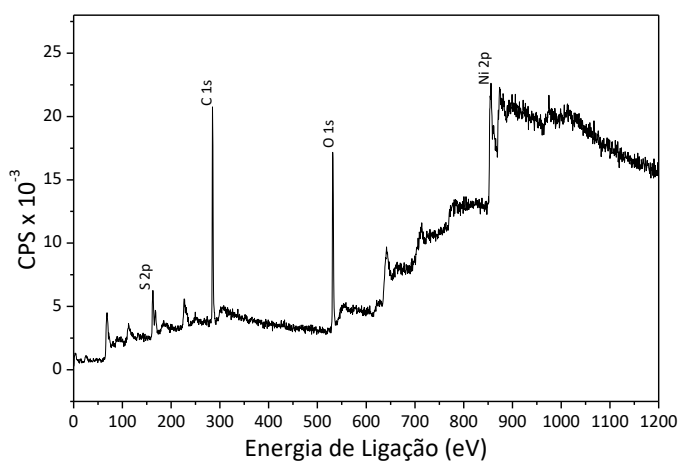


FIGURA 5.12 - Espectro exploratório de XPS para a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>

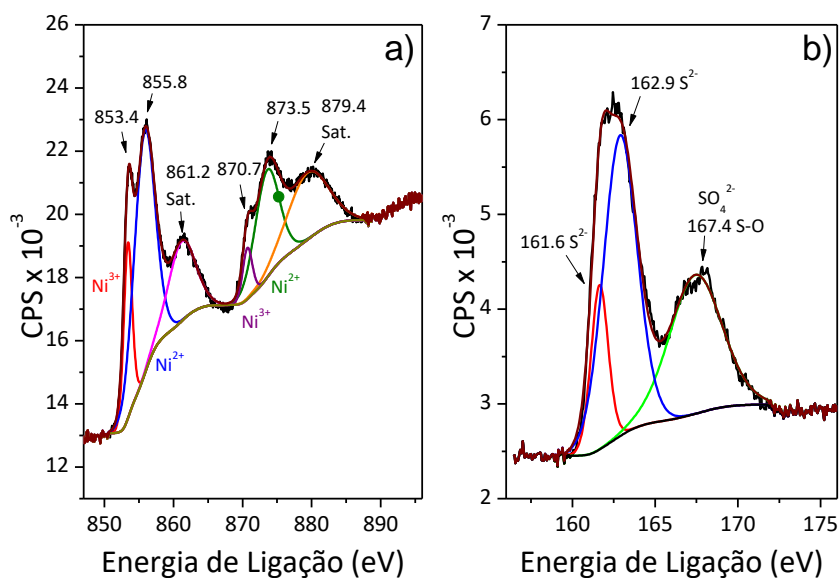


FIGURA 5.13 - Espectro de XPS de alta resolução para a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>: a) Ni 2p ; b) S 2p

## 5.2 Atividade eletroquímica dos Sulfetos de Níquel em RDH

A atividade dos materiais (h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) como electrocatalisador na Reação de Desprendimento de Hidrogênio (RDH) foi avaliada por medidas de Voltametria de Varredura Linear (VVL) no sentido catódico, cronoamperometria (CA), inclinação de Tafel, e Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIE) em solução de NaOH 1 M (eletrólito), saturada com N<sub>2</sub> (g), antes das VVL e durante as medidas de CA.

A FIGURA 5.14 mostra as curvas de Voltametria de Varredura Linear (VVL) com correção de queda ôhmica para as fases h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> depositados em carbono vítreo antes e depois da medida de cronoamperometria (ACA e DCA) por 10 horas.

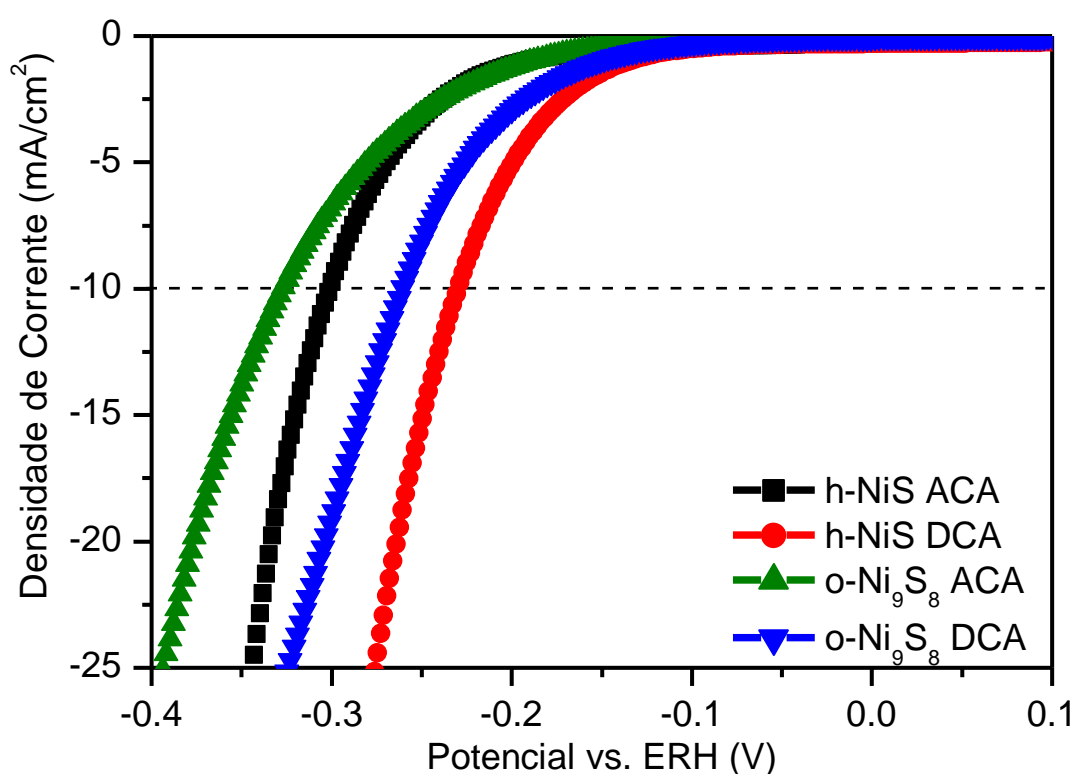


FIGURA 5.14 - Voltametria de Varredura para as fases h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> antes e após as medidas de cronoamperometria durante 10 h em solução de NaOH 1 M.

O sobrepotencial da RDH foi determinado a uma densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>, indicado pela linha tracejada no gráfico. Para a fase h-NiS, foi

observado inicialmente (antes da medida de cronoamperometria - ACA) um sobrepotencial ( $\eta$ ) de -301 mV, enquanto que para a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> foi de  $\eta$ = -328 mV. Após a cronoamperometria (DCA), as duas fases (h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) apresentaram uma diminuição no valor de sobrepotencial ( $\eta$ ) necessário para gerar a densidade de corrente ( $j$ ) de 10 mA cm<sup>-2</sup>. A fase h-NiS apresentou  $\eta$ = -230 mV (ganho de 71 mV) e a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>  $\eta$ = -260 mV (ganho de 68 mV). Nos dois cenários, antes e depois do teste de estabilidade, a fase h-NiS apresentou melhor desempenho.

A FIGURA 5.15 mostra a medida de cronoamperometria por 10 horas para as fases h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, aplicando um sobrepotencial de -300 mV e -320 mV respectivamente. Os valores de sobrepotencial foram aplicados visando gerar a densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>, o que explica a necessidade de um pouco mais de sobrepotencial (20 mV) para a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, já que este material apresentou um desempenho catalítico um pouco inferior quando comparado com a fase h-NiS. Nas primeiras horas, observamos um aumento de corrente para as duas fases e depois uma estabilização da corrente próximo do valor de  $j$ = 10 mA cm<sup>-2</sup>. Baseado nas caracterizações (IV e XPS), onde observamos presença de capa orgânica (o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) e/ou espécies oxidadas na superfície dos materiais (h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), esse efeito de melhora na atividade pode estar relacionado com a eliminação de possíveis impurezas enquanto as bolhas de hidrogênio (H<sub>2</sub>) são desprendidas do eletrodo ou por redução de espécies oxidadas na superfície dos eletrodos, uma vez que nessas condições (o valor do potencial) possibilita reações de redução.

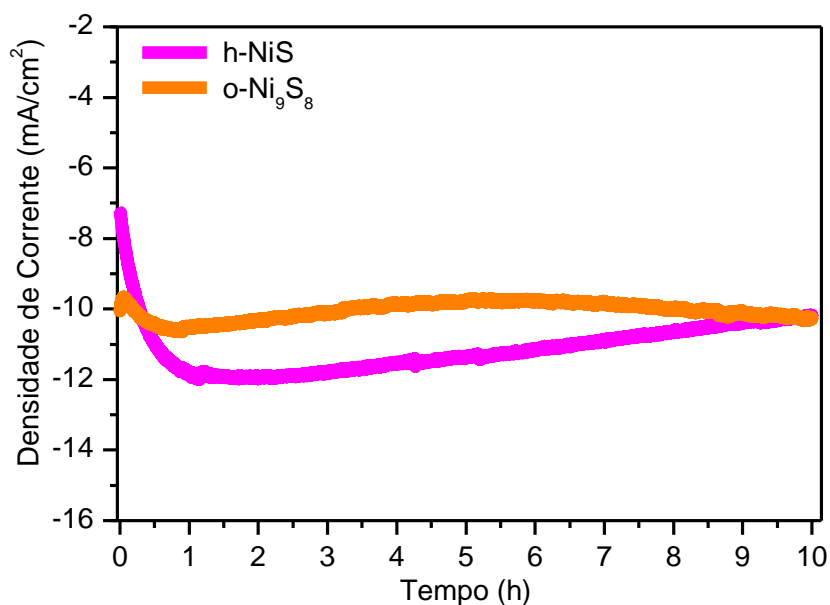


FIGURA 5.15 - Medidas de cronoamperometria por 10 horas para as fases h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> aplicando sobrepotenciais de -0,3 V e -0,32 V respectivamente

A FIGURA 5.16 mostra os diagramas de Tafel construídos as fases h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, antes e após a medida de cronoamperometria, a partir das medidas de VVL da FIGURA 5.14.

Os coeficientes de Tafel (valor de  $b$  da equação de Tafel) antes da cronoamperometria para as fases h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> foram de 106,2 mV/dec e 101,7 mV/dec respectivamente, enquanto que após a cronoamperometria os valores passaram a ser de 98,2 mV/dec e 102,6 mV/dec na mesma ordem. A partir desses valores, podemos sugerir o mecanismo Volmer-Heyrovsky para ambas as fases, visto que as inclinações estão na faixa entre 40 mV/dec e 120 mV/dec, com a etapa de Heyrovsky (em meio alcalino -  $MH_{ads} + H_2O + e^- \rightarrow M + OH^- + H_2$ ) sendo a determinante de velocidade.<sup>1, 5, 9, 14</sup>

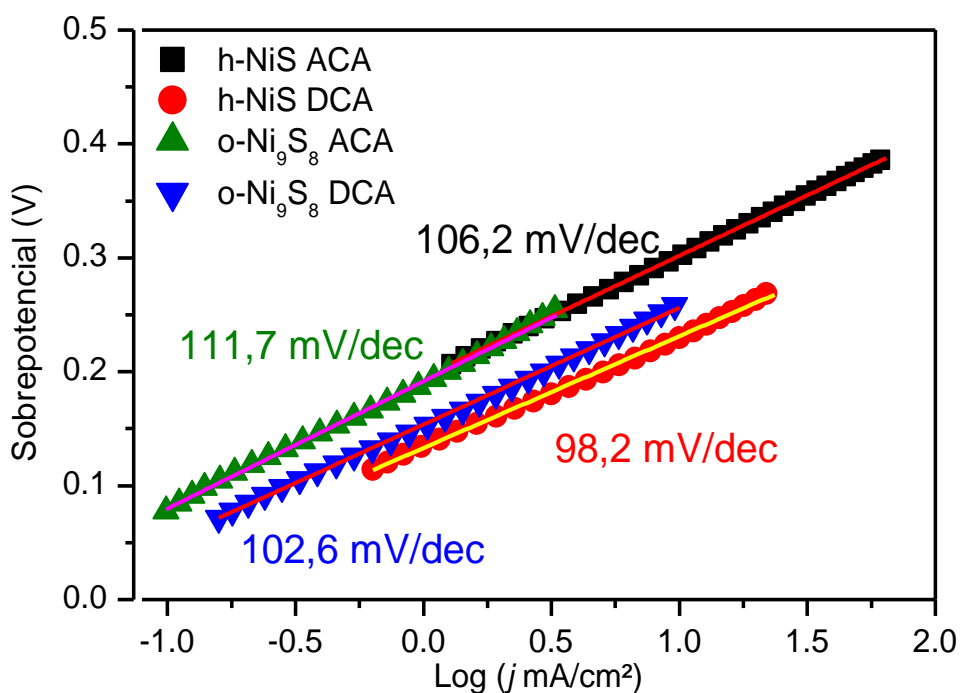


FIGURA 5.16 - Inclinação de Tafel a partir das medidas de Voltametria de Varredura Linear após correção de queda ôhmica para as fases h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> antes e após as medidas de cronoamperometria durante 10 h

Outro parâmetro que podemos extrair da equação de Tafel é o valor de densidade de corrente de troca ( $j_0$ ), que está relacionado com a atividade intrínseca do eletrocatalisador (maiores valores são desejáveis). O valor de  $j_0$  é obtido extrapolando até o valor de  $\eta = 0$  V. Os parâmetros extraídos da equação de Tafel são apresentados na TABELA 5.1. Apesar de uma pequena diminuição nos valores de Tafel, o mecanismo para os dois materiais não foi modificado, no entanto, os valores de  $j_0$  têm aumento significativo, que pode estar relacionado a um aumento no número de sítios ativos (livres) na superfície do material.

TABELA 5.1 – Parâmetros de Tafel para a RDH calculados a partir da equação de Tafel para as fases h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> antes e depois da medida de cronoamperometria em NaOH 1M, mostrando um aumento no valor de  $j_0$  e uma diminuição nos valores da inclinação de Tafel.

Eletrocatalisador	Densidade de corrente de troca ( $j_0$ ) ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Coefficiente de Tafel (mV/dec)
h-NiS ACA	14,4	106,2
h-NiS DCA	44,1	98,2
o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> ACA	19,3	111,7
o-Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> DCA	31,7	102,6

As duas fases apresentaram uma diminuição no valor da inclinação de Tafel e um aumento do valor de  $j_0$ , indicando um ganho de atividade intrínseca para ambas. As fases h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> apresentaram um ganho de 208 % e 64% respectivamente no valor de  $j_0$ .

A FIGURA 5.17 apresenta os diagramas de Nyquist para as fases h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> aplicando sobrepotenciais de -150 mV em NaOH 1M.

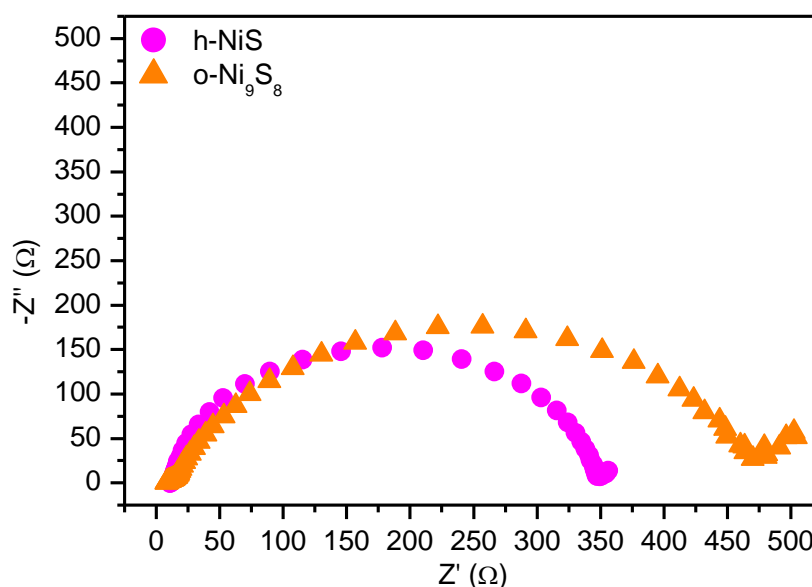


FIGURA 5.17 - Diagrama de Nyquist para as fases h-NiS e o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> aplicando sobrepotencial de -0,25 V

A partir das medidas de EIE, é possível estimar que fase h-NiS apresenta uma menor resistência à transferência de carga quando comparamos os semicírculos

achatados para cada eletrodo (quanto menor o valor de resistência no eixo real, menor a resistência). A técnica de EIE também corrobora com as outras caracterizações eletroquímicas, com a fase h-NiS tendo um desempenho um pouco superior que a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.

### 5.3 Síntese dos Sulfetos de Molibdênio

Esta seção é dedicada a obtenção de diferentes fases de sulfeto de molibdênio por meio do método solvotermal assistido por micro-ondas, utilizando diferentes precursores de enxofre (tioureia, 1-dodecanotiol e tetratiomolibdato de amônio).

#### 5.3.1 Difração de Raios X

A FIGURA 5.18 apresenta o difratograma de raios X para os sulfetos de molibdênio obtidos a partir de diferentes precursores de enxofre (tioureia, 1-dodecanotiol (DDT) e tetratiomolibdato de amônio-TTMA) obtido pelo método solvotermal assistido por micro-ondas (260 °C por duas horas). Para os dois primeiros precursores de enxofre (tioureia e DDT) o precursor de molibdênio utilizado foi o MoCl<sub>5</sub>. No caso do TTMA, a sua estrutura já possui Mo e S, ou seja, o ânion tiomolibdato possui o Mo ligado a quatro átomos de S.



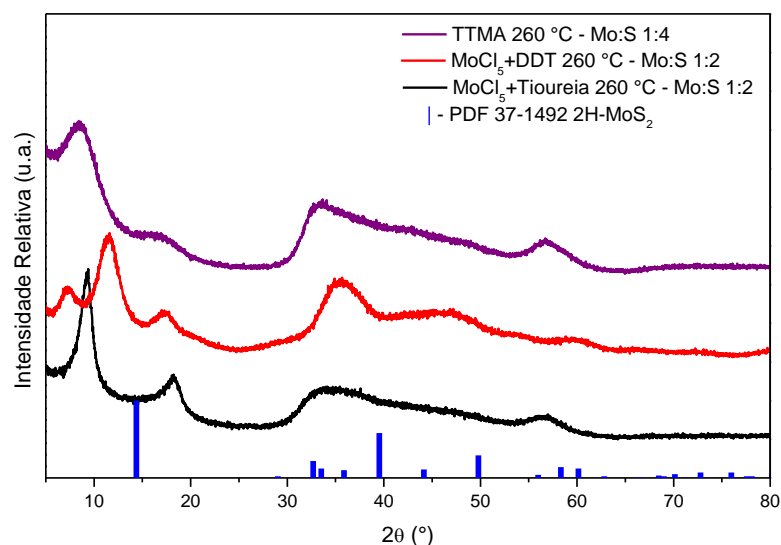


FIGURA 5.18 - Difratoograma de raios X para os sulfetos de molibdênio obtidos de MoCl<sub>5</sub> + tioureaia, MoCl<sub>5</sub> + 1-dodecanotiol (DDT) e tetratiomolibdato de amônio (TTMA).

O difratograma de DRX raios X para os três materiais mostra a formação de picos alargados, diferindo bastante do MoS<sub>2</sub> massivo e da ficha de referência da fase 2H-MoS<sub>2</sub> (PDF 37-1492). O pico (002) da fase hexagonal do MoS<sub>2</sub> deveria se apresentar em ângulo 2θ próximo de 14,4 °. Contudo, dois picos surgem em ângulos mais baixos e mais altos tomando como referência a posição esperada para o plano (002). O deslocamento do pico para ângulos mais baixos ou mais altos observado para todas as amostras, está relacionado a um aumento ou diminuição da distância entre as folhas ou lamelas (expansão ou compactação) do MoS<sub>2</sub> devido à intercalação de espécies do meio reacional.<sup>12</sup> O material obtido quando o DDT foi utilizado como precursor de S apresentou ainda um terceiro pico, mais próximo do que seria o valor de referência, mas ainda deslocado também em função de intercalação durante a síntese.

A FIGURA 5.19 apresenta o difratograma de raios X para os sulfetos de molibdênio obtidos a partir de diferentes precursores de enxofre (tioureaia, 1-dodecanotiol (DDT) e tetratiomolibdato de amônio-TTMA) após a análise termogravimétrica dos materiais até 600 °C em fluxo de nitrogênio (FIGURA 5.20).

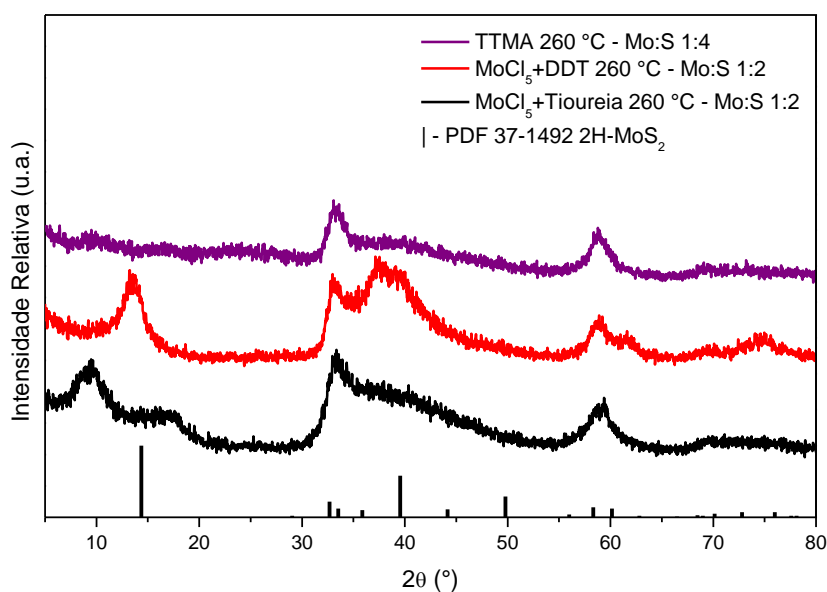


FIGURA 5.19 - Difratoograma de raios X para os sulfetos de molibdênio obtidos de diferentes precursores após análise termogravimétrica

Após o tratamento térmico, o material que apresentou a maior mudança foi o MoS<sub>2</sub> obtido a partir do precursor DDT. Este foi o único material que apresentou o pico (002) na posição de referência segundo o PDF 37-1492, indicando que ocorreu o reempilhamento das folhas do MoS<sub>2</sub>. Os demais materiais obtidos a partir de tioureia e TTMA apresentaram uma diminuição significativa na intensidade dos picos surgidos pela intercalação, o que reforça a ideia de que realmente ocorreu intercalação durante a síntese. É interessante observar que mesmo após o tratamento térmico, os materiais ainda apresentam um baixo grau de empilhamento, com a amostra obtida a partir de TTMA apresentando praticamente nenhuma intensidade desses picos.

### 5.3.2 Análise Termogravimétrica

A FIGURA 5.20 mostra as curvas de análise termogravimétrica (TG) para os sulfetos de molibdênio obtidos a partir de diferentes precursores de enxofre (tioureia, 1-dodecanotiol (DDT) e tetratiomolibdato de amônio-TTMA) em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 20 mL.min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10 °C/min.

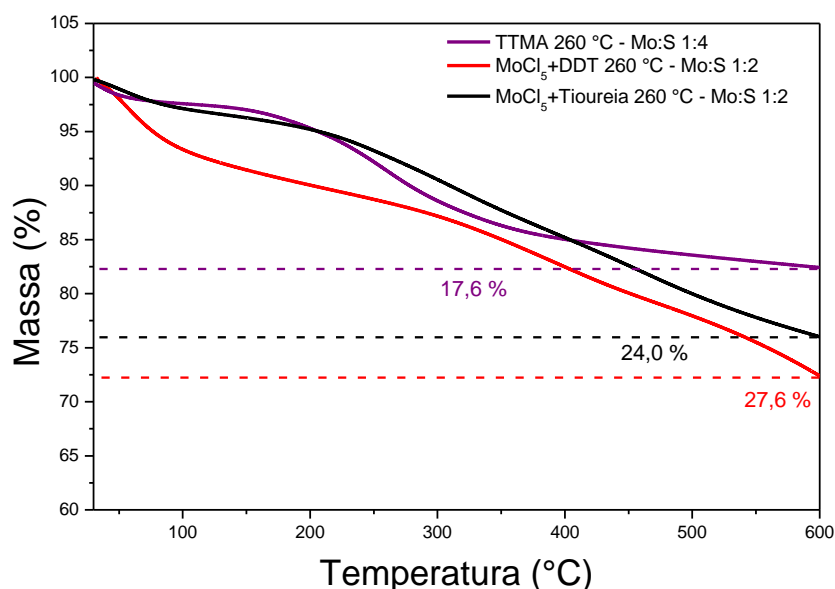


FIGURA 5.20 - Curva de análise termogravimétrica dos sulfetos de molibdênio obtidos a partir de diferentes precursores com vazão de nitrogênio de 20 mL.min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10 °C/min.

A amostra que apresentou a maior perda de massa ao final da análise foi o MoS<sub>2</sub> obtido a partir do DDT, com uma perda total de 27,6 %. Logo em seguida, a amostra obtida a partir de tioureia apresentou perda de 24,0 % e por último, o MoS<sub>2</sub> obtido a partir de TTMA com perda de 17,6 %. Esse resultado é coerente, uma vez que na estrutura do TTMA, o cátion (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) pode ser eliminado na forma de amônia, deixando pouco resíduo.

### 5.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão para os sulfetos de molibdênio obtidos a partir dos três precursores (tioureia, 1-dodecanotiol e tetratiomolibdato de amônio-TTMA), de modo a verificar o impacto do precursor e das condições de síntese na morfologia dos materiais resultantes.

### 5.3.3.1 $\text{MoCl}_5 + \text{Tioureia}$

A FIGURA 5.21a mostra a imagem de MET de alta resolução (MET-AR) para o  $\text{MoS}_2$  obtido a partir de  $\text{MoCl}_5$  + tioureia, indicando as inserções 1 e 2 (imagens) resultantes da aplicação dos métodos FFT nas regiões 1 e 2 indicadas (FIGURA A 5 e FIGURA A 6 respectivamente na seção ANEXOS), seguido do método IFFT nos pontos (*spots*) brilhantes gerados na FFT. A FIGURA 5.21b e FIGURA 5.21c mostram o perfil IFFT gerados das inserções das regiões 1 e 2 respectivamente.

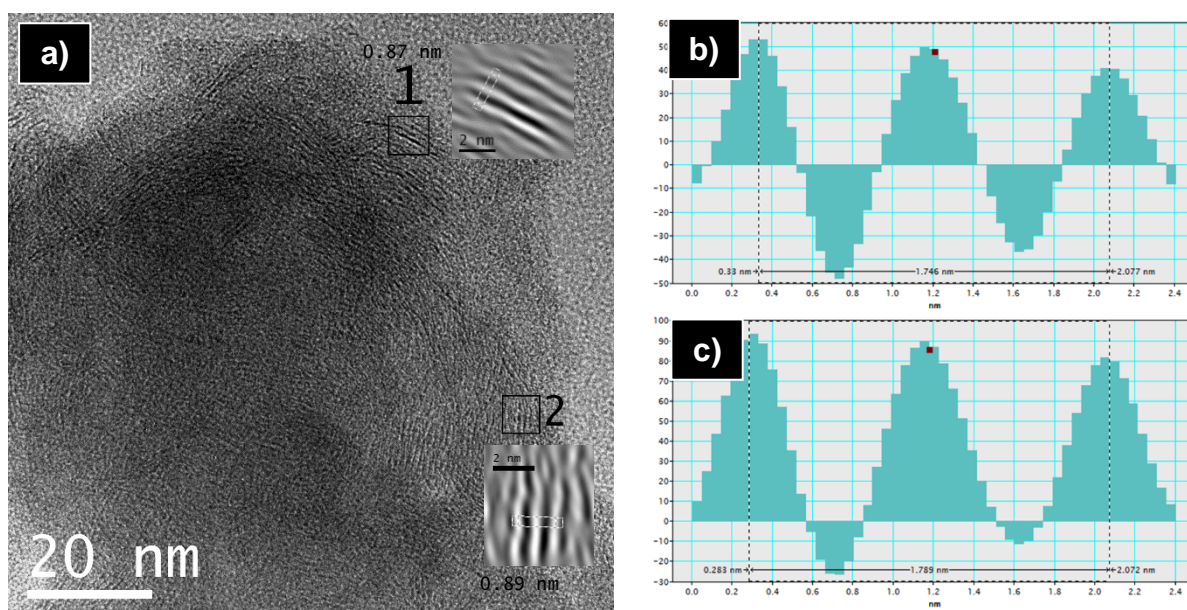


FIGURA 5.21 - a) MET de alta resolução para o sulfeto de molibdênio obtido a partir dos precursores  $\text{MoCl}_5$  e tioureia com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; b) perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,87 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,89 nm.

Na FIGURA 5.21a podemos observar a presença de bordas do  $\text{MoS}_2$  nas regiões 1 e 2 representando poucas camadas de folhas. De modo a medir com mais precisão a distância entre os espaçamentos das folhas ou lamelas, foi aplicado o método FFT nessa região e posteriormente o IFFT nos pontos (*spots*) brilhantes gerados na FFT, dando origem as inserções próximas das regiões 1 e 2. O perfil IFFT da região 1 é mostrado na FIGURA 5.21b, onde a distância medida foi de 0,87 nm, valor maior que o esperado para a fase 2H- $\text{MoS}_2$  (PDF 65-3419), de aproximadamente 0,62 nm. Esse resultado é coerente quando analisamos o DRX dessa amostra, que apresentou um deslocamento do plano (002) para menores ângulos ( $2\theta < 14,4^\circ$ ), ou

seja, uma maior distância interplanar. A FIGURA 5.21c mostra o perfil IFFT da região 2, que apresenta o valor de distância interplanar de 0,89 nm, corroborando também com o resultado obtido pela análise de DRX.

### 5.3.3.2 $\text{MoCl}_5$ +1-dodecanotiol (DDT)

A FIGURA 5.22a mostra a imagem de MET para o  $\text{MoS}_2$  obtido a partir de  $\text{MoCl}_5$  + DDT em baixa magnificação, mostrando a formação de partículas com diâmetros de aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$ . A FIGURA 5.22b mostra o MET-AR nas bordas das partículas vistas na FIGURA 5.22a.

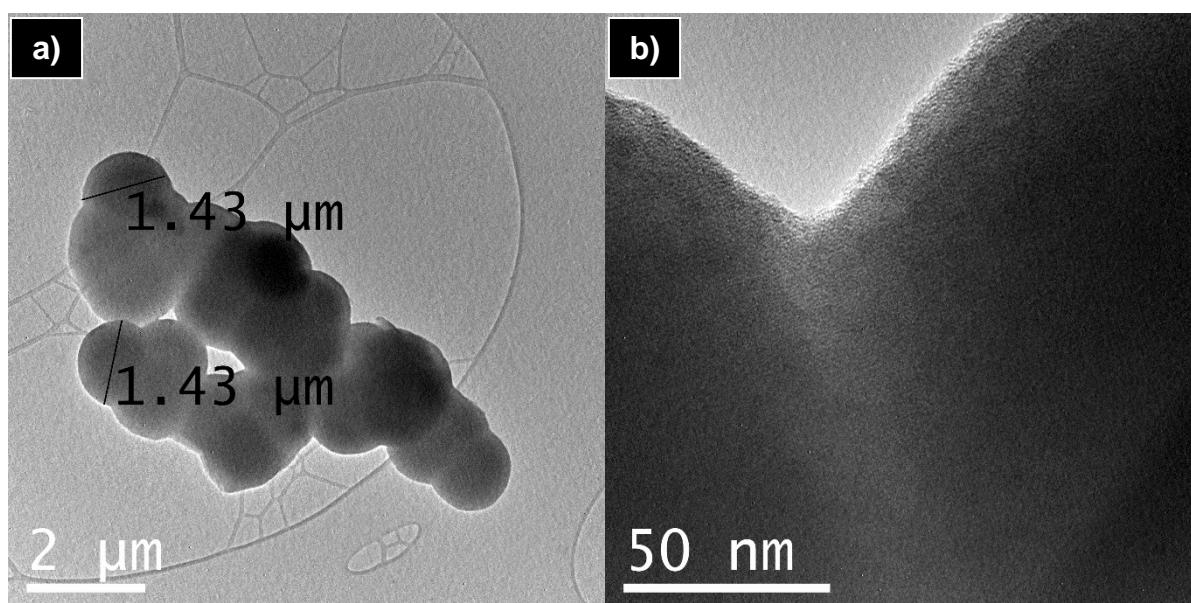


FIGURA 5.22 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para o sulfeto de molibdênio obtido a partir dos precursores  $\text{MoCl}_5$  e DDT: a) barra de 2  $\mu\text{m}$ ; b) barra de 50 nm

Para o  $\text{MoS}_2$  obtido a partir de  $\text{MoCl}_5$  + DDT não foi possível obter padrões cristalinos no MET-AR. Como as partículas apresentaram tamanho maiores que 1  $\mu\text{m}$ , é possível que a espessura tenha sido limitante para visualizar padrões em maiores magnificações (alta resolução), mesmo nas bordas dessas regiões não foi possível observar nenhum padrão cristalino.

### 5.3.3.3 $[\text{NH}_4]_2\text{MoS}_4$ (TTMA)

A FIGURA 5.23a mostra a imagem de MET de alta resolução (MET-AR) para o  $\text{MoS}_2$  obtido a partir de TTMA, indicando as inserções 1 e 2 (imagens) resultantes da aplicação dos métodos FFT nas regiões 1 e 2 indicadas (FIGURA A 7 e FIGURA A 8 respectivamente na seção ANEXOS), seguido do método IFFT nos pontos (*spots*) brilhantes gerados na FFT. A FIGURA 5.23b e FIGURA 5.23c mostram o perfil IFFT gerados das inserções das regiões 1 e 2 respectivamente.

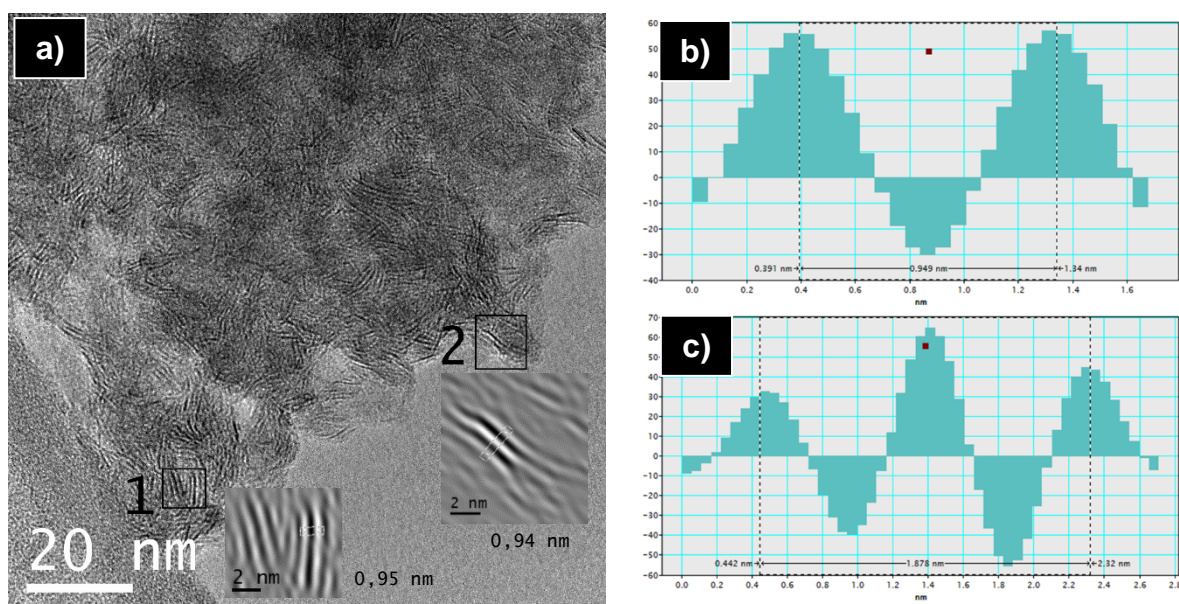


FIGURA 5.23 – a) MET de alta resolução para o sulfeto de molibdênio obtido a partir do precursor TTMA com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; b) perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,95 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,94 nm.

Na FIGURA 5.23a podemos observar a presença de bordas do  $\text{MoS}_2$  nas regiões 1 e 2 representando poucas camadas de folhas, assim como observamos para o  $\text{MoS}_2$  obtido a partir de  $\text{MoCl}_5$  + tioureia. No entanto, o  $\text{MoS}_2$  obtido do TTMA apresenta bordas expostas por toda a imagem. Foi aplicado o método FFT nessas regiões e posteriormente o IFFT nos pontos (*spots*) brilhantes gerados na FFT, dando origem as inserções próximas das regiões 1 e 2. O perfil IFFT da região 1 é mostrado na FIGURA 5.23b, onde a distância medida foi de 0,95 nm, valor um pouco maior que o observado quando tioureia é utilizada como precursor de S. Esse valor é coerente com a análise de DRX, uma vez que este material apresenta deslocamento do pico

(002) para menores ângulos que o de  $\text{MoS}_2$  de referência (PDF 37-1492). A FIGURA 5.23c mostra o perfil IFFT da região 2, que apresenta o valor de distância interplanar de 0,94 nm.

#### 5.4 Atividade eletroquímica dos Sulfetos de Molibdênio em RDH

A avaliação inicial da atividade eletroquímica dos diferentes sulfetos de molibdênio obtidos a partir de diferentes precursores na RDH foi feita por medidas de Voltametria de Varredura Linear (VVL) no sentido catódico e inclinação de Tafel em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (eletrólito).

A FIGURA 5.24 mostra as curvas de Voltametria de Varredura Linear (VVL) sem correção de queda ôhmica para o  $\text{MoS}_2$  esfoliado e para os sulfetos de molibdênio obtidos a partir de diferentes precursores de enxofre (tioureia, 1-dodecanotiol (DDT) e tetratiomolibdato de amônio-TTMA).

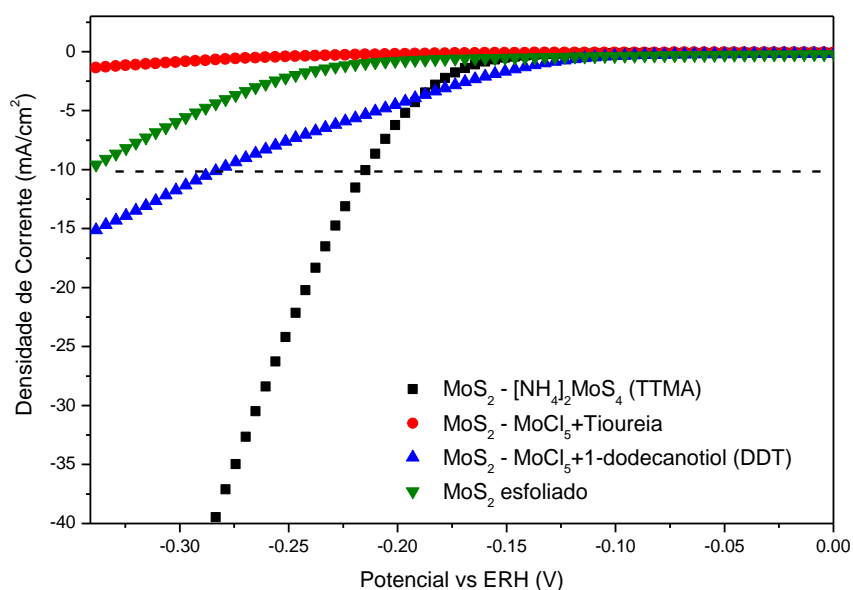


FIGURA 5.24 - Voltametria de Varredura Linear para o  $\text{MoS}_2$  esfoliado e para os sulfetos de molibdênio obtidos a partir de diferentes precursores de enxofre (tioureia, 1-dodecanotiol (DDT) e tetratiomolibdato de amônio-TTMA) obtido pelo método solvotermal assistido por micro-ondas, indicando o sobrepotencial necessário para gerar densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

O sobrepotencial da RDH foi determinado a uma densidade de corrente ( $j$ ) de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , indicado pela linha tracejada no gráfico. A única fase de  $\text{MoS}_2$  que não conseguiu entregar  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$  foi a gerada a partir de  $\text{MoCl}_5$ +tioureia. O  $\text{MoS}_2$

esfoliado apresentou um sobrepotencial ( $\eta$ ) de -340 mV, o  $\text{MoS}_2$  obtido a partir de  $\text{MoCl}_5$ +DDT apresentou  $\eta = -282$  mV e o  $\text{MoS}_2$  sintetizado a partir de TTMA apresentou o melhor resultado, com  $\eta = -215$  mV.

A FIGURA 5.25 mostra os diagramas de Tafel construídos para o  $\text{MoS}_2$  esfoliado e para os sulfetos de molibdênio obtidos a partir de 1-dodecanotiol (DDT) e tetratiomolibdato de amônio-TTMA a partir das medidas de VVL da FIGURA 5.24. O coeficiente de Tafel para o  $\text{MoS}_2$  obtido a partir de  $\text{MoCl}_5$ +tioureia não foi calculado porque não mostrou atividade pra RDH.

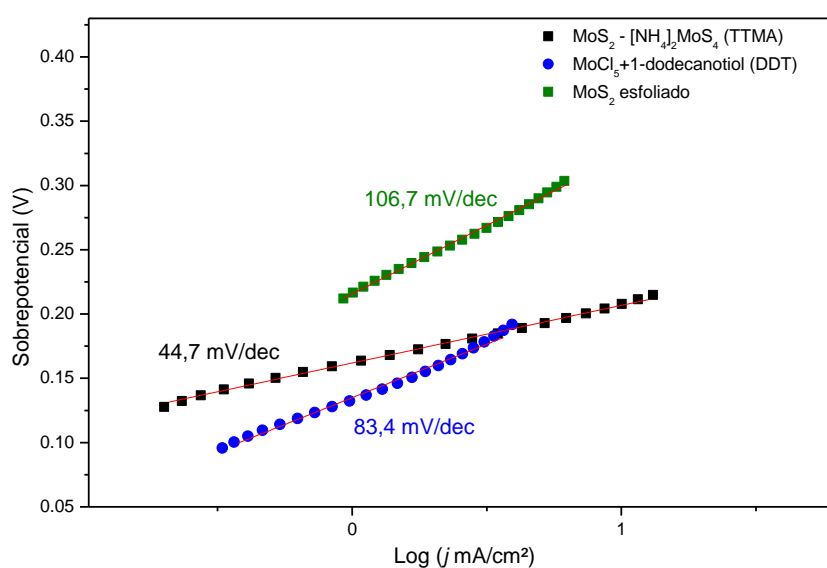


FIGURA 5.25 - Inclinação de Tafel a partir das medidas de Voltametria de Varredura Linear para os sulfetos de molibdênio obtidos

Os coeficientes de Tafel (valor de  $b$  da equação de Tafel) para o  $\text{MoS}_2$  esfoliado,  $\text{MoS}_2(\text{MoCl}_5+\text{DDT})$  e para o  $\text{MoS}_2(\text{TTMA})$  foram de 106,7 mV/dec, 83,4 mV/dec e 44,7 mV/dec respectivamente, valores similares para outros sulfetos de molibdênio reportados na literatura<sup>4, 12, 71-72</sup>. A partir desses valores, podemos sugerir o mecanismo Volmer-Heyrovsky para ambas as fases, visto que as inclinações estão na faixa entre 40 mV/dec e 120 mV/dec<sup>1</sup>.

Baseado nos resultados das medidas eletroquímicas, o material que apresentou o melhor resultado para a geração de hidrogênio em meio ácido foi o  $\text{MoS}_2$ -TTMA que entregou a densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  com o menor sobrepotencial dentre os materiais testados. Esses resultados podem ser relacionados com a morfologia dos diferentes materiais, obtidos a partir dos diferentes



precursores. O  $\text{MoS}_2$ (TTMA) foi aquele que apresentou a maior quantidade de bordas expostas (que estão relacionadas à atividade catalítica), identificadas na FIGURA 5.23a.

## 5.5 Síntese dos compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub>

Esta seção é dedicada à discussão referente à obtenção de compósitos, combinando a fase de sulfeto de níquel (h-NiS) e as de sulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ -esf e  $\text{MoS}_2$ -TTMA). Inicialmente os compósitos foram obtidos com a fase hexagonal de sulfeto de níquel (h-NiS) e o dissulfeto de molibdênio esfoliado ( $\text{MoS}_2$ -esf), e posteriormente com o  $\text{MoS}_2$ -TTMA.

### 5.5.1 Difração de Raios X

Na FIGURA 5.26 são apresentados os difratogramas de raios X do sulfeto de níquel (h-NiS), dissulfeto de molibdênio esfoliado ( $\text{MoS}_2$ -esf.) e dos compósitos h-NiS/ $\text{MoS}_2$  1:1 (Ni:Mo) e h-NiS/ $\text{MoS}_2$  5:1 (Ni:Mo).

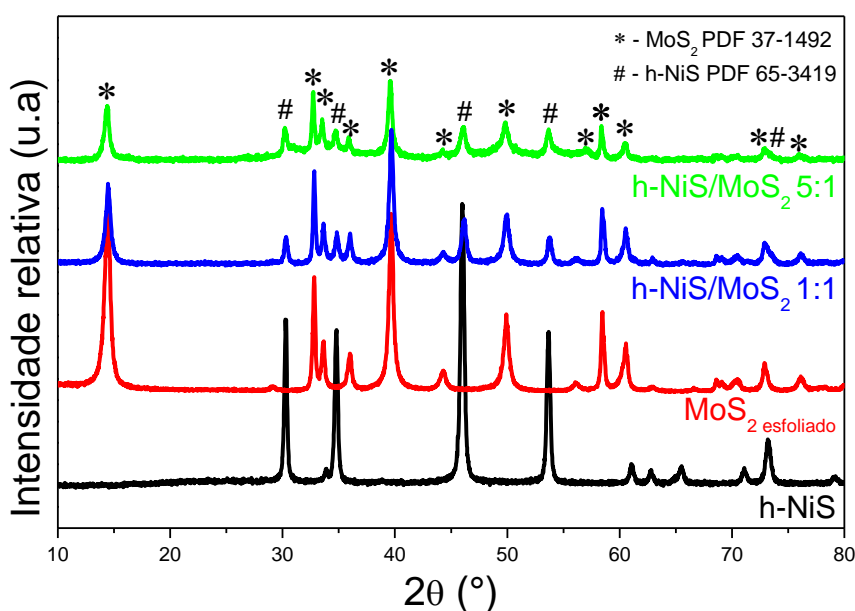


FIGURA 5.26 - Difratograma de raios X do sulfeto de níquel (h-NiS), do sulfeto de molibdênio esfoliado ( $\text{MoS}_2$ ) e dos compósitos h-NiS/ $\text{MoS}_2$  nas razões molares Ni:Mo de (1:1) e (5:1).

Todos os picos de difração foram indexados de acordo com os PDFs 37-1492 (h-NiS) e 65-3419 ( $\text{MoS}_2$ ), com o símbolo (#) representando os planos

crystalinos referentes a fase h-NiS e o símbolo (\*) representando os planos cristalinos da fase 2H-MoS<sub>2</sub>. Nenhuma fase adicional de sulfeto de níquel foi observada, ou seja, a presença de MoS<sub>2</sub> não favoreceu a formação de fases secundárias de sulfeto de níquel, apenas a fase h-NiS. Quanto ao MoS<sub>2</sub>, não foi verificado nenhum deslocamento do pico referente ao plano (002) do MoS<sub>2</sub>. Essa avaliação é pertinente porque existe a possibilidade de intercalação de espécies nas folhas do MoS<sub>2</sub> devido sua estrutura lamelar, o que resultaria no deslocamento do pico referente a esse plano para ângulos mais baixos (2θ), que na forma massiva do MoS<sub>2</sub> seria de 14,4 segundo a ficha de referência (PDF 65-3419).

Para comparar a influência do tipo de MoS<sub>2</sub> na obtenção do compósito, também foi desenvolvido o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 (mesma razão molar para o MoS<sub>2</sub> esfoliado no compósito mais concentrado com h-NiS) a partir do MoS<sub>2</sub>-TTMA obtido na síntese assistida por micro-ondas. Além de apresentarem atividades eletroquímicas diferentes, o MoS<sub>2</sub>-esf. e o MoS<sub>2</sub>-TTMA também apresentam morfologias diferentes. Na FIGURA 5.27 são apresentados os difratogramas de raios X do sulfeto de molibdênio obtido do tetratiomolibdato de amônio (MoS<sub>2</sub>-TTMA), do sulfeto de níquel (h-NiS) e do compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1.

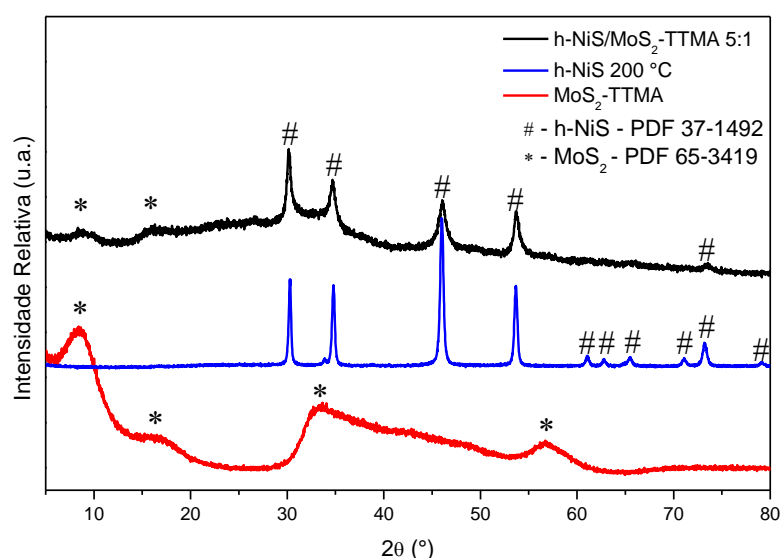


FIGURA 5.27 - Difratograma de raios X do sulfeto de molibdênio obtidos do tetratiomolibdato de amônio (MoS<sub>2</sub>-TTMA), do sulfeto de níquel (h-NiS) e do compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1.

Todos os picos de difração foram indexados de acordo com os PDFs 37-1492 (h-NiS) e 65-3419 (MoS<sub>2</sub>), com o símbolo (#) representando os planos cristalinos referentes a fase h-NiS e o símbolo (\*) representando os planos cristalinos da fase 2H-MoS<sub>2</sub> com intercalação de espécies do meio reacional, como já discutido no item 5.3. No compósito, a intensidade relativa do pico em  $2\theta = 8,5^\circ$  diminuiu se comparada com o MoS<sub>2</sub>-TTMA, podendo ser resultado do novo tratamento térmico sofrido pelo material, eliminando alguma espécie presa entre as lamelas. Também observamos um alargamento sutil, mas perceptível nos picos da fase h-NiS que poderia indicar uma diminuição no tamanho do cristalito.

### 5.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

A FIGURA 5.28 apresenta as imagens de MEV obtidas na mesma magnificação para o MoS<sub>2</sub> esfoliado (FIGURA 5.28a), para o sulfeto de níquel (h-NiS) (FIGURA 5.28b) e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1 (FIGURA 5.28c) e h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1 (FIGURA 5.28d).

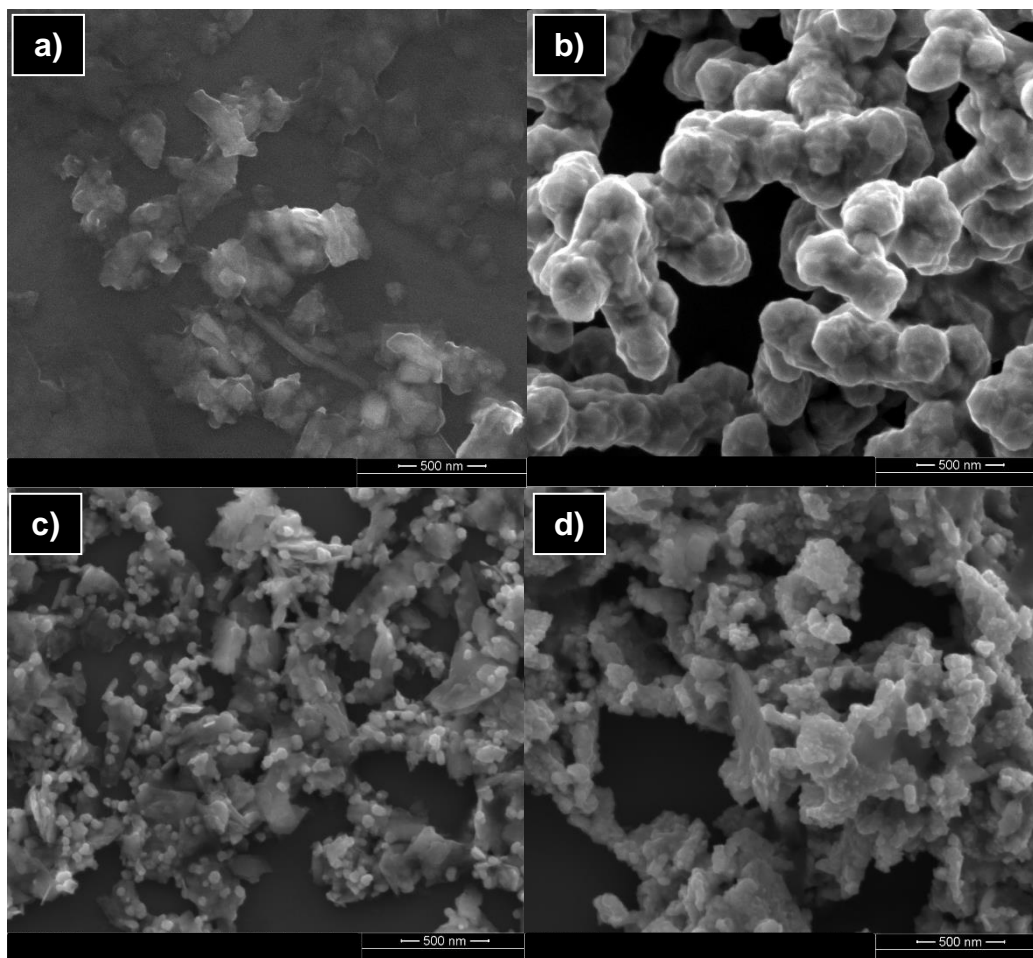


FIGURA 5.28 - Microscopia Eletrônica de Varredura na mesma magnificação para os materiais obtidos: a) MoS<sub>2</sub> esfoliado; fase h-NiS; c) compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1 ; d) compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1

A Figura 5.28a mostra as folhas ou flocos de sulfeto de molibdênio obtidos a partir da esfoliação do MoS<sub>2</sub> massivo (ou do inglês: *bulk*) em banho ultrassônico com tamanhos na ordem de 300-500 nanômetros em sua maior extensão. A característica do MoS<sub>2</sub> esfoliado apresentando essa morfologia em forma de flocos é resultante da metodologia de obtenção, que usa a energia das ondas ultrassônicas em meio líquido, neste caso o NMP, para separar e estabilizar as folhas de MoS<sub>2</sub>

ligadas por interações moleculares fracas (forças de Van Der Waals). As ondas ultrassônicas além de auxiliar na esfoliação, também contribuem para uma “quebra” das folhas, diminuindo a área do plano basal das mesmas. Esta morfologia não implica em algo ruim para a eletrocatalise, uma vez que existe um consentimento na literatura (por meio de cálculos e experimentos) que o plano basal do MoS<sub>2</sub> não tem atividade eletrocatalítica na reação de desprendimento de hidrogênio e sim as bordas. A FIGURA 5.28b mostra o MEV da fase h-NiS, onde é possível ver aglomerados quase esféricos de nanopartículas na ordem de 300-400 nanômetros.

Uma vez obtidos os materiais puros, a proposta era obter o recobrimento das folhas de MoS<sub>2</sub> com a fase h-NiS pelo método solvotermal assistido por micro-ondas. Contudo, a ordem de grandeza das folhas de MoS<sub>2</sub> estavam bem próximas da ordem dos aglomerados de h-NiS. A partir dessa observação, foi formulada a hipótese de que as folhas de MoS<sub>2</sub> poderiam servir de sítios de nucleação heterogêneos, favorecendo o crescimento das nanopartículas de h-NiS preferencialmente nessas folhas. Para verificar esta hipótese, o primeiro compósito sintetizado foi o h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1 (FIGURA 5.28c) com razão molar equivalente entre os dois metais. De imediato, podemos identificar as folhas de MoS<sub>2</sub> e a presença de nanopartículas de aproximadamente 60 nanômetros bem distribuídas e aparentemente presas às folhas, referentes à fase h-NiS. Esta observação confirmou a hipótese de que a presença das folhas de MoS<sub>2</sub> se comportaram como sítios de nucleação heterogêneos, contribuindo para uma maior dispersão das nanopartículas e impedindo que houvesse um alto grau de aglomeração. Além disso, o efeito das micro-ondas pode ter contribuído para um aquecimento local maior nas folhas de MoS<sub>2</sub> induzindo pontos de cristalização preferenciais. Entretanto, mesmo na proporção molar equivalente, as folhas de MoS<sub>2</sub> ainda não tinham sido totalmente recobertas e um novo compósito foi sintetizado com o Ni em concentração cinco vezes maior, denominado h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 (FIGURA 5.28d). Analisando a imagem podemos ver que não é mais possível identificar regiões das folhas de MoS<sub>2</sub> não recobertas pelas nanopartículas de h-NiS, confirmando mais uma vez a hipótese de que as folhas de MoS<sub>2</sub> realmente funcionam como sítios de nucleação heterogêneos para a fase h-NiS.

De modo a obter uma caracterização estrutural mais detalhada dos materiais puros ( $\text{MoS}_2$  e h-NiS) e dos compósitos h-NiS/ $\text{MoS}_2$  1:1 e h-NiS/ $\text{MoS}_2$  5:1, foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão. A FIGURA 5.29a mostra a imagem de MET de alta resolução (MET-AR) para o  $\text{MoS}_2$  esfoliado, indicando as inserções (imagens) das regiões 1 e 2 após aplicar FFT (FIGURA A 9 e FIGURA A 10 respectivamente na seção ANEXOS) e IFFT (nos *spots* brilhantes gerados na FFT). A FIGURA 5.29b e a FIGURA 5.29c mostram o perfil IFFT gerados das inserções das regiões 1 e 2 respectivamente.

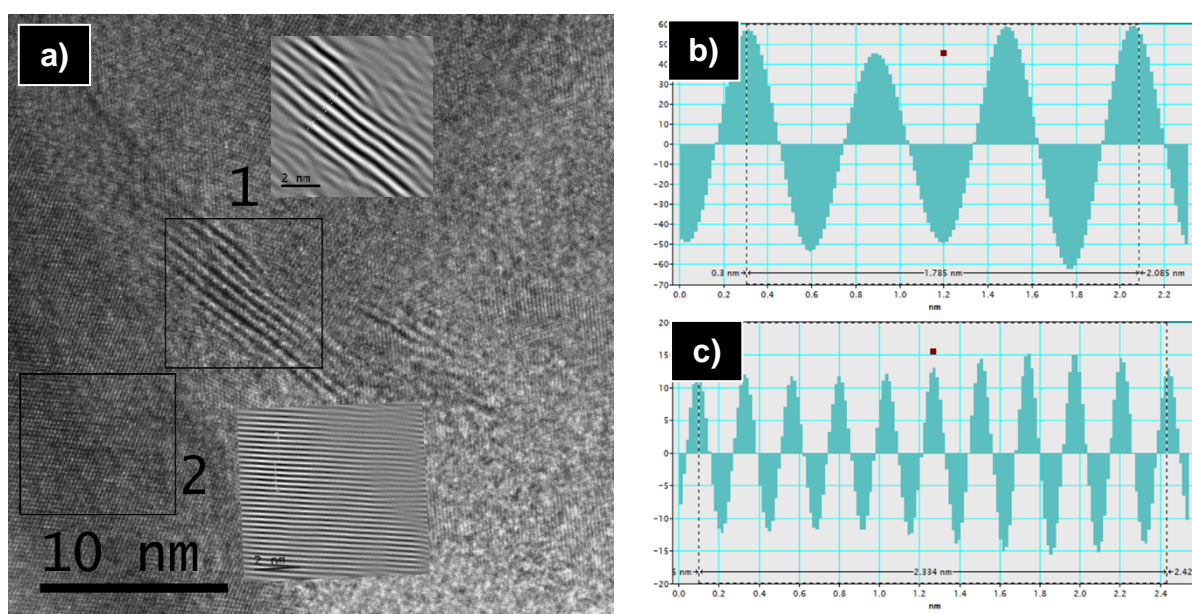


FIGURA 5.29 - a) MET de alta resolução para o sulfeto de molibdênio esfoliado com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,60 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,23 nm.

É possível observarmos na região 1 as bordas expostas do  $\text{MoS}_2$  esfoliado, exibindo um padrão de algumas camadas. De modo a medir com mais precisão a distância entre os espaçamentos das folhas ou lamelas, foi aplicado o método FFT nessa região e posteriormente o IFFT nos pontos (*spots*) brilhantes gerados na FFT, dando origem a inserção próxima da região 1. O perfil IFFT dessa região é mostrado na FIGURA 5.29b, onde medimos a distância do primeiro ao último pico (ou vale) e dividimos pelo total de picos (ou vales), obtendo a distância interplanar de 0,60 nm, referente ao plano (002) da fase 2H- $\text{MoS}_2$  (PDF 65-3419), corroborando com a análise de DRX. O mesmo procedimento foi realizado na região 2 da FIGURA

5.29a, gerando a IFFT (imagem) na inserção 2, onde é possível observar o padrão cristalino com distância interplanar de 0,23 nm (determinado pelo perfil IFFT da FIGURA 5.29c) referente ao plano (103) da fase 2H-MoS<sub>2</sub>. Por meio da técnica de MET-AR foi possível correlacionar as distâncias interplanares com os dois picos de maior intensidade no DRX para o MoS<sub>2</sub>, em aproximadamente 14,4 ° (002) e 39,5 ° (103), segundo o PDF 65-3419.

A FIGURA 5.30 mostra a imagem de MET de alta resolução para o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, indicando as inserções das regiões 1 e 2 após aplicar FFT (FIGURA A 11 e FIGURA A 12 respectivamente na seção ANEXOS) e IFFT (nos spots brilhantes gerados na FFT). A FIGURA 5.30b e a FIGURA 5.30c mostram respectivamente os perfis IFFT gerados a partir das inserções das regiões 1 e 2.

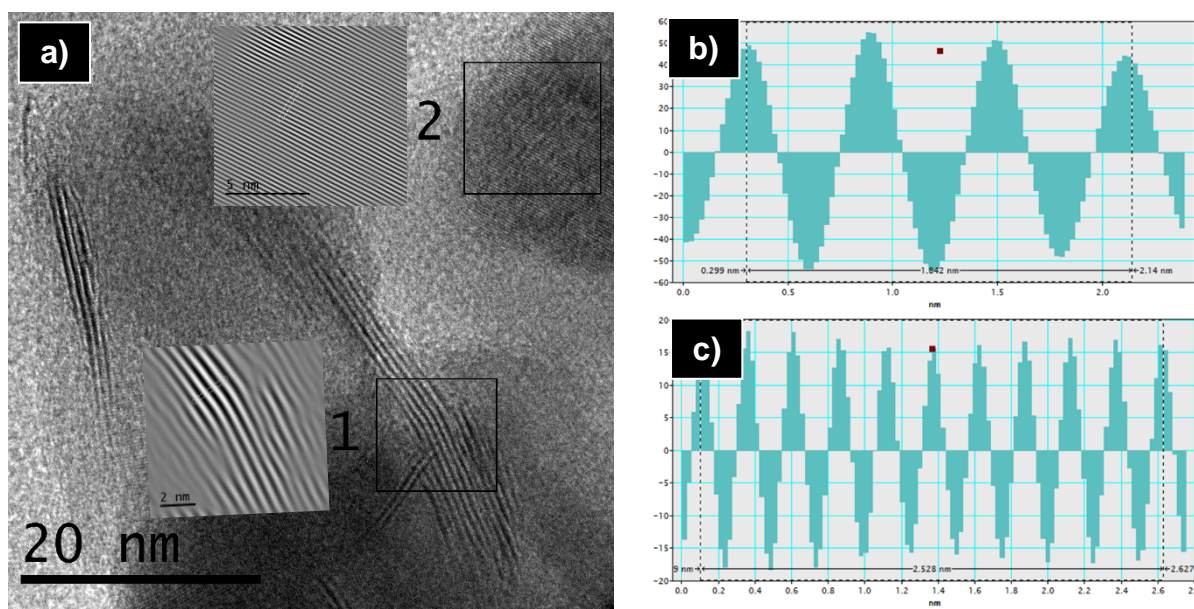


FIGURA 5.30 - a) MET de alta resolução para o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1 com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,61 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,25 nm.

Na FIGURA 5.30a é possível identificarmos a presença de bordas expostas de MoS<sub>2</sub> esfoliado em mais de uma região da imagem, e também observamos regiões com contraste mais escuro, referentes às nanopartículas da fase h-NiS. Foram aplicados também os métodos de FFT (FIGURA A 13 e FIGURA A 14 respectivamente na seção ANEXOS) e IFFT nas regiões 1 e 2 para determinar a distâncias interplanares. Na região 1, onde claramente vemos bordas das lamelas ou

folhas de MoS<sub>2</sub> dobradas, foi determinado uma distância de 0,61 nm a partir do perfil IFFT da inserção dessa região (FIGURA 5.30b), referente ao plano (002) do MoS<sub>2</sub>. Aplicando os mesmos métodos na região 2, foi determinado uma distância interplanar de 0,25 nm (FIGURA 5.30c), referente ao plano (101) da fase h-NiS. A partir dessa avaliação, que corrobora com a análise de MEV (onde vemos nanopartículas sobre as folhas), podemos confirmar que os nanocristais de h-NiS tendem a crescer na superfície das folhas de MoS<sub>2</sub>, com estas servindo de sítios de nucleação heterogêneos. É possível observar na imagem de TEM-AR que o recobrimento das folhas de MoS<sub>2</sub> ainda é baixo, uma vez que não foi observado aglomerados e foi possível enxergar o contorno das nanopartículas.

Para testar a hipótese da possibilidade de total recobrimento das folhas, foi sintetizado o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1, com maior concentração de Ni. A FIGURA 5.31a mostra a imagem de MET-AR para este compósito, com as inserções referentes às regiões 1 e 2 após aplicar os métodos FFT e IFFT. É possível identificar de imediato as bordas expostas do MoS<sub>2</sub>, devido à dobra das folhas de MoS<sub>2</sub> como já observado nas imagens de MET-AR para o MoS<sub>2</sub> esfoliado e para o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1. Contudo, não foi possível identificar nanopartículas monodispersas como na amostra menos concentrada de Ni. Muito provavelmente isso se deve ao fato de as nanopartículas estarem recobrimo as folhas de MoS<sub>2</sub> por completo, como mostra a análise de MEV para este material (FIGURA 5.28d). Na região 1, podemos observar as bordas das folhas de MoS<sub>2</sub> com uma distância de 0,59 nm referente ao plano (002) do MoS<sub>2</sub>, determinada a partir do perfil IFFT (FIGURA 5.31b) gerado da imagem da inserção dessa região. Aplicando os mesmos métodos na região 2, foi determinado



uma distância interplanar de 0,26 nm (FIGURA 5.30c), referente ao plano (101) da fase h-NiS, mesmo plano encontrado para o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1.

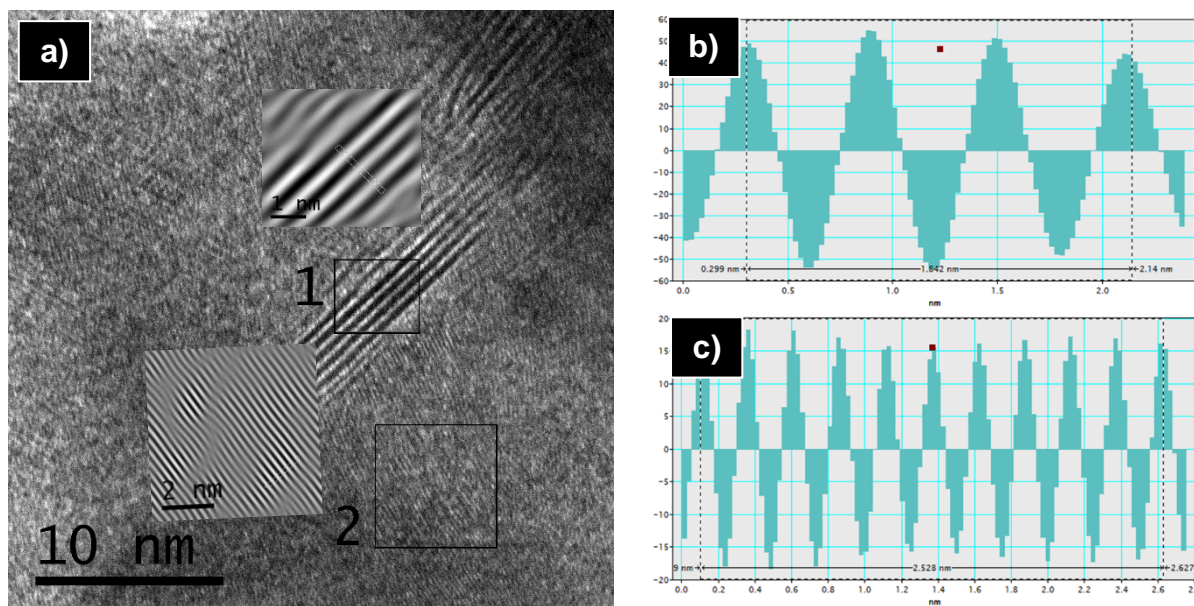


FIGURA 5.31 - a) MET de alta resolução para o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,59 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,26 nm.

A FIGURA 5.32 mostra a imagem de MET-AR para o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1, com as inserções referentes às regiões 1 e 2 após aplicar o método FFT. É possível observarmos o padrão de bordas do MoS<sub>2</sub> em algumas regiões da imagem, sobretudo na região 1 indicada, comprovando a presença do MoS<sub>2</sub>. Para distinguir os padrões cristalinos presente nessa região foi aplicado o método FFT, mostrado na inserção 1. Foi aplicado também o método IFFT para determinar com maior precisão os valores das distâncias interplanares. O resultado da aplicação do método IFFT nos pontos brilhantes é mostrado na FIGURA A 19 em ANEXOS. Foi possível determinar as distâncias de 0,17 nm, 0,26 nm e 0,30 nm referentes aos planos (110), (101) e (100) respectivamente da fase h-NiS. A presença de nanocristais com diferentes orientações e sobrepostos indicam que houve um alto recobrimento das folhas do MoS<sub>2</sub>-TTMA. Os mesmos métodos foram aplicados na região 2 da FIGURA 5.32. O resultado da aplicação do método FFT é mostrado na inserção da região 2 e do IFFT nos pontos brilhantes é mostrado na FIGURA A 20 em ANEXOS. Foi possível identificar as distâncias 0,17 nm, 0,19 nm, 0,26 nm e 0,29 nm

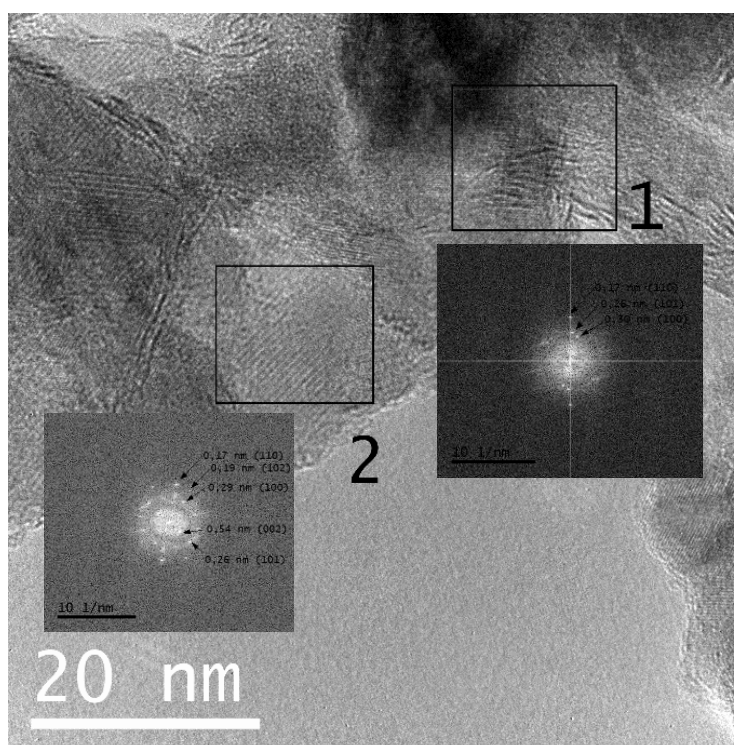


FIGURA 5.32 – MET de alta resolução para o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT, onde os pontos brilhantes indicam distâncias interplanares; a região 1 mostra as distâncias 0,17 nm, 0,26 nm e 0,30 nm referentes aos planos (110), (101) e (100) da fase h-NiS; a região 2 mostra as distâncias 0,17 nm, 0,19 nm, 0,26 nm e 0,29 nm referentes aos planos (110), (102), (101) e (100) da fase h-NiS; também vemos a distância 0,54 nm do plano (002) do MoS<sub>2</sub>.

referentes aos planos (110), (102), (101) e (100) respectivamente da fase h-NiS. Além disso também observamos a distância 0,54 nm do plano (002) do MoS<sub>2</sub>.

Em resumo, a caracterização dos compósitos por microscopia eletrônica (MEV e MET) confirma que a fase h-NiS tende a cristalizar preferencialmente nas folhas de MoS<sub>2</sub>, que possuem um papel importante de agirem como sítios de nucleação heterogêneos, impedindo que as nanopartículas aglomerem em um grau elevado. Também é possível afirmar que com o aumento da concentração da fase h-NiS, o grau de recobrimento das folhas é maior.

## 5.6 Atividade eletroquímica dos compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> na RDH em meio alcalino

Os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> foram desenvolvidos pensando na aplicação como eletrocatalisador na reação de desprendimento de hidrogênio em meio alcalino.

A proposta foi utilizar o  $\text{MoS}_2$  (material bidimensional) como substrato para crescimento das nanopartículas de h-NiS por toda extensão das folhas. O objetivo era um total recobrimento, uma vez que a fase h-NiS tem estabilidade em meio alcalino e o  $\text{MoS}_2$  não. Nesta seção, são apresentados os resultados e discussões referentes à aplicação desses compósitos na RDH.

A atividade dos materiais como eletrocatalisador na RDH foi avaliada por medidas de Voltametria de Varredura Linear (VVL) no sentido catódico, inclinação de Tafel, cronoamperometria (CA) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em solução de NaOH 1M (eletrólito).

A FIGURA 5.33 mostra as curvas de Voltametria de Varredura Linear (VVL) com correção de queda ôhmica para o sulfeto de níquel puro (h-NiS) e para os compósitos h-NiS/ $\text{MoS}_2$  1:1, h-NiS/ $\text{MoS}_2$  5:1 e h-NiS/ $\text{MoS}_2$ -TTMA 5:1 depositados em eletrodo de Ni 3D (*Ni foam*) antes e após a medida de estabilidade (cronoamperometria) por 10 horas.

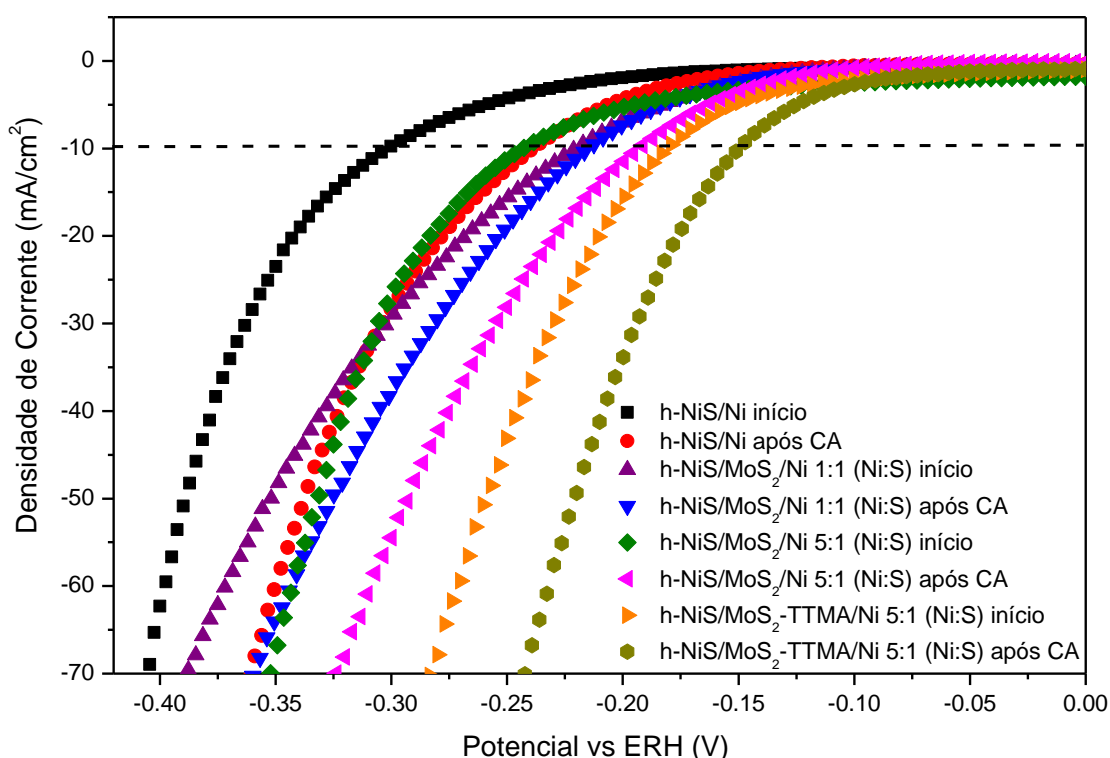


FIGURA 5.33 - Voltametria de Varredura Linear para o sulfeto de níquel (fase h-NiS) e para os compósitos h-NiS/ $\text{MoS}_2$  1:1, h-NiS/ $\text{MoS}_2$  5:1 e h-NiS/ $\text{MoS}_2$ -TTMA 5:1 antes e depois da medida de estabilidade (cronoamperometria) em solução de NaOH 1M.

O sobrepotencial da RDH foi determinado a uma densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , indicado pela linha tracejada no gráfico. Para o sulfeto de níquel puro (h-NiS), foi observado inicialmente (antes da medida de cronoamperometria) um sobrepotencial ( $\eta$ ) de  $-302 \text{ mV}$ , enquanto que os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 apresentaram  $\eta = -220 \text{ mV}$ ,  $\eta = -244 \text{ mV}$  e  $\eta = -181 \text{ mV}$  respectivamente. Uma primeira avaliação mostra que todos os compósitos demandam um menor gasto energético que o h-NiS puro para entregar a mesma densidade de corrente ( $j$ ), o que sugere que existe um efeito sinérgico ao combinar os dois materiais (h-NiS e MoS<sub>2</sub>) e que os compósitos são catalisadores com melhores desempenhos para RDH. Após a cronoamperometria (FIGURA 5.34) todos os materiais apresentaram uma melhora no desempenho catalítico na RDH, o h-NiS apresentou sobrepotencial de  $-239 \text{ mV}$  (antes  $-302 \text{ mV}$ ) e os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 apresentaram  $-214 \text{ mV}$  (antes  $-220 \text{ mV}$ ),  $-193 \text{ mV}$  (antes  $-244 \text{ mV}$ ) e  $-150 \text{ mV}$  (antes  $-181 \text{ mV}$ ) respectivamente. Em todos os cenários, os compósitos apresentam menores sobrepotenciais para entregar  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , com o h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 sendo os únicos a ficarem abaixo dos  $-200 \text{ mV}$ , colocando estes materiais entre os melhores eletrocatalisadores reportados para RDH em meio alcalino (consultar TABELA 5.3 no final desta seção – 5.6). O material que apresentou a diminuição mais acentuada de sobrepotencial após a cronoamperometria foi o h-NiS (ganho de  $63 \text{ mV}$ ), enquanto que o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1 apresentou o menor ganho, de  $6 \text{ mV}$ . Esse resultado sugere que o h-NiS deve ser o maior responsável pelo efeito de superfície (de ativação) e que o menor recobrimento das folhas de MoS<sub>2</sub> com o h-NiS faz com que esse efeito seja menos pronunciado. A provável confirmação dessa hipótese é que ao aumentar o recobrimento das folhas nos compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1, o ganho foi de  $51 \text{ mV}$  e  $31 \text{ mV}$  respectivamente, apresentando os melhores resultados entre os materiais. Além disso, o menor recobrimento das folhas de MoS<sub>2</sub> em meio alcalino pode resultar em um efeito de desativação devido à baixa estabilidade do MoS<sub>2</sub> nesse eletrólito.

A FIGURA 5.34 mostra a medida de cronoamperometria por 10 horas para a fase h-NiS e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e

h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1, aplicando um sobrepotencial de -240 mV, -220 mV, -220 mV e -200 mV respectivamente.

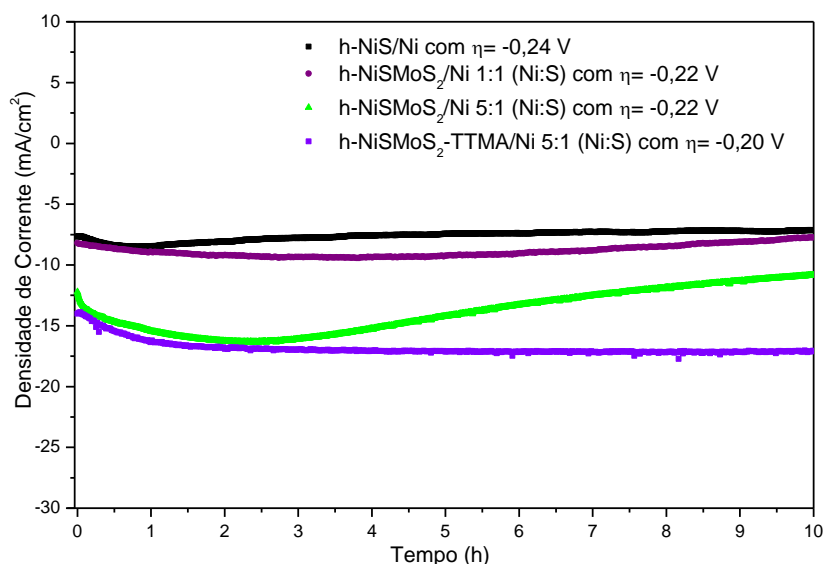


FIGURA 5.34 - Medidas de cronamperometria por 10 horas para o sulfeto de níquel (fase h-NiS) e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 aplicando sobrepotenciais de -240 mV, -220 mV, -220 mV e -200 mV respectivamente.

Os valores de sobrepotencial foram aplicados visando gerar a densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> no início do experimento para avaliar a estabilidade, o que explica a necessidade de um pouco mais de energia (sobrepotencial maior) para a fase h-NiS, já que este material apresentou um desempenho catalítico um pouco inferior quando comparado com o dos compósitos. Na primeira hora de eletrólise contínua, observamos um aumento de corrente para todos os materiais e depois uma tendência de estabilização da corrente próximo do valor de  $j = 10$  mA cm<sup>-2</sup>. Essa melhora pode estar relacionada com a eliminação de possíveis impurezas na superfície dos eletrodos que são eliminadas enquanto as bolhas de hidrogênio (H<sub>2</sub>) são desprendidas do eletrodo ou por redução de espécies oxidadas na superfície dos eletrodos. Chen *et al.*<sup>14</sup> mostraram o mesmo efeito para um eletrocatalisador de Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/Ni-3D em KOH 1M, contudo os autores não sugerem uma explicação para o fenômeno. Ao fim da cronamperometria, os materiais que entregaram as maiores correntes foram os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1. É importante ressaltar o desempenho superior do compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1, que além de

ter entregue a maior corrente dentre todos os materiais, precisou do menor sobrepotencial ( $\eta = -200$  mV).

A FIGURA 5.35 mostra os diagramas de Tafel construídos para o h-NiS e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 antes e após a medida de cronoamperometria, a partir das medidas de VVL da FIGURA 5.33.

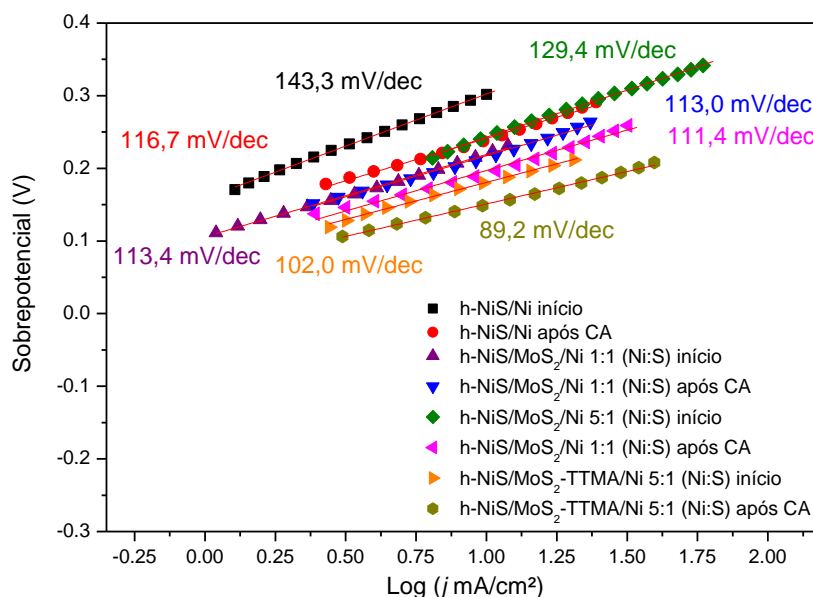


FIGURA 5.35 - Inclinação de Tafel a partir das medidas de Voltametria de Varredura Linear após correção de queda ôhmica para o sulfeto de níquel (fase h-NiS) e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 antes e depois da medida da cronoamperometria

Os coeficientes de Tafel antes da cronoamperometria para o h-NiS e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 foram de 143,3 mV/dec, 113,4 mV/dec, 129,4 mV/dec e 102,0 mV/dec respectivamente, enquanto que após a cronoamperometria os valores passaram a ser de 116,7 mV/dec, 113,4 mV/dec, 111,4 mV/dec e 89,2 mV/dec na mesma ordem. A partir desses valores, podemos sugerir o mecanismo Volmer-Heyrovsky para todos os materiais, uma vez que todos os valores de inclinação estão na faixa entre aproximadamente 40 mV/dec e 120 mV/dec, sendo a dessorção eletroquímica (etapa de Heyrovsky em meio alcalino -  $MH_{ads} + H_2O + e^- \rightarrow M + OH^- + H_2$ ) a etapa determinante de velocidade.<sup>1; 5; 9; 14</sup>

Além dos coeficientes de Tafel, podemos estimar a densidade de corrente de troca ( $j_0$ ) a partir da equação de Tafel. O valor de  $j_0$  está relacionado com

a atividade intrínseca do eletrocatalisador (quanto maior este valor, mais ativo o eletrodo é).<sup>1</sup> Esses valores foram determinados a partir da extrapolação da equação de Tafel e são apresentados na TABELA 5.2.

A TABELA 5.2 mostra os parâmetros de Tafel calculados a partir da equação de Tafel para o h-NiS e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 antes e após a medida de cronoamperometria.

TABELA 5.2 –Parâmetros de Tafel para a RDH calculados a partir da equação de Tafel para o h-NiS e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 antes e depois da medida de cronoamperometria em NaOH 1M, mostrando um aumento no valor de  $j_0$  e uma diminuição nos valores da inclinação de Tafel.

<b>Eletrocatalisador</b>	<b>Densidade de corrente de troca (<math>j_0</math>) (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>Coefficiente de Tafel (mV/dec)</b>
h-NiS/Ni início	77,8	143,3
h-NiS/Ni após CA	85,6	116,7
h-NiS/MoS <sub>2</sub> /Ni 1:1 início	117,0	113,4
h-NiS/MoS <sub>2</sub> /Ni 1:1 após CA	119,5	113,0
h-NiS/MoS <sub>2</sub> /Ni 5:1 início	132,5	129,8
h-NiS/MoS <sub>2</sub> /Ni 5:1 após CA	170,5	111,4
h-NiS/MoS <sub>2</sub> -TTMA/Ni 5:1 início	169,4	102,0
h-NiS/MoS <sub>2</sub> -TTMA/Ni 5:1 após CA	203,3	89,2

A análise dos parâmetros de Tafel mostra que todos os materiais apresentaram uma melhora na atividade catalítica após a cronoamperometria. O h-NiS apresentou um ganho de aproximadamente 10 % no valor de  $j_0$ , enquanto que os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 tiveram um ganho de 2,1 %, 28,6 % e 20,0 % respectivamente. Esse menor ganho do compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1 deve estar relacionado ao menor recobrimento das folhas de MoS<sub>2</sub>, e mesmo assim, o valor da atividade intrínseca ainda é maior que para o h-NiS puro. Os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 foram aqueles que apresentaram os melhores resultados de atividade intrínseca, corroborando com o menor valor de

sobrepotencial a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  e aqueles que entregaram mais corrente na medida de cronoamperometria.

A FIGURA 5.36 apresenta os diagramas de Nyquist para o h-NiS e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1, h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1 aplicando sobrepotenciais de -150 mV em NaOH 1M.

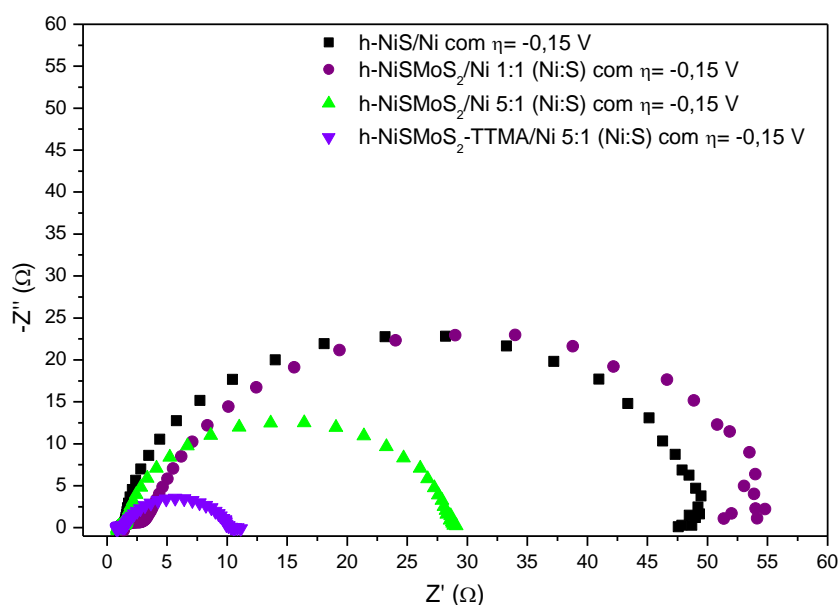


FIGURA 5.36 - Diagrama de Nyquist para o sulfeto de níquel (fase h-NiS) e para os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 aplicando sobrepotencial de -150 mV

Através das medidas de EIE podemos estimar que o compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 apresenta uma menor resistência à transferência de carga quando comparamos os semicírculos de cada eletrodo (quanto menor o valor, melhor). O h-NiS e o compósito e h-NiS/MoS<sub>2</sub> 1:1 apresentam valores próximos, com o primeiro apresentando resultado levemente superior. A técnica de EIE também corrobora com os melhores resultados encontrados para o compósito e h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1.

A TABELA 5.3 reúne os valores de desempenho de vários materiais reportados para RDH em meio alcalino, incluindo os deste trabalho.



TABELA 5.3 – Comparativo de atividade na RDH de vários eletrocatalisadores em meio alcalino

<b>Eletrocatalisador</b>	<b><math>\eta</math> a 10 mA cm<sup>-2</sup> (mV)</b>	<b>Coef. Tafel (mV/dec)</b>	<b>Referência</b>
h-NiS/Ni	-239	107,8	Este trabalho
h-NiS/MoS <sub>2</sub> /Ni 1:1	-214	108,1	Este trabalho
h-NiS/MoS <sub>2</sub> /Ni 5:1	-193	80,9	Este trabalho
h-NiS/MoS <sub>2</sub> -TTMA/Ni 5:1	-150	89,2	Este trabalho
Ni <sub>9</sub> S <sub>8</sub> /Ni	-230	123,3	Chen <i>et al.</i> <sup>14</sup>
Ni <sub>8</sub> P <sub>3</sub> /Ni	-130	58,5	Chen <i>et al.</i> <sup>14</sup>
3DG-Au-Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	-140	93	Tsai <i>et al.</i> <sup>6</sup>
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> /Ni	-157	92,8	Jinlong <i>et al.</i> <sup>16</sup>
Ni-S/CeO <sub>2</sub>	~ -150	165,6	Zhao <i>et al.</i> <sup>29</sup>

A análise comparativa com alguns dos melhores trabalhos reportados até o momento para RDH em meio alcalino demonstra o bom desempenho que os sulfetos metálicos e os compósitos desenvolvidos apresentaram. Foi mostrado que o recobrimento das folhas de MoS<sub>2</sub> com h-NiS não só conferiu proteção como os dois materiais apresentaram efeito sinérgico na RDH, e os compósitos com maior recobrimento apresentaram sobrepotencial e atividade catalítica intrínseca entre os melhores reportados para a RDH em meio alcalino.

## 5.7 Síntese dos compósitos (MoS<sub>2</sub>)/OGR

Esta seção é dedicada à discussão referente à obtenção de compósitos, combinando a fase de sulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>-TTMA) que apresentou o melhor desempenho na reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) em meio ácido com óxido de grafeno, a partir do método de síntese solvotermal assistido por micro-ondas. O objetivo é observar como o uso das micro-ondas afetará a cristalização da fase de MoS<sub>2</sub> e como afetará na redução do óxido de grafeno a óxido de grafeno reduzido (OGR), relacionando com suas atividades na RDH.

### 5.7.1 Difração de Raios X

A FIGURA 5.37 apresenta o difratograma de raios X para  $\text{MoS}_2$ -TTMA puro e para os dois compósitos  $\text{MoS}_2$ -75/20 TTMA/OG e  $\text{MoS}_2$ -125/20 TTMA/OG obtidos com relação m/m a partir do precursor TTTMA e do Óxido de Grafeno (OG) obtidos pelo método solvotermal assistido por micro-ondas (260 °C por duas horas), sem nenhum tratamento adicional.

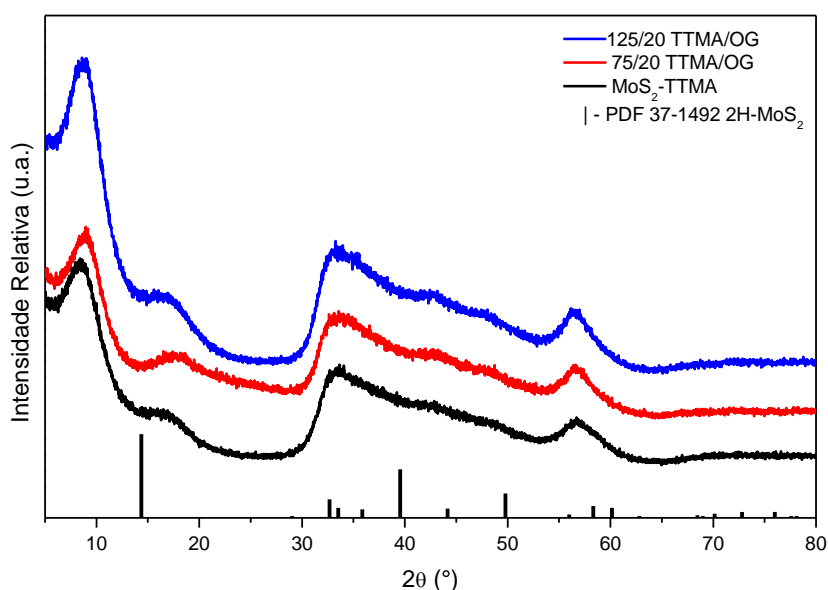


FIGURA 5.37 - Difratograma de raios X dos compósitos  $\text{MoS}_2$ /OGR com diferentes proporções m/m entre o precursor TTMA e óxido de grafeno (OG).

O difratograma de DRX raios X para os três materiais ( $\text{MoS}_2$ -TTMA puro e para os dois compósitos) mostra picos de difração alargados, com deslocamento do pico (002) da fase 2H- $\text{MoS}_2$  (PDF 37-1492) para ângulos mais baixos ou mais altos que 14,4 °, devido a um aumento ou diminuição da distância entre as lamelas, ocasionado pela intercalação de espécies do meio reacional (discutido na seção 5.3.1). Todos os picos são similares aos obtidos pela fase de  $\text{MoS}_2$  pura ( $\text{MoS}_2$ -TTMA), mas para o compósito 125/20 TTMA/OG, o pico em 8,6 ° apresentou uma maior intensidade. Esse aumento pode estar relacionado ao aumento da concentração de  $\text{MoS}_2$  ou um maior nível de intercalação de espécies do meio reacional. Nenhum deslocamento significativo dos picos foi observado para os compósitos obtidos com OG.

## 5.7.2 Espectroscopia Raman

A FIGURA 5.38 mostra os espectros Raman obtidos para o MoS<sub>2</sub>-TTMA e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG.

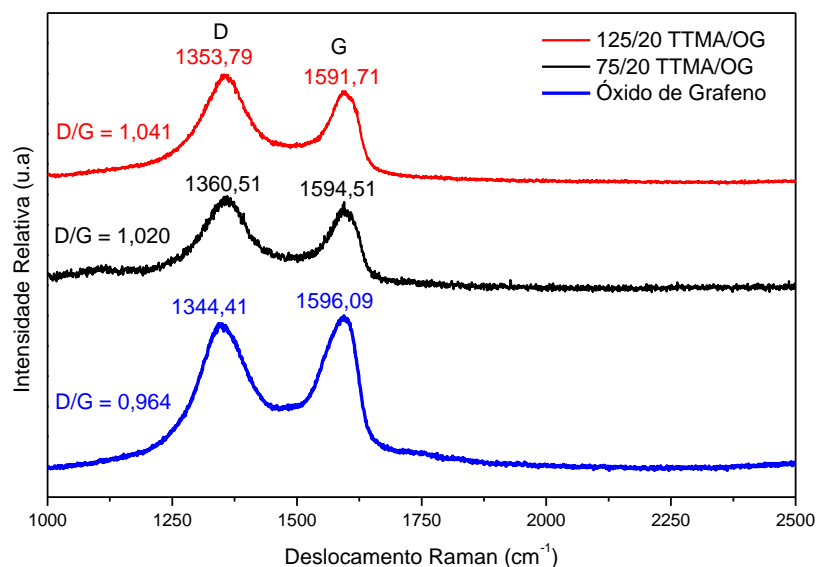


FIGURA 5.38 - Espectro Raman para o óxido de grafeno (OG) e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG a) região do espectro de 1000-2500 cm<sup>-1</sup>, mostrando as bandas D e G; b) região do espectro de 2000-4000 cm<sup>-1</sup>, mostrando as bandas 2D

A partir do espectro Raman na FIGURA 5.38a, podemos observar a presença das bandas D e G<sup>73, 74</sup> para o óxido de grafeno em aproximadamente 1344 e 1596 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Para o compósito 75/20 TTMA/OG, as mesmas bandas foram de 1360 e 1594 cm<sup>-1</sup>, enquanto que para o 125/20 TTMA/OG foram de 1353 e 1591 cm<sup>-1</sup>. A banda D resulta da presença de carbonos sp<sup>3</sup> ou defeitos na folha de grafeno e a banda G se origina de vibrações no plano de átomos de carbono sp<sup>2</sup>.<sup>74</sup> Outra informação que podemos tirar da imagem é a relação entre as intensidades das bandas D e G (D/G) que está relacionada ao grau de redução do OG e defeitos gerados após o tratamento térmico em micro-ondas.<sup>75</sup> Para o OG o valor D/G = 0,964, enquanto que para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG os valores caem para 1,020 e 1,041 respectivamente.

### 5.7.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

#### 5.7.3.1 75/20 TTMA/OG *m/m*

A FIGURA 5.39a mostra a imagem de MET de alta resolução (MET-AR) para o compósito 75/20 TTMA/OG, indicando as inserções 1 e 2 (imagens) resultantes da aplicação dos métodos FFT (FIGURA A 15 e FIGURA A 16 respectivamente na seção ANEXOS) nas regiões 1 e 2 indicadas, seguido do método IFFT nos pontos (*spots*) brilhantes gerados na FFT. A FIGURA 5.39b e a FIGURA 5.39c mostram o perfil IFFT gerados das inserções das regiões 1 e 2 respectivamente.

Na FIGURA 5.39a podemos observar a formação das folhas de MoS<sub>2</sub> sobre o grafeno (OGR), exibindo regiões de dobras onde é possível ver as bordas que se expõem. Para determinar o espaçamento entre as folhas com mais precisão, aplicamos o método FFT (FIGURA A 17 e FIGURA A 18 respectivamente na seção ANEXOS) e IFFT nas regiões 1 e 2. A FIGURA 5.39b e a FIGURA 5.39c mostram os perfis IFFT das inserções 1 e 2, que exibem 0,92 nm e 0,96 nm respectivamente. Esse resultado corrobora com análise de DRX, que apresenta um deslocamento do pico (002) para menores ângulos.

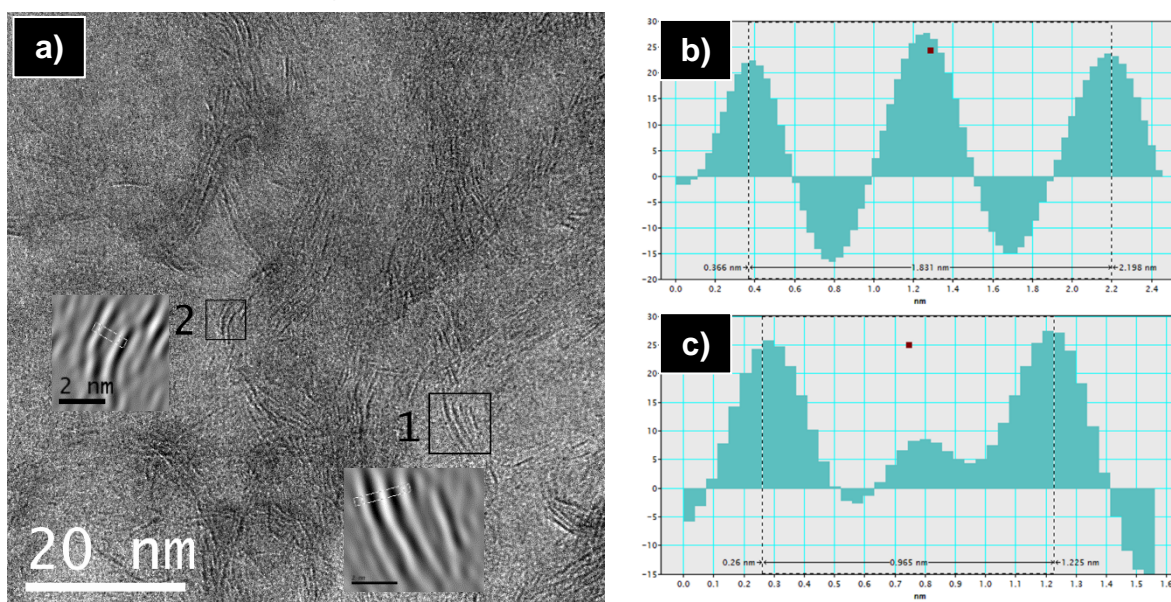


FIGURA 5.39 - a) MET de alta resolução para o compósito 75/20 TTMA/OG com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; b) perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,92 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,96 nm.

### 5.7.3.2 125/20 TTMA/OG *m/m*

A FIGURA 5.40a mostra a imagem de MET de alta resolução (MET-AR) para o compósito 125/20 TTMA/OG, indicando as inserções 1 e 2 (imagens) resultantes da aplicação dos métodos FFT nas regiões 1 e 2 indicadas, seguido do método IFFT nos pontos (*spots*) brilhantes gerados na FFT. A FIGURA 5.40b e FIGURA 5.40c mostram o perfil IFFT gerados das inserções das regiões 1 e 2 respectivamente.

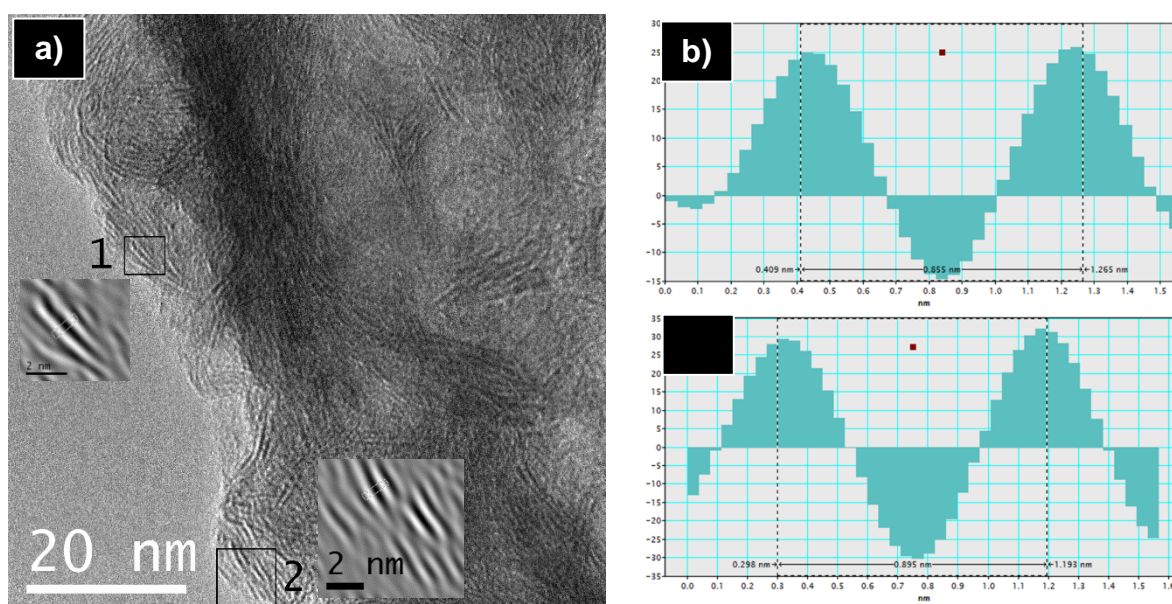


FIGURA 5.40 - a) MET de alta resolução para o compósito 125/20 TTMA/OG com as inserções 1 e 2 obtidas aplicando FFT e posteriormente IFFT nas áreas selecionadas; b) perfil IFFT da região 1, indicando uma distância interplanar de 0,85 nm; c) perfil IFFT da região 2 indicando uma distância interplanar de 0,89 nm.

Na FIGURA 5.40a temos o TEM-AR para o compósito com maior concentração de MoS<sub>2</sub>, podemos observar o mesmo padrão de das folhas de MoS<sub>2</sub> sobre o grafeno (OGR) observado no compósito 75/20 TTMA/OG, exibindo regiões de dobras com bordas expostas. Para determinar o espaçamento entre as folhas, aplicamos o método FFT e IFFT nas regiões 1 e 2. A FIGURA 5.40b e a FIGURA 5.40c mostram os perfis IFFT das inserções 1 e 2, que exibem 0,85 nm e 0,89 nm respectivamente. Esses valores são bem próximos que aqueles encontrados para o compósito com menor recobrimento do grafeno e para o MoS<sub>2</sub>-TTMA puro.

## 5.8 Atividade eletroquímica dos compósitos (MoS<sub>2</sub>)/OGR na RDH em meio ácido

Os compósitos MoS<sub>2</sub>/OGR foram desenvolvidos pensando na aplicação como eletrocatalisador na reação de desprendimento de hidrogênio em meio ácido. A proposta foi combinar dois materiais bidimensionais (grafeno e MoS<sub>2</sub>) buscando uma maior exposição das bordas do MoS<sub>2</sub> (região ativa para RDH) e um maior recobrimento das folhas de grafeno para obter a melhor condutividade possível. Nesta seção, são apresentados os resultados e discussões referentes à aplicação desses compósitos na RDH em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. A atividade dos materiais foi avaliada por medidas de Voltametria de Varredura Linear (VVL) no sentido catódico, inclinação de Tafel, Voltametria Cíclica (estabilidade) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (eletrólito).

A FIGURA 5.41 mostra as curvas de Voltametria de Varredura Linear (VVL) com correção de queda ôhmica para o MoS<sub>2</sub>-TTMA puro e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG depositados em eletrodo carbono vítreo antes e após a medida de estabilidade.

O sobrepotencial da RDH foi determinado a uma densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>, indicado pela linha tracejada no gráfico. Para o sulfeto de molibdênio puro (MoS<sub>2</sub>-TTMA), foi observado inicialmente (antes dos 1000 ciclos na voltametria cíclica) um sobrepotencial ( $\eta$ ) de -208 mV, enquanto que os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG apresentaram  $\eta = -183$  mV e  $\eta = -175$  mV respectivamente. Uma primeira avaliação mostra que ambos os compósitos apresentam menor valor de sobrepotencial para entregar a mesma densidade de corrente ( $j$ ), o que sugere que a presença do grafeno possa ter contribuído com a maior exposição das bordas do MoS<sub>2</sub> e/ou com o aumento da condutividade.

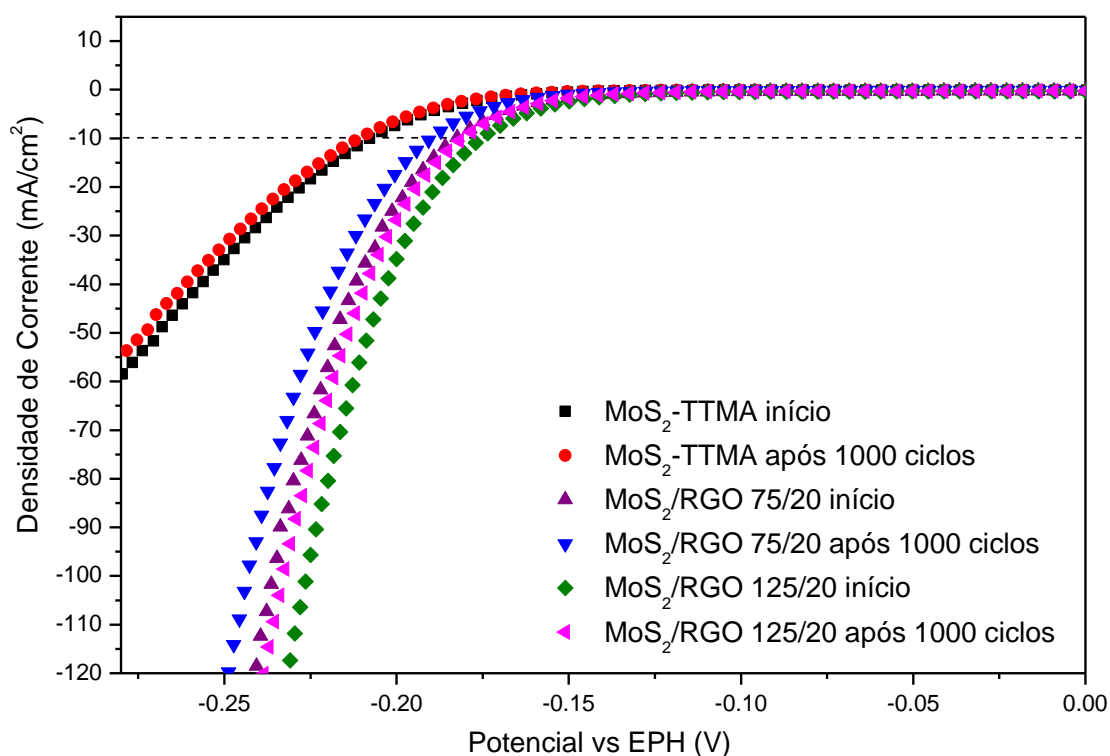


FIGURA 5.41 - Voltametria de Varredura Linear para o sulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>-TTMA) e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG antes e depois da medida de estabilidade (1000 ciclos) em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.

Após os 1000 ciclos na Voltametria Cíclica, todos os materiais apresentaram uma pequena perda no desempenho catalítico na RDH, o MoS<sub>2</sub>-TTMA apresentou  $\eta = -211$  mV, enquanto que os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG apresentaram  $\eta = -190$  mV e  $\eta = -181$  mV respectivamente. O compósito com a maior quantidade de MoS<sub>2</sub> e maior recobrimento do grafeno foi aquele que apresentou o menor valor de sobrepotencial ( $\eta = -181$  mV), e se compararmos com o valor do MoS<sub>2</sub> puro ( $\eta = -211$  mV), o ganho energético de 30 mV é significativo. Este resultado justifica o uso do grafeno como substrato para o crescimento do MoS<sub>2</sub>. Esse ganho de atividade pode estar relacionado com uma melhor exposição de bordas das folhas do MoS<sub>2</sub> quando cresce sobre uma superfície bidimensional (grafeno). Mesmo que observemos a formação dessas bordas para o MoS<sub>2</sub>-TTMA puro, a quantidade de sítios ativos pode ser menor porque no processo de cristalização sem um substrato, as folhas devem adquirir uma organização com

menos bordas. Além disso, o grafeno pode contribuir com o ganho de condutividade (melhorando o transporte de elétrons).

A FIGURA 5.42 mostra os diagramas de Tafel construídos para o  $\text{MoS}_2$ -TTMA puro e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG antes e após a medida de estabilidade, a partir das medidas de VVL da FIGURA 5.41.

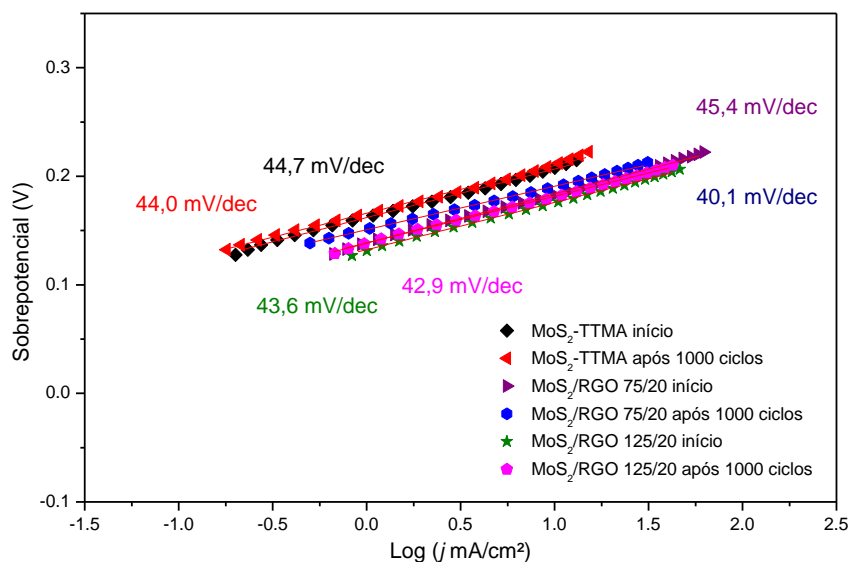


FIGURA 5.42 - Inclinação de Tafel a partir das medidas de Voltametria de Varredura Linear para o sulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ -TTMA) e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG antes e depois da medida de estabilidade (1000 ciclos) em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M

Os coeficientes de Tafel antes da medida de para o  $\text{MoS}_2$ -TTMA puro e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG foram de 44,7 mV/dec, 45,4 mV/dec e 43,6 mV/dec respectivamente, enquanto que após a estabilidade os valores passaram a ser de 44,0 mV/dec, 40,1 mV/dec e 42,9 mV/dec na mesma ordem. A partir desses valores, podemos sugerir o mecanismo Volmer-Heyrovsky para todos os materiais, uma vez que todos os valores de inclinação estão próximos de 40 mV/dec.

A partir da equação de Tafel, foram estimados os valores de densidade de corrente de troca ( $j_0$ ), associados com a atividade intrínseca do eletrocatalisador.<sup>1</sup> Esses valores foram determinados a partir da extrapolação da equação de Tafel, para o valor de sobrepotencial igual a zero. A TABELA 5.4 mostra os parâmetros de Tafel calculados a partir da equação de Tafel para o  $\text{MoS}_2$ -TTMA puro e para os compósitos



75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG antes e após a medida de voltametria cíclica (1000 ciclos).

TABELA 5.4 - Parâmetros de Tafel para a RDH calculados a partir da equação de Tafel para o MoS<sub>2</sub>-TTMA puro e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG antes e depois da medida de voltametria cíclica (1000 ciclos) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M

<b>Eletrocatalisador</b>	<b>Densidade de corrente de troca (<math>j_0</math>) (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>Coefficiente de Tafel (mV/dec)</b>
MoS <sub>2</sub> -TTMA	0,24	44,7
MoS <sub>2</sub> -TTMA após VC	0,17	44,0
75/20 TTMA/OG	0,89	45,4
75/20 TTMA/OG após VC	0,17	40,1
125/20 TTMA/OG	0,91	43,6
125/20 TTMA/OG após VC	0,59	42,9

A partir dos resultados apresentados na TABELA 5.4, observamos uma pequena diminuição nos valores de atividade intrínseca dos eletrocatalisadores ( $j_0$ ). Apesar da pequena diminuição nos coeficientes de Tafel, observamos uma pequena perda de atividade (pequeno aumento no sobrepotencial para gerar 10 mA cm<sup>-2</sup>) após os testes de estabilidade (1000 ciclos na voltametria cíclica). Dessa forma, é coerente observar também uma pequena diminuição nos valores de densidade de corrente de troca ( $j_0$ ).

A FIGURA 5.43 apresenta os diagramas de Nyquist para o MoS<sub>2</sub>-TTMA puro e para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG aplicando sobrepotenciais de -150 mV em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.

Através das medidas de EIE podemos estimar que o compósito 125/20TTMA/OG apresenta uma menor resistência à transferência de carga quando comparamos os semicírculos obtidos para os materiais (quanto menor o semicírculo, menor a resistência). Em ordem de menor para maior resistência à transferência de carga temos: o compósito 125/20TTMA/OG < 75/20TTMA/OG < MoS<sub>2</sub>-TTMA. Esses

corroboram com os obtidos para o eletrocatalisador mais ativo (menor sobrepotencial) para gerar o hidrogênio eletroquimicamente em meio ácido, a partir dos dados de VVL.

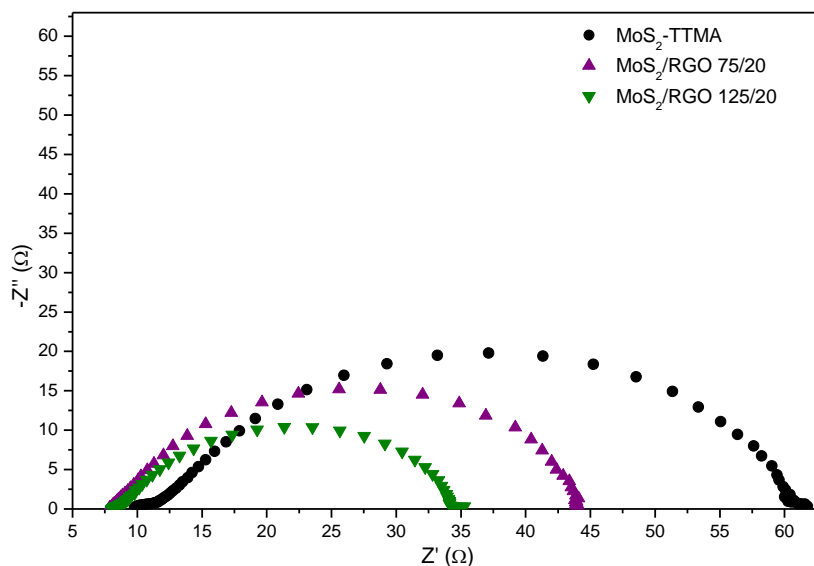


FIGURA 5.43 - Diagrama de Nyquist para o sulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>-TTMA) para os compósitos 75/20 TTMA/OG e 125/20 TTMA/OG aplicando sobrepotencial de -150 mV.

Foi mostrado que a presença do óxido de grafeno contribui para a melhora de atividade do material, provavelmente auxiliando na exposição das bordas do MoS<sub>2</sub>. Os compósitos apresentaram bons resultados para RDH em meio ácido, com valores próximos aos já reportados na literatura para sulfeto de molibdênio.

A TABELA 5.3 reúne os valores de desempenho de vários materiais reportados para RDH em meio ácido, incluindo os deste trabalho.

TABELA 5.5 – Comparativo de atividade na RDH de vários eletrocatalisadores em meio alcalino

<b>Eletrocatalisador</b>	<b><math>\eta</math> a 10 mA cm<sup>-2</sup> (mV)</b>	<b>Coef. Tafel (mV/dec)</b>	<b>Referência</b>
MoS <sub>2</sub> -TTMA	-211	44,0	Este trabalho
75/20 TTMA/OG	-190	40,1	Este trabalho
125/20 TTMA/OG	-181	42,9	Este trabalho
C@MoS <sub>2</sub>	-165	55	Yu <i>et al.</i> <sup>76</sup>
IE-MoS <sub>2</sub>	-149	49	Gao <i>et al.</i> <sup>12</sup>
MoS <sub>2+x</sub> amorfo	-160	40	Morales-Guio e Hu <sup>56</sup>
MoS <sub>2</sub> /OGR	-150	41	Li <i>et al.</i> <sup>52</sup>

Em resumo, a utilização do grafeno como suporte (sítios de nucleação heterogênea) para crescimento das folhas de sulfeto de molibdênio a partir do precursor TTMA utilizando o método solvotermal assistido por micro-ondas, resultou em um ganho significativo na atividade eletroquímica do compósito na RDH em meio ácido. Com a utilização do grafeno ganha-se melhora na condutividade e com o maior recobrimento das folhas, mais atividade na RDH.

## 6 CONCLUSÃO

Os sulfetos de níquel apresentaram as fases cristalinas hexagonal NiS (h-NiS) e ortorrômbica Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), quando foram utilizados tiourea e 1-dodecanotiol respectivamente como precursores de enxofre. Na RDH em meio alcalino, a fase h-NiS apresentou o melhor desempenho, gerando uma densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> com um sobrepotencial de -230 mV, enquanto que a fase o-Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> precisou de um sobrepotencial de -260 mV.

Os sulfetos de molibdênio a partir de MoCl<sub>5</sub>+tiourea, MoCl<sub>5</sub>+1-dodecanotiol e [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> (TTMA) apresentaram a mesma fase cristalina (2H-MoS<sub>2</sub>), porém com morfologias distintas. Após os testes de atividade eletroquímica na RDH em meio ácido, verificamos que a morfologia teve impacto direto nas propriedades. O MoS<sub>2</sub> obtido a partir do TTMA apresentou um sobrepotencial de -211 mV para gerar uma densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>.

Os compósitos h-NiS/MoS<sub>2</sub> foram obtidos utilizando o método solvotermal assistido por micro-ondas em apenas uma hora com o MoS<sub>2</sub> esfoliado e o MoS<sub>2</sub>-TTMA. O MoS<sub>2</sub> serviu como substrato (sítios) para nucleação heterogênea favorecendo a cristalização preferencial do sulfeto de níquel em suas folhas. A medida em que se aumenta a quantidade de sulfeto de níquel (h-NiS), maior é o recobrimento das folhas de MoS<sub>2</sub>. Além disso, esses compósitos apresentaram uma boa atividade para RDH, os compósitos com maior proporção Ni (h-NiS/MoS<sub>2</sub> 5:1 e h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1) apresentaram η = -193 mV e η = -150 mV respectivamente para gerar uma densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>, figurando entre os melhores resultados reportados para sulfetos de metais não nobres em meio alcalino.

Os compósitos MoS<sub>2</sub>/OG foram obtidos em diferentes concentrações, buscando obter diferentes recobrimentos das folhas de grafeno. Foi possível observar que existe uma relação entre o recobrimento das folhas de grafeno com as de MoS<sub>2</sub> e a atividade na RDH em meio ácido, devido possivelmente a uma maior exposição de bordas ativas do MoS<sub>2</sub>. O compósito com a maior quantidade de MoS<sub>2</sub> apresentou um sobrepotencial de apenas -181 mV para entregar 10 mA cm<sup>-2</sup>.

## REFERÊNCIAS

- 1 LASIA, A. "Hydrogen evolution reaction". *In*. Handbook of Fuel Cells. John Wiley & Sons, 2010. p.1-25.
- 2 ZOU, X.; ZHANG, Y. "Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting". *Chem Soc Rev*, v. **44** (15): p. 5148-80, 2015.
- 3 ZHENG, Y.; JIAO, Y.; JARONIEC, M.; QIAO, S. Z. "Advancing the electrochemistry of the hydrogen-evolution reaction through combining experiment and theory". *Angew Chem Int Ed Engl*, v. **54** (1): p. 52-65, 2015.
- 4 FIRMIANO, E. G.; CORDEIRO, M. A.; RABELO, A. C.; DALMASCHIO, C. J.; PINHEIRO, A. N.; PEREIRA, E. C.; LEITE, E. R. "Graphene oxide as a highly selective substrate to synthesize a layered MoS<sub>2</sub> hybrid electrocatalyst". *Chem Commun (Camb)*, v. **48** (62): p. 7687-9, 2012.
- 5 WU, Y.; GAO, Y.; HE, H.; ZHANG, P. "Novel electrocatalyst of nickel sulfide boron coating for hydrogen evolution reaction in alkaline solution". *Applied Surface Science*, v. **480**: p. 689-696, 2019.
- 6 TSAI, H.-C.; VEDHANARAYANAN, B.; LIN, T.-W. "Freestanding and Hierarchically Structured Au-Dendrites/3D-Graphene Scaffold Supports Highly Active and Stable Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Electrocatalyst toward Overall Water Splitting". *ACS Applied Energy Materials*, v. **2** (5): p. 3708-3716, 2019.
- 7 XIAO, P.; SK, M. A.; THIA, L.; GE, X.; LIM, R. J.; WANG, J.-Y.; LIM, K. H.; WANG, X. "Molybdenum phosphide as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction". *Energy Environ. Sci.*, v. **7** (8): p. 2624-2629, 2014.
- 8 PENG, S.; LI, L.; HAN, X.; SUN, W.; SRINIVASAN, M.; MHAISALKAR, S. G.; CHENG, F.; YAN, Q.; CHEN, J.; RAMAKRISHNA, S. "Cobalt sulfide nanosheet/graphene/carbon nanotube nanocomposites as flexible electrodes for hydrogen evolution". *Angew Chem Int Ed Engl*, v. **53** (46): p. 12594-9, 2014.
- 9 HUANG, Z.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; LV, C.; HUMPHREY, M. G.; ZHANG, C. "Cobalt phosphide nanorods as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction". *Nano Energy*, v. **9**: p. 373-382, 2014.
- 10 MIAO, R.; DUTTA, B.; SAHOO, S.; HE, J.; ZHONG, W.; CETEGEN, S. A.; JIANG, T.; ALPAY, S. P.; SUIB, S. L. "Mesoporous Iron Sulfide for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution". *J Am Chem Soc*, v. **139** (39): p. 13604-13607, 2017.
- 11 AMBROSI, A.; SOFER, Z.; PUMERA, M. "2H --> 1T phase transition and hydrogen evolution activity of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> strongly depends on the MX<sub>2</sub> composition". *Chem Commun (Camb)*, v. **51** (40): p. 8450-3, 2015.

- 12 GAO, M. R.; CHAN, M. K.; SUN, Y. "Edge-terminated molybdenum disulfide with a 9.4-Å interlayer spacing for electrochemical hydrogen production". *Nat Commun*, **v. 6**: p. 7493, 2015.
- 13 ZHANG, X.; HUANG, X.; XUE, M.; YE, X.; LEI, W.; TANG, H.; LI, C. "Hydrothermal synthesis and characterization of 3D flower-like MoS<sub>2</sub> microspheres". *Materials Letters*, **v. 148**: p. 67-70, 2015.
- 14 CHEN, G.-F.; MA, T. Y.; LIU, Z.-Q.; LI, N.; SU, Y.-Z.; DAVEY, K.; QIAO, S.-Z. "Efficient and Stable Bifunctional Electrocatalysts Ni/NixMy (M = P, S) for Overall Water Splitting". *Advanced Functional Materials*, **v. 26** (19): p. 3314-3323, 2016.
- 15 JIANG, N.; TANG, Q.; SHENG, M.; YOU, B.; JIANG, D.-E.; SUN, Y. "Nickel sulfides for electrocatalytic hydrogen evolution under alkaline conditions: a case study of crystalline NiS, NiS<sub>2</sub>, and Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanoparticles". *Catal. Sci. Technol.*, **v. 6** (4): p. 1077-1084, 2016.
- 16 JINLONG, L.; MIURA, H.; MENG, Y.; TONGXIANG, L. "Synthesis of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanotube arrays on nickel foam by catalysis of thermal reduced graphene for hydrogen evolution reaction". *Applied Surface Science*, **v. 399**: p. 769-774, 2017.
- 17 VOGEL, E. M.; ROBINSON, J. A. "Two-dimensional layered transition-metal dichalcogenides for versatile properties and applications". *MRS Bulletin*, **v. 40** (07): p. 558-563, 2015.
- 18 DA SILVEIRA FIRMIANO, E. G.; RABELO, A. C.; DALMASCHIO, C. J.; PINHEIRO, A. N.; PEREIRA, E. C.; SCHREINER, W. H.; LEITE, E. R. "Supercapacitor Electrodes Obtained by Directly Bonding 2D MoS<sub>2</sub> on Reduced Graphene Oxide". *Advanced Energy Materials*, **v. 4** (6): p. 1301380, 2014.
- 19 WANG, H.; LIANG, M.; DUAN, D.; SHI, W.; SONG, Y.; SUN, Z. "Rose-like Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> as battery-type electrode for hybrid supercapacitor with excellent charge storage performance". *Chemical Engineering Journal*, **v. 350**: p. 523-533, 2018.
- 20 JARAMILLO, T. F.; JØRGENSEN, K. P.; BONDE, J.; NIELSEN, J. H.; HORCH, S.; CHORKENDORFF, I. "Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H<sub>2</sub> Evolution from MoS<sub>2</sub> Nanocatalysts". *Science*, **v. 317** (5834): p. 100-102, 2007.
- 21 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000.
- 22 BARIM, G.; SMOCK, S. R.; ANTUNEZ, P. D.; GLASER, D.; BRUTCHEY, R. L. "Phase control in the colloidal synthesis of well-defined nickel sulfide nanocrystals". *Nanoscale*, **v. 10** (34): p. 16298-16306, 2018.

- 23 HOA, N. D.; VAN THIEN, D.; VAN DUUY, N.; VAN HIEU, N. "Facile synthesis of single-crystal nanoporous  $\alpha$ -NiS nanosheets from Ni(OH)<sub>2</sub> counterpart". *Materials Letters*, **v. 161**): p. 282-285, 2015.
- 24 PATIL, A. M.; LOKHANDE, A. C.; CHODANKAR, N. R.; KUMBHAR, V. S.; LOKHANDE, C. D. "Engineered morphologies of  $\beta$  -NiS thin films via anionic exchange process and their supercapacitive performance". *Materials & Design*, **v. 97**): p. 407-416, 2016.
- 25 LI, Z.; HAN, J.; FAN, L.; GUO, R. "Template-free synthesis of Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub>hollow spheres with mesoporous shells for high performance supercapacitors". *CrystEngComm*, **v. 17** (9): p. 1952-1958, 2015.
- 26 FAZLI, Y.; POURMORTAZAVI, S. M.; KOHSARI, I.; KARIMI, M. S.; TAJDARI, M. "Synthesis, characterization and photocatalytic property of nickel sulfide nanoparticles". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **v. 27** (7): p. 7192-7199, 2016.
- 27 ZHANG, K.; XIAO, W.; LI, J.; LIU, J.; YAN, C. "Two-step Preparation of Porous Nickel-sulfur Electrode for Hydrogen Evolution in Alkaline Water Electrolysis". *Electrochimica Acta*, **v. 228**): p. 422-427, 2017.
- 28 DESHMUKH, R.; NIEDERBERGER, M. "Nonhydrolytic Sol–Gel Methods". *In. The Sol-Gel Handbook*, 2015.
- 29 ZHAO, M.; DONG, H.; CHEN, Z.; MA, Z.; WANG, L.; WANG, G.; YANG, W.; SHAO, G. "Study of Ni–S/CeO<sub>2</sub> composite material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution". *International Journal of Hydrogen Energy*, **v. 41** (45): p. 20485-20493, 2016.
- 30 CHUNG, D. Y.; HAN, J. W.; LIM, D. H.; JO, J. H.; YOO, S. J.; LEE, H.; SUNG, Y. E. "Structure dependent active sites of Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub> as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction". *Nanoscale*, **v. 7** (12): p. 5157-63, 2015.
- 31 PANG, H.; WEI, C.; LI, X.; LI, G.; MA, Y.; LI, S.; CHEN, J.; ZHANG, J. "Microwave-assisted synthesis of NiS<sub>2</sub> nanostructures for supercapacitors and cocatalytic enhancing photocatalytic H<sub>2</sub> production". *Sci Rep*, **v. 4**): p. 3577, 2014.
- 32 PENG, L.; JI, X.; WAN, H.; RUAN, Y.; XU, K.; CHEN, C.; MIAO, L.; JIANG, J. "Nickel Sulfide Nanoparticles Synthesized by Microwave-assisted Method as Promising Supercapacitor Electrodes: An Experimental and Computational Study". *Electrochimica Acta*, **v. 182**): p. 361-367, 2015.
- 33 GE, Y.; WU, J.; XU, X.; YE, M.; SHEN, J. "Facile synthesis of CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> with different morphologies as prominent catalysts for hydrogen

- evolution reaction". *International Journal of Hydrogen Energy*, **v. 41** (44): p. 19847-19854, 2016.
- 34 WANG, L.; LI, Y.; XIA, M.; LI, Z.; CHEN, Z.; MA, Z.; QIN, X.; SHAO, G. "Ni nanoparticles supported on graphene layers: An excellent 3D electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution". *Journal of Power Sources*, **v. 347**): p. 220-228, 2017.
- 35 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. "Electric field effect in atomically thin carbon films". *Science*, **v. 306** (5696): p. 666-9, 2004.
- 36 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. "The rise of graphene". *Nat Mater*, **v. 6** (3): p. 183-191, 2007.
- 37 SHI, Y.; ZHANG, H.; CHANG, W.-H.; SHIN, H. S.; LI, L.-J. "Synthesis and structure of two-dimensional transition-metal dichalcogenides". *MRS Bulletin*, **v. 40** (07): p. 566-576, 2015.
- 38 HINNEMANN, B.; MOSES, P. G.; BONDE, J.; JØRGENSEN, K. P.; NIELSEN, J. H.; HORCH, S.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J. K. "Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS<sub>2</sub> Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution". *Journal of the American Chemical Society*, **v. 127** (15): p. 5308-5309, 2005.
- 39 TONGAY, S.; FAN, W.; KANG, J.; PARK, J.; KOLDEMIR, U.; SUH, J.; NARANG, D. S.; LIU, K.; JI, J.; LI, J.; SINCLAIR, R.; WU, J. "Tuning interlayer coupling in large-area heterostructures with CVD-grown MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> monolayers". *Nano Lett*, **v. 14** (6): p. 3185-90, 2014.
- 40 LEE, S.; TANG, A.; ALONI, S.; WONG, H. S. "Statistical Study on the Schottky Barrier Reduction of Tunneling Contacts to CVD Synthesized MoS<sub>2</sub>". *Nano Lett*, **v. 16** (1): p. 276-81, 2016.
- 41 BENAVENTE, E.; SANTA ANA, M. A.; MENDIZÁBAL, F.; GONZÁLEZ, G. "Intercalation chemistry of molybdenum disulfide". *Coordination Chemistry Reviews*, **v. 224** (1-2): p. 87-109, 2002.
- 42 AMBROSI, A.; SOFER, Z.; PUMERA, M. "Lithium intercalation compound dramatically influences the electrochemical properties of exfoliated MoS<sub>2</sub>". *Small*, **v. 11** (5): p. 605-12, 2015.
- 43 FAN, X.; XU, P.; ZHOU, D.; SUN, Y.; LI, Y. C.; NGUYEN, M. A.; TERRONES, M.; MALLOUK, T. E. "Fast and Efficient Preparation of Exfoliated 2H MoS<sub>2</sub> Nanosheets by Sonication-Assisted Lithium Intercalation and Infrared Laser-Induced 1T to 2H Phase Reversion". *Nano Lett*, **v. 15** (9): p. 5956-60, 2015.
- 44 BACKES, C.; BERNER, N. C.; CHEN, X.; LAFARGUE, P.; LAPLACE, P.; FREELEY, M.; DUESBERG, G. S.; COLEMAN, J. N.; MCDONALD, A. R.



- "Functionalization of liquid-exfoliated two-dimensional 2H-MoS<sub>2</sub>". *Angew Chem Int Ed Engl*, **v. 54** (9): p. 2638-42, 2015.
- 45 GONCALVES, R. H.; FIEL, R.; SOARES, M. R.; SCHREINER, W. H.; SILVA, C. M.; LEITE, E. R. "Single-Step Exfoliation and Covalent Functionalization of MoS<sub>2</sub> Nanosheets by an Organosulfur Reaction". *Chemistry*, **v. 21** (44): p. 15583-8, 2015.
- 46 QUY, V. H. V.; VIJAYAKUMAR, E.; HO, P.; PARK, J.-H.; RAJESH, J. A.; KWON, J.; CHAE, J.; KIM, J.-H.; KANG, S.-H.; AHN, K.-S. "Electrodeposited MoS<sub>2</sub> as electrocatalytic counter electrode for quantum dot- and dye-sensitized solar cells". *Electrochimica Acta*, **v. 260**): p. 716-725, 2018.
- 47 RASTOGI, P. K.; SARKAR, S.; MANDLER, D. "Ionic strength induced electrodeposition of two-dimensional layered MoS<sub>2</sub> nanosheets". *Applied Materials Today*, **v. 8**): p. 44-53, 2017.
- 48 TENG, W.; WANG, Y.; HUANG, H.; LI, X.; TANG, Y. "Enhanced photoelectrochemical performance of MoS<sub>2</sub> nanobelts-loaded TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by photo-assisted electrodeposition". *Applied Surface Science*, **v. 425**): p. 507-517, 2017.
- 49 FAN, L.-Q.; LIU, G.-J.; ZHANG, C.-Y.; WU, J.-H.; WEI, Y.-L. "Facile one-step hydrothermal preparation of molybdenum disulfide/carbon composite for use in supercapacitor". *International Journal of Hydrogen Energy*, **v. 40** (32): p. 10150-10157, 2015.
- 50 DENG, Z. H.; LI, L.; DING, W.; XIONG, K.; WEI, Z. D. "Synthesized ultrathin MoS<sub>2</sub> nanosheets perpendicular to graphene for catalysis of hydrogen evolution reaction". *Chemical Communications*, **v. 51** (10): p. 1893-1896, 2015.
- 51 ZHOU, J.; XIAO, H.; ZHOU, B.; HUANG, F.; ZHOU, S.; XIAO, W.; WANG, D. "Hierarchical MoS<sub>2</sub>-rGO nanosheets with high MoS<sub>2</sub> loading with enhanced electro-catalytic performance". *Applied Surface Science*), 2015.
- 52 LI, Y.; WANG, H.; XIE, L.; LIANG, Y.; HONG, G.; DAI, H. "MoS<sub>2</sub> nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction". *J Am Chem Soc*, **v. 133** (19): p. 7296-9, 2011.
- 53 ZHANG, X.; ZHANG, Q.; SUN, Y.; GUO, J. "Hybrid catalyst of MoS<sub>2</sub>-CoMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> on graphene for robust electrochemical hydrogen evolution". *Fuel*, **v. 184**): p. 559-564, 2016.
- 54 LI, F.; ZHANG, L.; LI, J.; LIN, X.; LI, X.; FANG, Y.; HUANG, J.; LI, W.; TIAN, M.; JIN, J.; LI, R. "Synthesis of Cu-MoS<sub>2</sub>/rGO hybrid as non-noble metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction". *Journal of Power Sources*, **v. 292**): p. 15-22, 2015.

- 55 SHAO, L.; QIAN, X.; WANG, X.; LI, H.; YAN, R.; HOU, L. "Low-cost and highly efficient CoMoS<sub>4</sub>/NiMoS<sub>4</sub>-based electrocatalysts for hydrogen evolution reactions over a wide pH range". *Electrochimica Acta*, 2016.
- 56 MORALES-GUIO, C. G.; HU, X. "Amorphous molybdenum sulfides as hydrogen evolution catalysts". *Acc Chem Res*, **v. 47** (8): p. 2671-81, 2014.
- 57 KAPPE, C. O.; DALLINGER, D. "The impact of microwave synthesis on drug discovery". *Nat Rev Drug Discov*, **v. 5** (1): p. 51-63, 2006.
- 58 DE LA HOZ, A. "Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry. Edited by Nicholas E. Leadbeater". *ChemSusChem*, **v. 4** (5): p. 666-666, 2011.
- 59 KAPPE, C. O.; STADLER, A.; DALLINGER, D.; MANNHOLD, R.; KUBINYI, H.; FOLKERS, G. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. Wiley, 2012.
- 60 GHASEMI, F.; MOHAJERZADEH, S. "Sequential Solvent Exchange Method for Controlled Exfoliation of MoS<sub>2</sub> Suitable for Phototransistor Fabrication". *ACS Appl Mater Interfaces*, **v. 8** (45): p. 31179-31191, 2016.
- 61 JAWAID, A.; NEPAL, D.; PARK, K.; JESPERSEN, M.; QUALLEY, A.; MIRAU, P.; DRUMMY, L. F.; VAIA, R. A. "Mechanism for Liquid Phase Exfoliation of MoS<sub>2</sub>". *Chemistry of Materials*, **v. 28** (1): p. 337-348, 2015.
- 62 MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. "Improved Synthesis of Graphene Oxide". *ACS Nano*, **v. 4** (8): p. 4806-4814, 2010.
- 63 KARTHIKEYAN, R.; THANGARAJU, D.; PRAKASH, N.; HAYAKAWA, Y. "Single-step synthesis and catalytic activity of structure-controlled nickel sulfide nanoparticles". *CrystEngComm*, **v. 17** (29): p. 5431-5439, 2015.
- 64 LI, G.; PENG, C.; LI, C.; YANG, P.; HOU, Z.; FAN, Y.; CHENG, Z.; LIN, J. "Shape-controllable synthesis and morphology-dependent luminescence properties of GaOOH:Dy(3+) and beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Dy(3+)". *Inorg Chem*, **v. 49** (4): p. 1449-57, 2010.
- 65 LARKIN, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier Science, 2011.
- 66 COATES, J. "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach". *In. Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2006.
- 67 NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. Wiley, 2009.

- 68 BISHOP, D. W.; THOMAS, P. S.; RAY, A. S. " $\alpha$ - $\beta$  Phase Re-Transformation Kinetics in Nickel Sulphide". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **v. 56** (1): p. 429-435, 1999.
- 69 ABDELHAMID, A. A.; YANG, X.; YANG, J.; CHEN, X.; YING, J. Y. "Graphene-wrapped nickel sulfide nanoprisms with improved performance for Li-ion battery anodes and supercapacitors". *Nano Energy*, **v. 26**): p. 425-437, 2016.
- 70 LU, M.; GAO, N.; ZHANG, X.-J.; WANG, G.-S. "Reduced graphene oxide decorated with octahedral NiS<sub>2</sub>/NiS nanocrystals: facile synthesis and tunable high frequency attenuation". *RSC Advances*, **v. 9** (10): p. 5550-5556, 2019.
- 71 WANG, L.; QIAN, Y.; DU, J.; ZHANG, L.; LI, G.; ZHANG, B.; WANG, W.; KANG, D. J. "Nanoflower-like MoS<sub>2</sub> grown on porous TiO<sub>2</sub> with enhanced hydrogen evolution activity". *Journal of Alloys and Compounds*, **v. 821**): p. 153203, 2020.
- 72 GAO, B.; DU, X.; MA, Y.; LI, Y.; LI, Y.; DING, S.; SONG, Z.; XIAO, C. "3D flower-like defected MoS<sub>2</sub> magnetron-sputtered on candle soot for enhanced hydrogen evolution reaction". *Applied Catalysis B: Environmental*, **v. 263**): p. 117750, 2020.
- 73 YIN, F.; WU, S.; WANG, Y.; WU, L.; YUAN, P.; WANG, X. "Self-assembly of mildly reduced graphene oxide monolayer for enhanced Raman scattering". *Journal of Solid State Chemistry*, **v. 237**): p. 57-63, 2016.
- 74 FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon". *Physical Review B*, **v. 61** (20): p. 14095-14107, 2000.
- 75 MUHAMMAD HAFIZ, S.; RITIKOS, R.; WHITCHER, T. J.; MD. RAZIB, N.; BIEN, D. C. S.; CHANLEK, N.; NAKAJIMA, H.; SAISOPA, T.; SONGSIRIRITTHIGUL, P.; HUANG, N. M.; RAHMAN, S. A. "A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **v. 193**): p. 692-700, 2014.
- 76 YU, X. Y.; HU, H.; WANG, Y.; CHEN, H.; LOU, X. W. "Ultrathin MoS<sub>2</sub> Nanosheets Supported on N-doped Carbon Nanoboxes with Enhanced Lithium Storage and Electrocatalytic Properties". *Angew Chem Int Ed Engl*, **v. 54** (25): p. 7395-8, 2015.

## ANEXOS

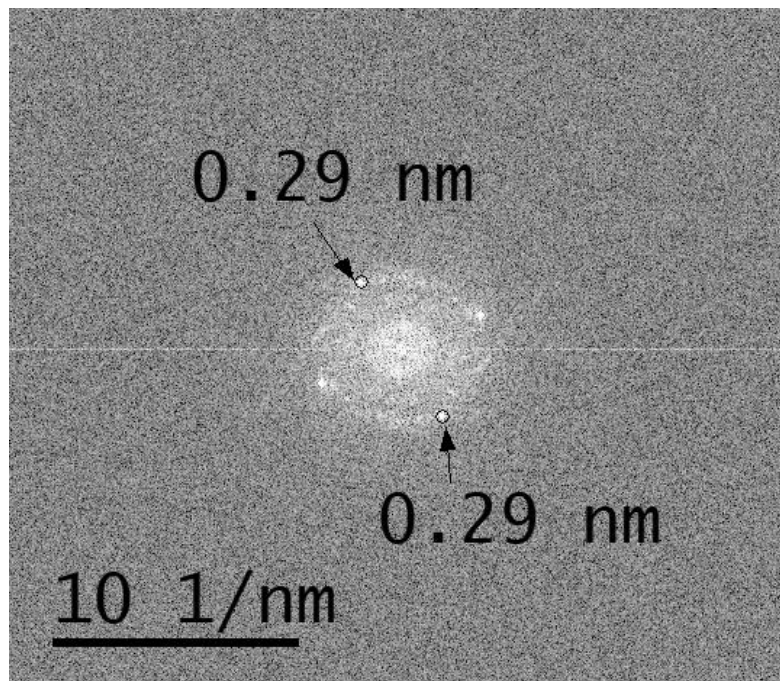


FIGURA A 1 – FFT da região 1 da FIGURA 5.5, indicando a distância interplanar correspondente

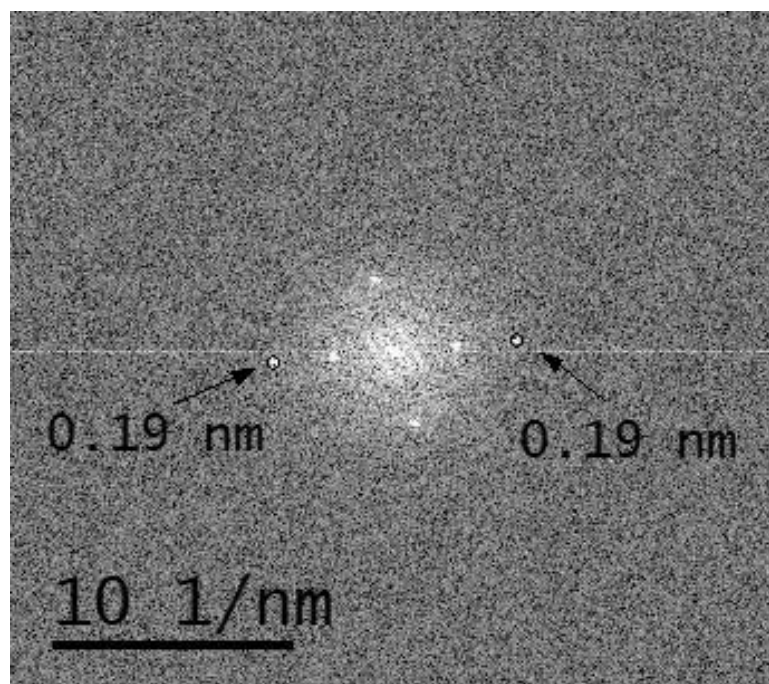


FIGURA A 2 – FFT da região 2 da FIGURA 5.5, indicando a distância interplanar correspondente

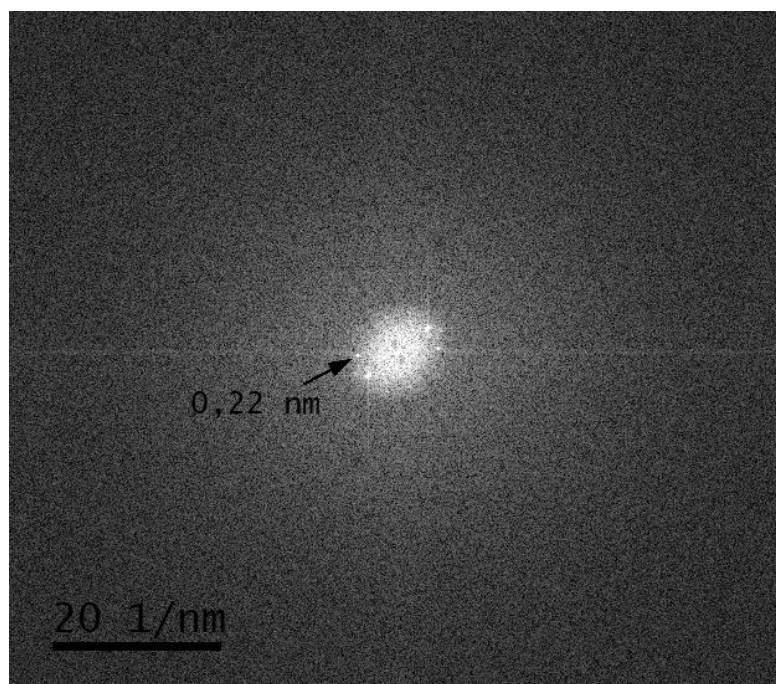


FIGURA A 3 - FFT da região 1 da FIGURA 5.7, indicando a distância interplanar correspondente

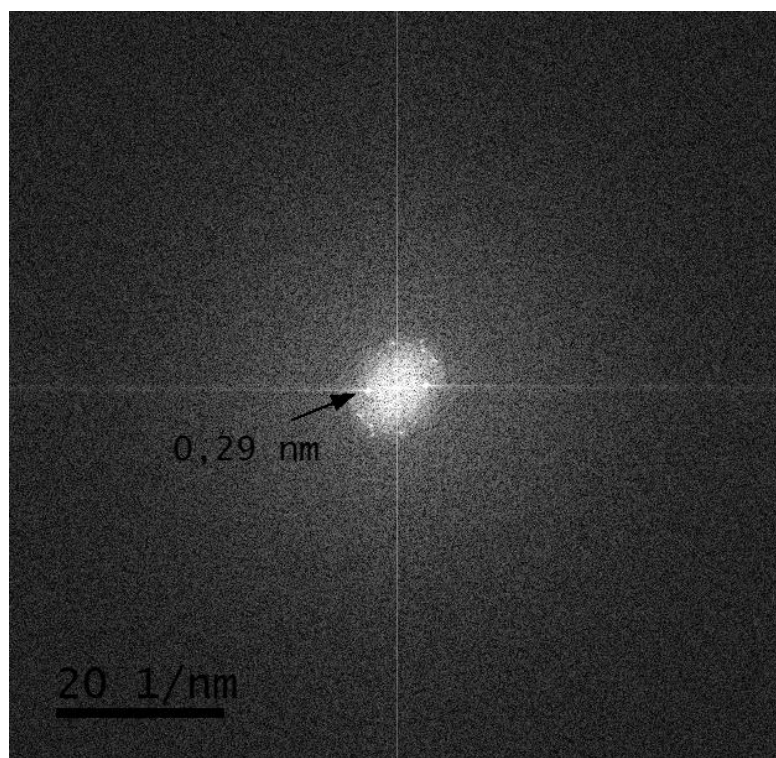


FIGURA A 4 - FFT da região 2 da FIGURA 5.7, indicando a distância interplanar correspondente

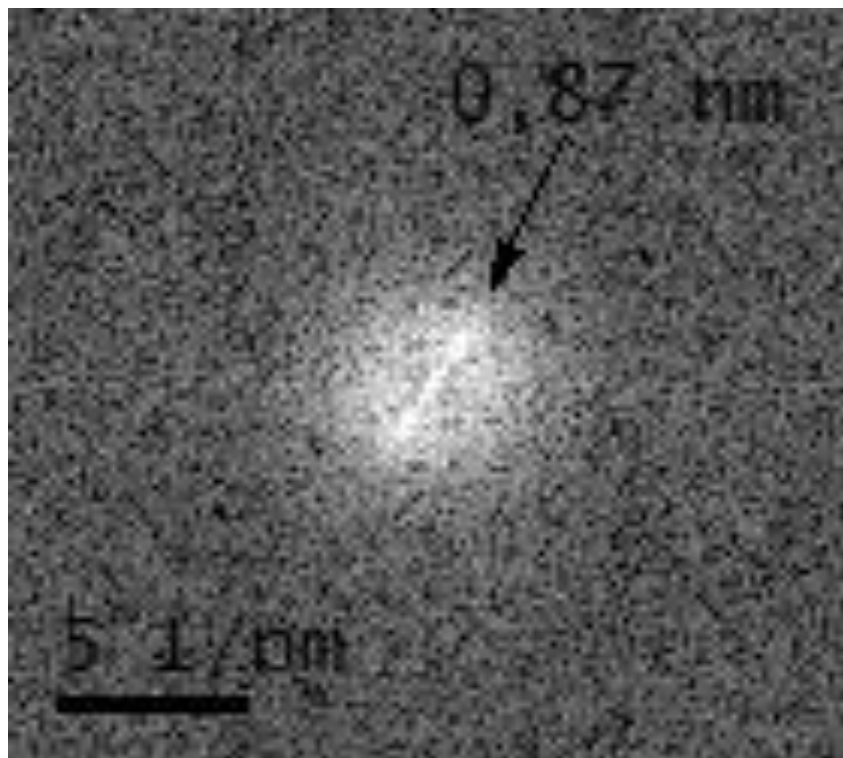


FIGURA A 5 - FFT da região 1 da FIGURA 5.21, indicando a distância interplanar correspondente

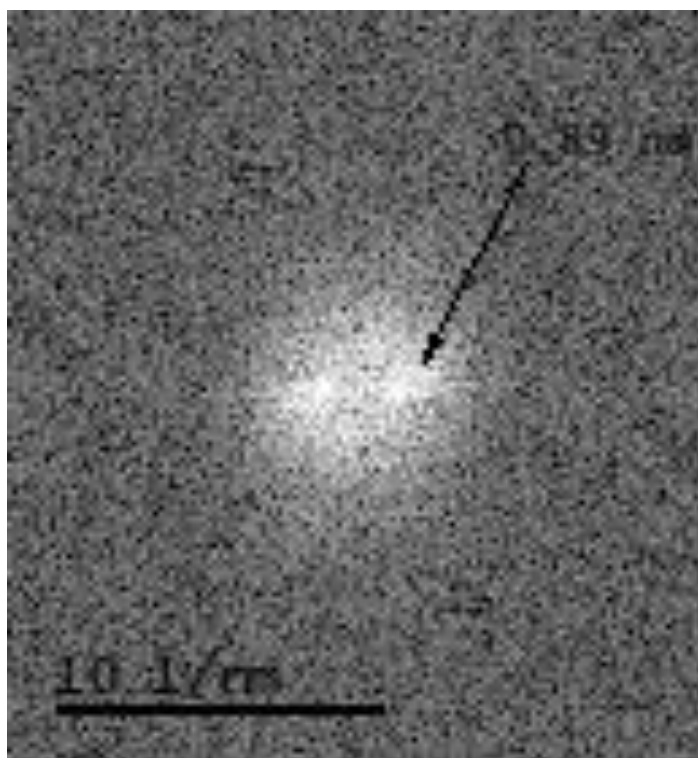


FIGURA A 6 - FFT da região 1 da FIGURA 5.21, indicando a distância interplanar correspondente

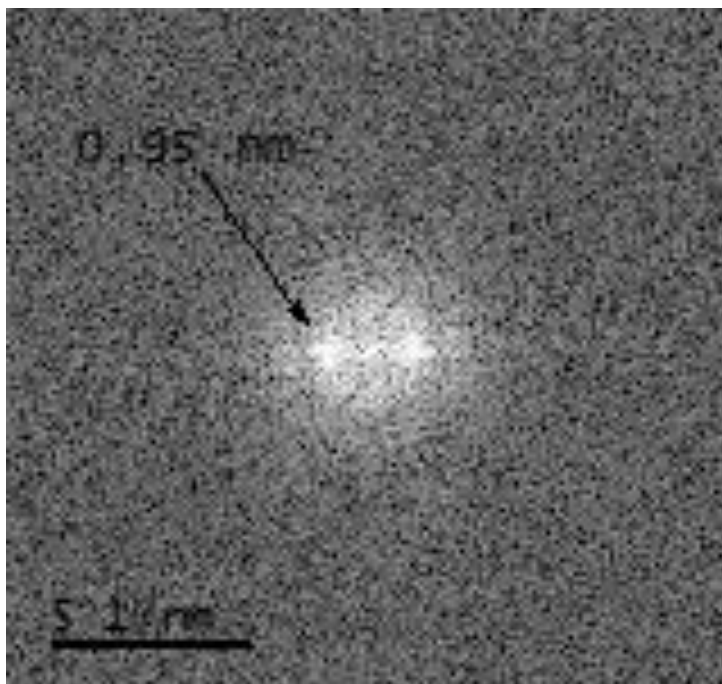


FIGURA A 7 – FFT da região 1 da FIGURA 5.23, indicando a distância interplanar correspondente

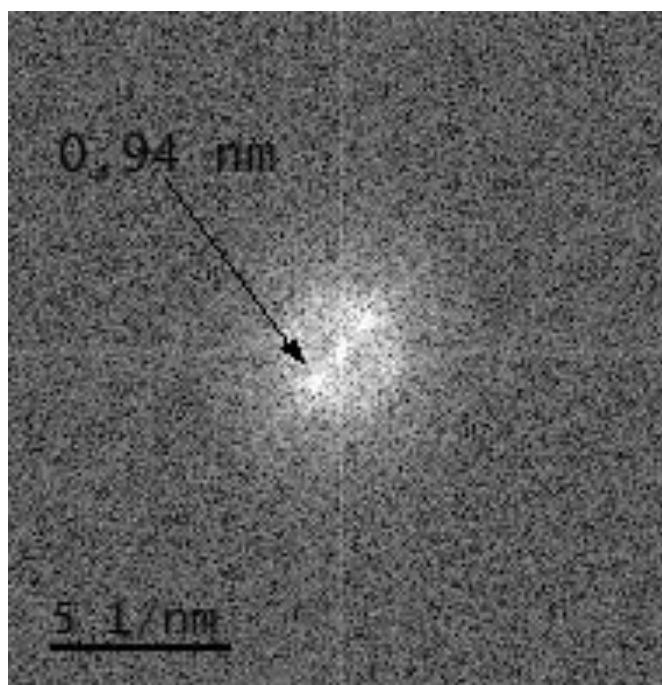


FIGURA A 8 - FFT da região 2 da FIGURA 5.23, indicando a distância interplanar correspondente

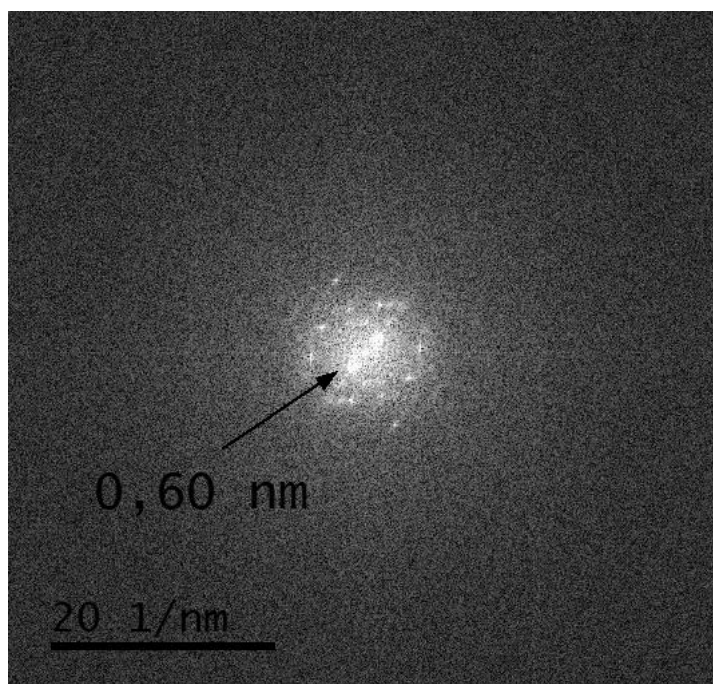


FIGURA A 9 – FFT da região 1 da FIGURA 5.29, indicando a distância interplanar correspondente

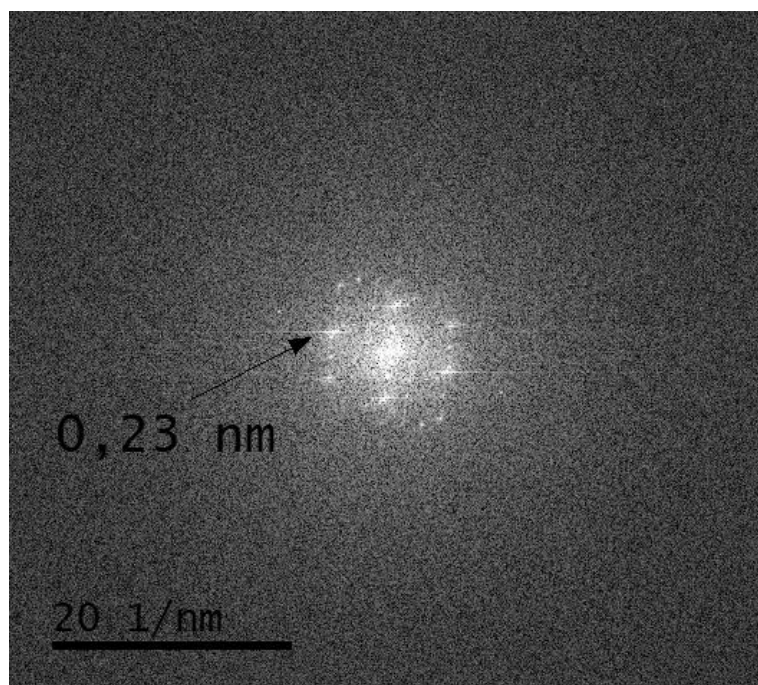


FIGURA A 10 - FFT da região 2 da FIGURA 5.29, indicando a distância interplanar correspondente



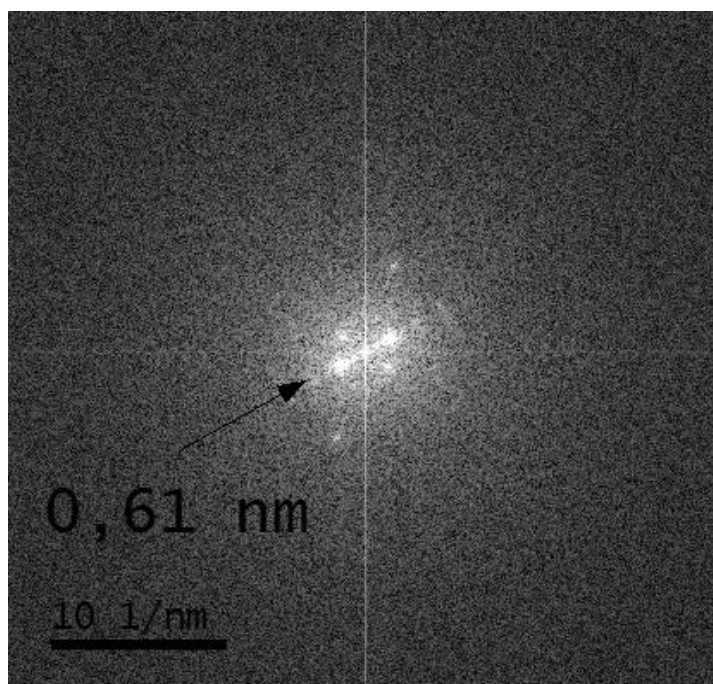


FIGURA A 11 - FFT da região 1 da FIGURA 5.30, indicando a distância interplanar correspondente

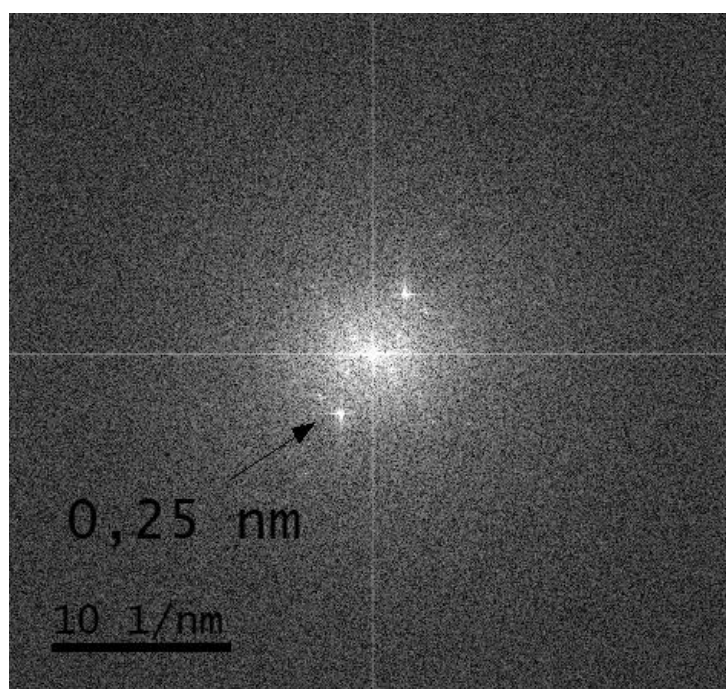


FIGURA A 12 - FFT da região 2 da FIGURA 5.30, indicando a distância interplanar correspondente

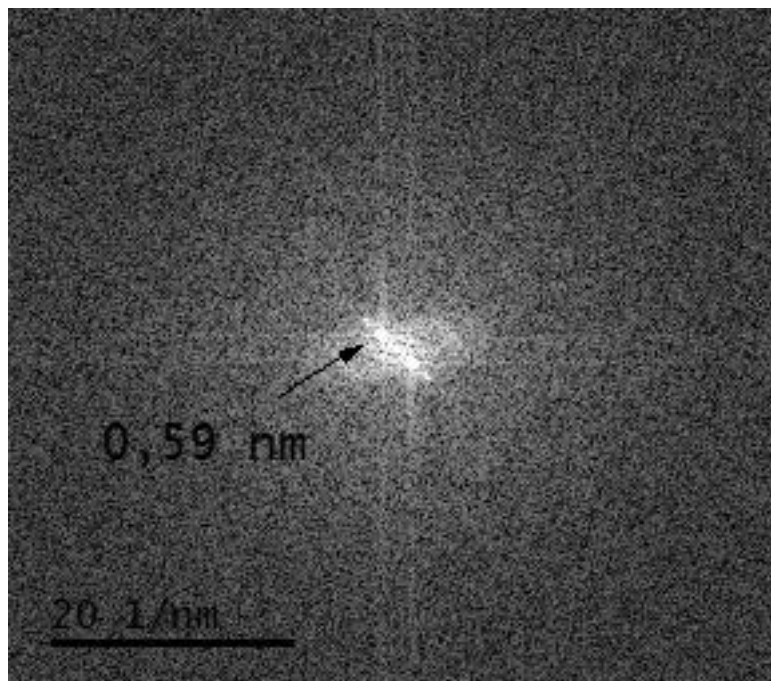


FIGURA A 13 - FFT da região 1 da FIGURA 5.31, indicando a distância interplanar correspondente

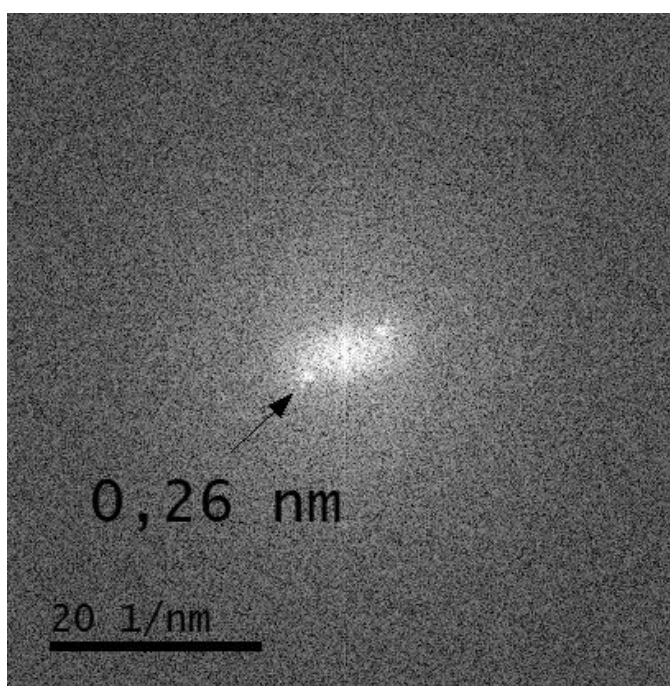


FIGURA A 14 - FFT da região 2 da FIGURA 5.31, indicando a distância interplanar correspondente

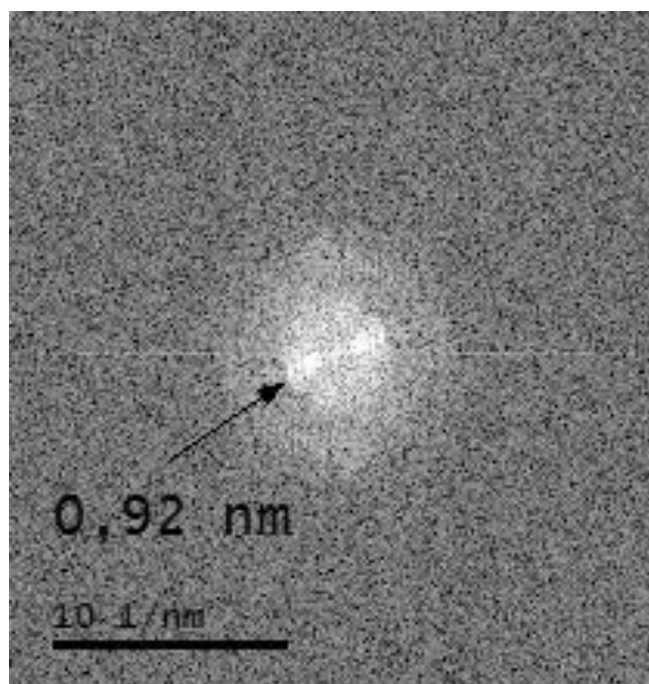


FIGURA A 15 - FFT da região 1 da FIGURA 5.39, indicando a distância interplanar correspondente

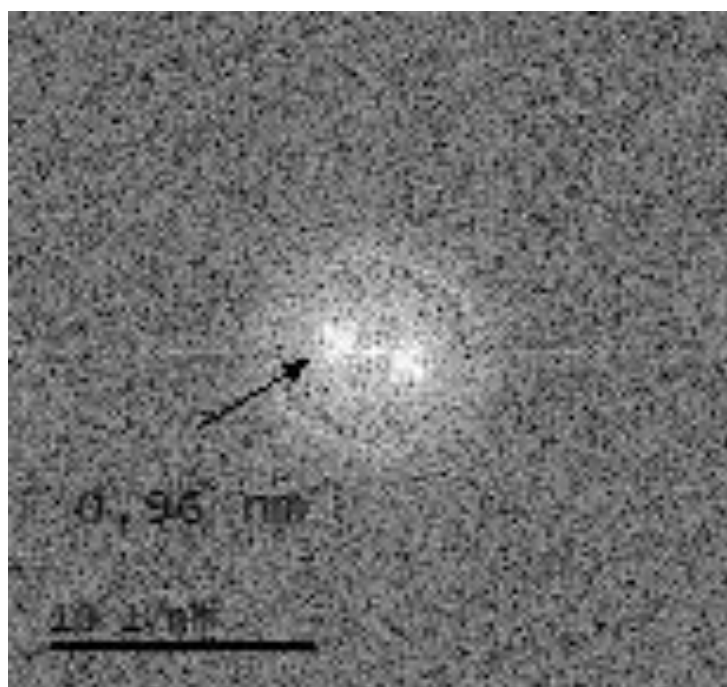


FIGURA A 16 - FFT da região 2 da FIGURA 5.39, indicando a distância interplanar correspondente

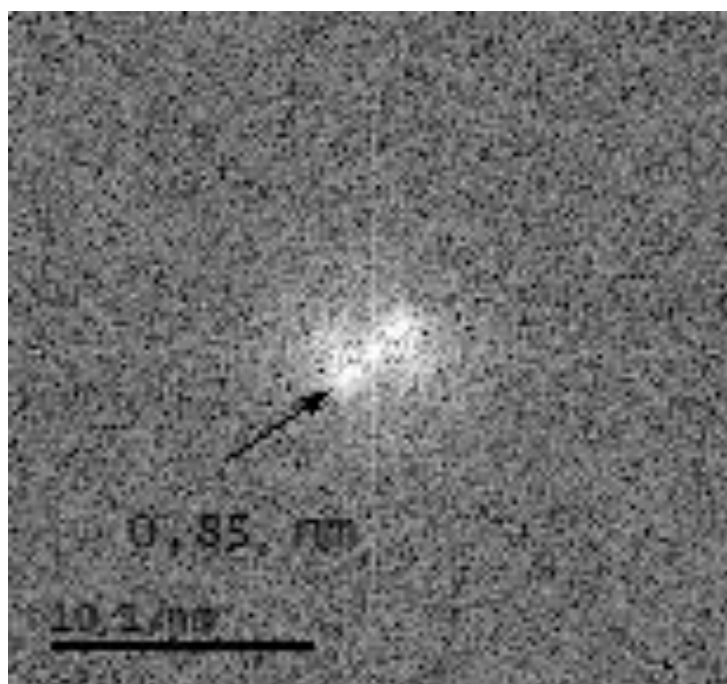


FIGURA A 17 – FFT da região 1 da FIGURA 5.40, indicando a distância interplanar correspondente

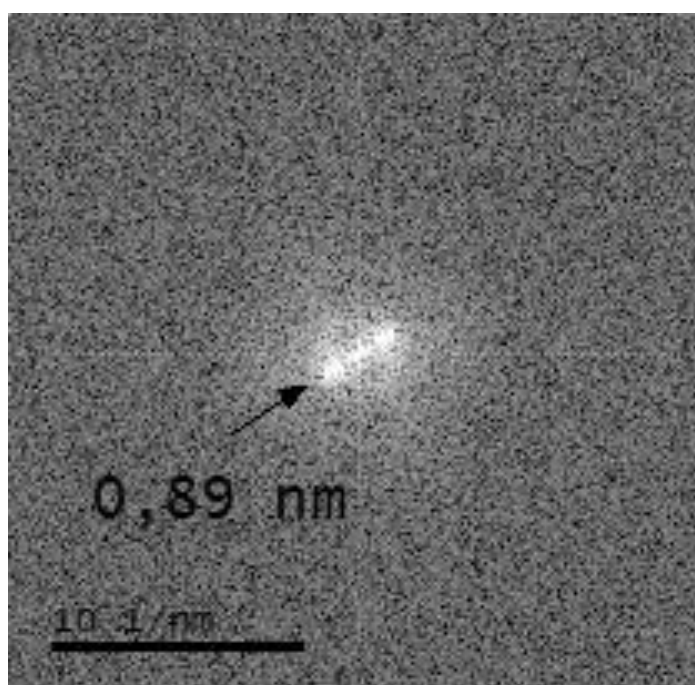


FIGURA A 18 - FFT da região 2 da FIGURA 5.40, indicando a distância interplanar correspondente

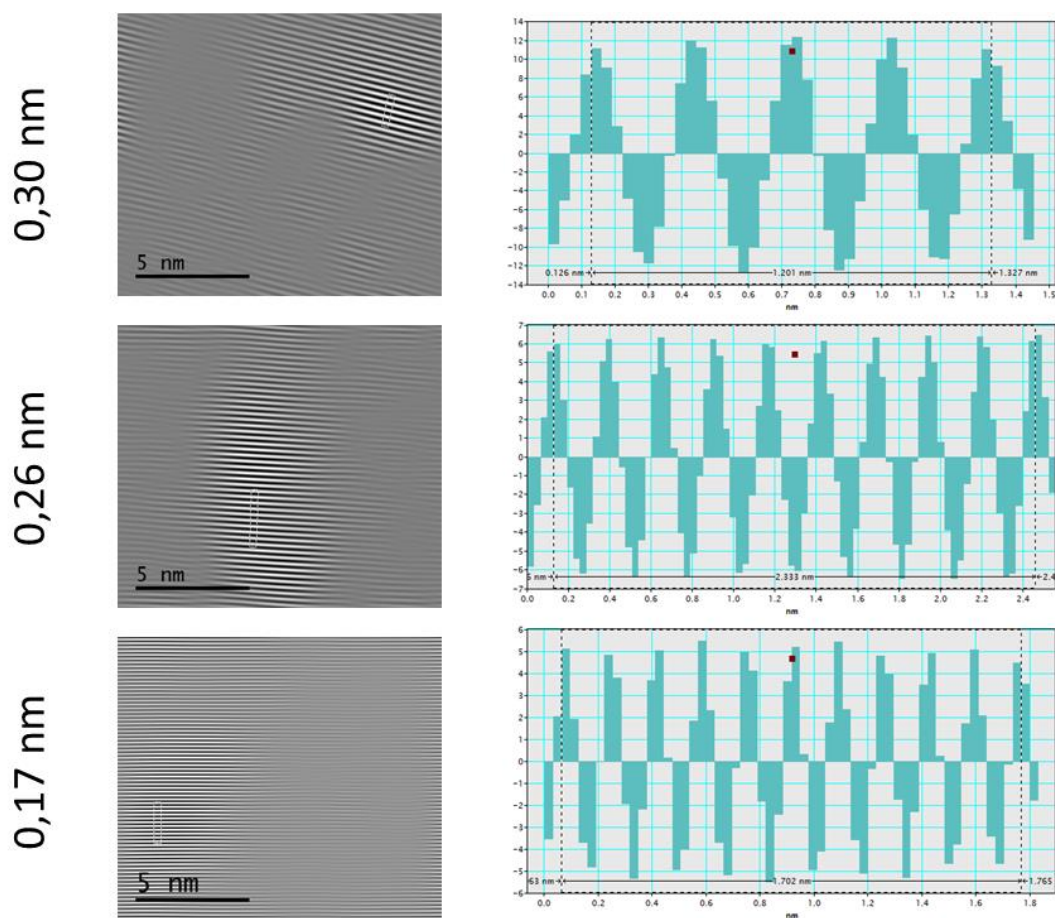


FIGURA A 19 – IFFT e perfil IFFT da região 1 gerados a partir do FFT da inserção da região 1 da FIGURA 5.32 (compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1).

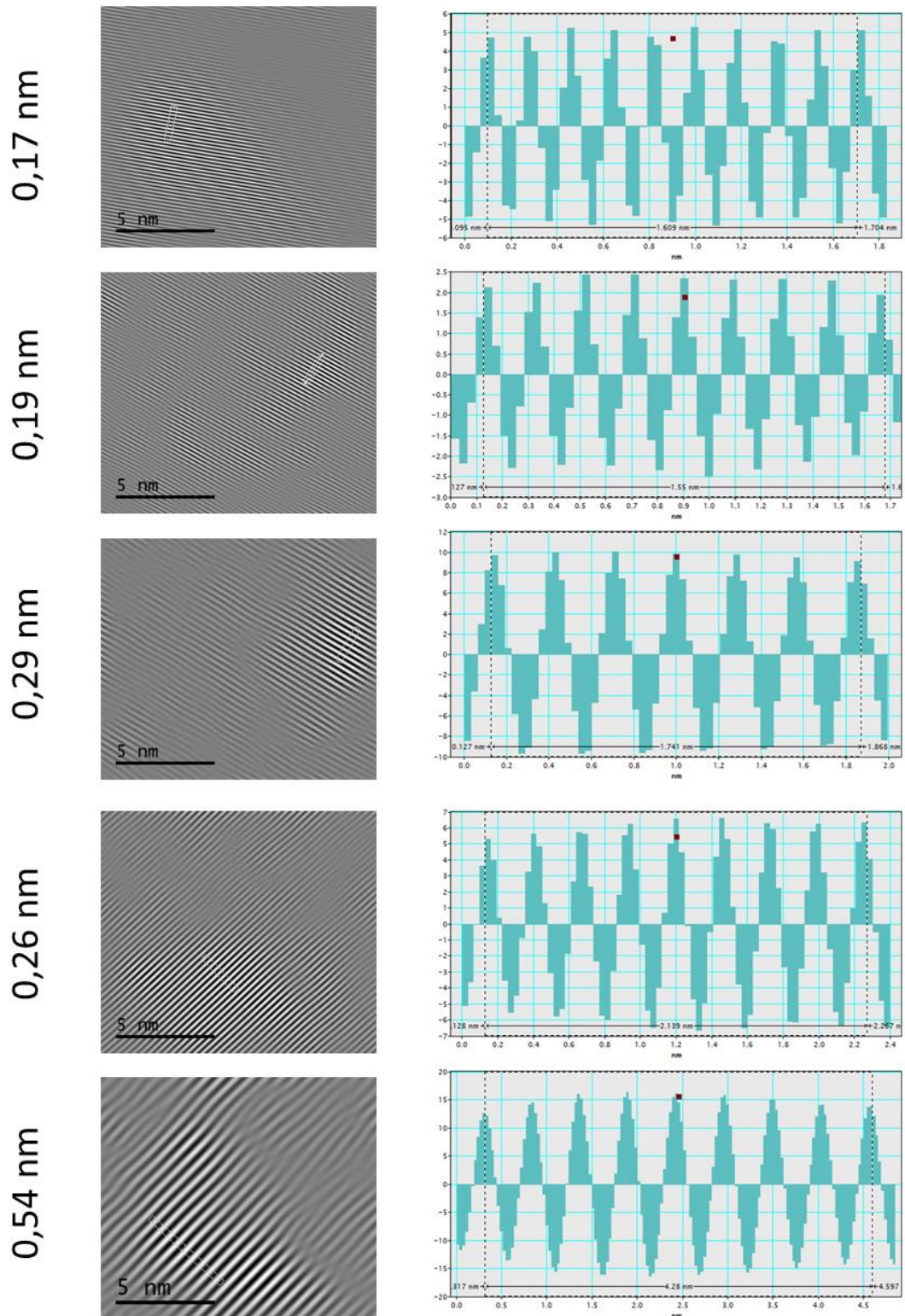


FIGURA A 20 - IFFT e perfil IFFT da região 2 gerados a partir do FFT da inserção da região 2 da FIGURA 5.32 (compósito h-NiS/MoS<sub>2</sub>-TTMA 5:1).