



Avaliação da estabilidade da fase metálica 1T com a formação de compósitos de MoS₂/óxido de grafeno

Nathany L. O. Sousa^{1*}(G), Iury D. Ferreira¹ (PQ), Gabriel H. M. O. Pinto¹ (G), Eduardo N. D. Araújo² (PQ), Felipe S. Medeiros⁶ (PG), Pedro L. Gastelois⁵ (PQ), João P. C. Trigueiro³ (PQ), Rodrigo L. Lavall⁶ (PQ), Garbas A. S. Junior¹ (PQ), Paulo F. R. Ortega^{1*} (PQ)

¹Universidade Federal de Viçosa-UFV, Departamento de Química, Viçosa-MG, Brasil.

²Universidade Federal de Viçosa-UFV, Departamento de Física, Viçosa-MG, Brasil.

³Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Departamento de Química, Belo Horizonte-MG, Brasil.

⁴Universidade Federal de Minas Gerais-UFGM, Departamento de Química, Belo Horizonte-MG, Brasil.

⁵Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

⁶Departamento de Química/ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil

*e-mail: nathany.sousa@ufv.br; paulo.ortega@ufv.br

RESUMO

O dissulfeto de molibdênio (MoS₂) é um dicalcogeneto de metal de transição (TMD) promissor para aplicações eletroquímicas, devido à sua estrutura lamelar 2D e alta área superficial. Apresenta duas fases polimórficas principais: 2H (termodinamicamente estável, com menor espaçamento interlamelar) e 1T (metaestável, com espaçamento expandido). A fase 1T é desejável, mas sua síntese é desafiadora, pois tende a se converter para 2H em altas temperaturas. Neste trabalho, MoS₂ e seu compósito com óxido de grafeno (GO) foram sintetizados por via hidrotérmica em uma única etapa, utilizando glicose como agente expensor, evitando temperaturas elevadas e reagentes tóxicos. As análises de DRX, DSC e Raman confirmaram a presença da fase 1T nos materiais sintetizados com glicose, com expansão interlamelar significativa (1,27 nm) com GO. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi empregada para quantificar a fase 1T na superfície, revelando 56% para o MoS₂ e 68% para o compósito.

Palavras-chave: Dissulfeto de molibdênio, óxido de grafeno, síntese hidrotermal, supercapacitores.

Introdução

O dissulfeto de molibdênio (MoS₂) tem se destacado como um dicalcogeneto de metal de transição (TMD) promissor para aplicações eletroquímicas, devido à sua estrutura lamelar, que proporciona alta área superficial e boa condutividade elétrica, atribuída à presença de múltiplos estados de oxidação do molibdênio [1]. No entanto, suas propriedades eletroquímicas são fortemente influenciadas pelas fases cristalográficas, definidas pela coordenação dos átomos de Mo e S: 2H (prismática trigonal) e 1T (octaédrica), que diferem significativamente em estrutura e atividade eletroquímica [2]. A fase 2H é termodinamicamente estável e apresenta menor espaçamento interlamelar, enquanto a fase 1T, metaestável, possui camadas mais espaçadas e maior condutividade [3]. Contudo, a obtenção da fase 1T é desafiadora, devido à sua tendência de conversão para a fase 2H em condições térmicas elevadas [4]. Neste trabalho, o MoS₂ foi sintetizado na presença e na ausência de glicose, e combinado com óxido de grafeno (GO), por meio de uma adaptação da metodologia proposta por Bai et al. [5]. Embora o mecanismo exato ainda não esteja completamente elucidado, sugere-se que a decomposição da glicose durante a síntese promova a expansão interlamelar do MoS₂ e a formação de carbono amorfo, que se deposita sobre as

camadas do material, contribuindo para a estabilização da fase 1T. Além disso, a presença de GO favorece interações com o carbono amorfo derivado da glicose, conferindo maior estabilidade estrutural ao sistema. O objetivo deste estudo foi investigar o impacto do GO na estrutura, morfologia e composição de fases do MoS₂, em sistemas convencionais e modificados com glicose.

Experimental

Síntese de MoS₂ e MoS₂/C

O dissulfeto de molibdênio foi sintetizado na presença e na ausência de glicose. Para a obtenção do material com glicose (MoS₂/C), inicialmente, 0,2623 g de glicose foram dissolvidos em 12 mL de água deionizada. Em seguida, adicionaram-se 0,2364 g de molibdato de amônio e 0,3928 g de tiouréia, com agitação contínua por 1 h. A solução resultante foi transferida para um reator do tipo autoclave, selado e submetido a tratamento hidrotérmico em mufla a 210 °C por 12 h. Após o resfriamento à temperatura ambiente, o sólido formado foi filtrado, lavado com água deionizada e etanol, e seco em estufa a 50 °C por 12 h. O mesmo procedimento foi seguido para a obtenção do MoS₂ puro, exceto pela omissão da glicose na formulação.

Síntese de MoS₂/C@GO10

O compósito MoS₂/C@GO10 foi obtido a partir da mesma metodologia descrita anteriormente, com a adição prévia de óxido de grafeno. Inicialmente, preparou-se uma dispersão aquosa de GO (10%, m/m; 0,020 g) por sonicação com sonda ultrassônica. Em seguida, 0,2623 g de glicose foram adicionados à dispersão, e a mistura foi submetida a sonicação em banho ultrassônico por 30 minutos. Após essa etapa, seguiram-se os mesmos procedimentos reacionais descritos anteriormente para síntese hidrotérmica. O produto final, contendo MoS₂, carbono amorfo e GO, foi denominado MoS₂/C@GO10.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos são apresentados na Figura 1. No material MoS₂ puro, observa-se um pico em 13,7°, correspondente ao plano (002) da fase 2H de MoS₂, com espaçamento interplanar calculado em 0,64 nm. Para o material sintetizado na presença de glicose (MoS₂/C), o pico (002) da fase 2H não é detectado; em contrapartida, surge um novo pico em ângulos menores (entre 8,25° e 6,95°), atribuído ao plano (002) da fase 1T-MoS₂, indicando um aumento no espaçamento interplanar para aproximadamente 1,13 nm. O compósito MoS₂/C@GO10, apresenta padrão de difração semelhante ao do MoS₂/C, com deslocamento ainda maior do pico (002), resultando em espaçamento interplanar de 1,27 nm. Esses dados sugerem que a glicose atua como agente expensor e que a presença de GO potencializa ainda mais esse efeito estrutural.

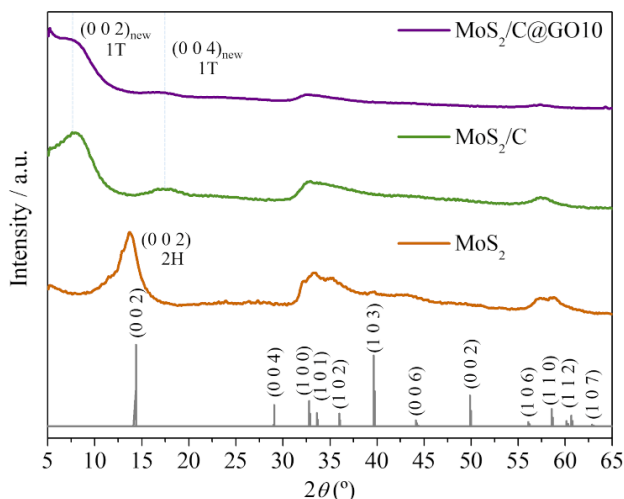


Figura 1: Difratogramas obtidos pelo método do pó para MoS₂, MoS₂/C e MoS₂/C@GO10.

A formação da fase 1T também foi confirmada por espectroscopia Raman (**Figura 2**). Em todos os materiais, são observados os modos vibracionais característicos da fase 1T: J₁, J₂, E_{1g}¹ e J₃. No entanto, na amostra MoS₂ pura, também são detectados picos adicionais referentes aos modos E_{2g}¹ e A_{1g}, típicos da fase 2H. Por outro lado, o modo A_{1g} não é observado nas amostras sintetizadas com glicose (MoS₂/C e MoS₂/C@GO10), reforçando a evidência de que a glicose contribui para a estabilização da fase 1T durante a síntese.

A análise térmica por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) revelou a presença de um pico exotérmico entre 177 – 179 °C, atribuído à transição da fase 1T

(metaestável) para a fase 2H (termodinamicamente estável) [6], confirmando a natureza instável da fase 1T e a importância de estratégias de estabilização.

Complementarmente, a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) foi empregada para quantificar a fração da fase 1T presente na superfície dos materiais. Os resultados revelaram um aumento expressivo da fase 1T na superfície do MoS₂/C (56%) em comparação ao MoS₂ puro (4%). No compósito MoS₂/C@GO10, a concentração superficial da fase 1T foi ainda mais elevada, atingindo 68%. Esses dados indicam que tanto a glicose quanto o GO contribuem de forma sinérgica para a formação e estabilização da fase 1T.

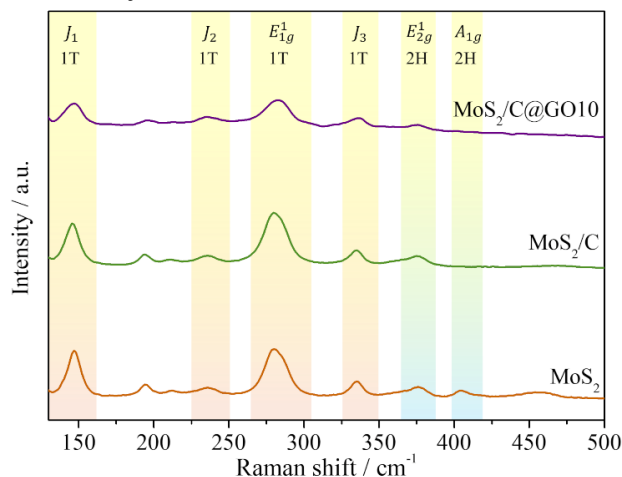


Figura 2: Espectros Raman para MoS₂, MoS₂/C e MoS₂/C@GO10.

Conclusões

A síntese hidrotérmica de MoS₂ com glicose permitiu a formação da fase 1T, com expansão interlamelar e deposição de carbono amorfo. A presença de GO intensificou esse efeito, resultando em maior espaçamento (1,27 nm) e maior fração superficial da fase 1T (68%). As análises estruturais confirmaram que glicose e GO atuam de forma sinérgica na estabilização da fase 1T, contribuindo para a modulação estrutural do MoS₂ por rotas brandas.

Referências

- (1) Tanwar, S. *et al. J. Phys.: Condens. Matter* **2021**, 33, 303002.
- (2) Mohan, M; *et al. J. Energy Storage*, **2023**, 58, 106321.
- (3) Fleischmann, S. *et al. Chemical Reviews*, **2020**, 120, 14, 6738–6782.
- (4) Krishnan, U. *et al. Microst*, **2019**, 128, 274–297.
- (5) Bai, J. *et al. Small*, **2019**, 15, 1805420.
- (6) Li, X. *et al. Mater. Today, Energy*, **2018**, 7, 10-17.

Agradecimentos

FAPEMIG (APQ-01313-24); CNPq (406535/2022-1)